



Peoples and Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research



Ziane Achour University of Djelfa

Faculty of Sciences and Informatics

Department of Physics

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

Serial N°:

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

Thesis

presented by

Houari Bekhouche

in partial fulfillments of the requirements of

Doctorate Degree

In : Materials Physics

Defended on : 13/06/2019 in front of the examiners board :

Pr Lakhdar Gacem	President	University of Djelfa	_____
Pr Ahmed Gueddin	Supervisor	University of Djelfa	_____
Pr Salima Saib	Examiner	University of M'sila	_____
Pr Assia Bouraiou	Examiner	University of Djelfa	_____
Dr Abdelkrim Naas	Examiner	University of Djelfa	_____
Pr Nadir Bouarissa	Invited	University of M'sila	_____

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ✓ *A ma chère défunte mère **Zohra** et mon cher père*
- ✓ *A mes frères surtout Fathi, Khaled et Belgacem*
- ✓ *A mes sœurs surtout Djamilia ,Karima et Nourelhouda*
- ✓ *A mon encadreur qui m' a beaucoup aidé : Pr A.Gueddim*
- ✓ *A mes chers amis surtout Hicham , Zaki et Mekhtita*
- ✓ *A Tous mes enseignants du primaire à l'université*

H. Bekhouche

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Materials Science and Informatics Laboratory (MSIL)* de l'Université Ziane Achour de Djelfa.

Je ne pense pas que quelques mots de remerciement puissent suffire pour exprimer le sentiment de profonde gratitude et de reconnaissance que j'éprouve à mon directeur de thèse Monsieur *GUEDDIM AHMED*, Professeur à l'Université de Djelfa, pour m'avoir aidé, conseillé et soutenu pendant ces années, ainsi que pour son calme et sa gentillesse.

Je tiens à remercier tous mes profs de physique de université Ziane Achour de Djelfa. ainsi que les membres de jury : Pr Nadir Bouarissa , Pr Salima Saib , Pr Assia Bouraiou , Pr Lakhder Gacem et Dr Abdelkarim Naas.

Par ailleurs , je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe «*Materials Informatics*» du *MSIL* pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

H. Bekhouche

Table des matières

Liste des tableaux	i
Liste des figures.....	ii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : DEFINITIONS ET CARACTRISTIQUES DESNANOCRISTAUX	4
1.1. INTRODUCTION :.....	4
1.2. Qu'est ce qu'un nanocrystal et un solide à nanocristaux	5
1.3. Les applications potentielles des nanocristaux.....	6
1.4. Propriétés optoélectroniques et thermiques des nanocristaux	8
1.4.1. Propriétés thermiques	8
1.4.2. Propriétés mécaniques	10
1.4.3. Propriétés magnétiques	11
1.4.4. Propriétés morphologiques et cristallographiques	14
1.4.5. Propriétés électroniques	16
1.4.5.1. Le confinement quantique	16
1.4. 6. Propriétés optiques	18
1.4.6.1. L'optique non linéaire	19
1.4.6.2. L'optique linéaire	19
1.5. Propriétés Optiques des Nanocristaux Colloïdaux	23
1.5.1. Avantages	23
1.5.2. Effet Auger dans un nanocrystal	23
1.5.3. Clignotement	24
1.6. Propriétés 'électriques des QDs.....	25

1.7. Systèmes cœur/coquille	26
1.8. Nanocristaux type I et type II	27
1.9. Méthodes d'élaboration des nanocristaux	28
1.9. 1. Les méthodes physiques	28
1.9.1.1. Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défauts	28
1.9.1.2. Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique	28
1.9.1.3. Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser	29
1.9.1.4. Formation des NCx par la méthode d'évaporation par étincelle électrique	29
1.9.1.5. Formation des NCx par la méthode d'évaporation par rayons lasers	30
1.9.1.6. Obtention des NCx par la méthode d'évaporation par rayons solaires	30
1.9.1.7. Formation des NCx à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique	31
1.9.2.1. Obtention des nanomatériaux par le broyage mécanique	32
1.9.2.2. La formation des nanoparticules par la mécano synthèse	32
1.9.3. Les méthodes de chimiques	32
1.9.3.1. Synthèse par voie aqueuse a température ambiante	32
1.9.3.2. Synthèse par voie non-aqueuse a haute température	33
1.9.3.3. Synthèse en solvant coordonnant	35
1.9.3.4. Synthèse en solvant non-coordonnant	36
1.9.3.5. La méthode sol gel	36
1.10. Conclusion	38
Références	39
CHAPITRE 2 : METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL	42
2.1. Introduction	42
2.2. Concept du pseudopotentiel	42

2.3. Modèles du pseudopotentiel	44
2.3.1. Méthode du pseudopotentiel local	44
2.3.2. Méthode du pseudopotentiel non-local	52
2.3.2.1. Les Modèles du pseudopotentiel non-local	53
2.4. L'ajustement des facteurs de forme	56
2.5. Conclusion	57
Références	58
CHAPITRE 3 : RESULTATS & DISCUSSIONS	60
3.1. Introduction	60
3.2. Propriétés optoélectroniques et phononiques de quantum dot d'InSb	60
3.2.1. Propriétés électroniques	60
3.2.1.1. Gaps d'énergie	60
3.2.1.2. Largeur de la bande de valence	61
3.2.1.3. Masses effectives des porteurs	62
3.2.1.4. Facteur d'ionocité.....	64
3.2.2. Propriétés optiques	65
3.2.2.1. Indice de réfraction	65
3.2.2.2. Constantes diélectrique	66
3.2.2.3. Charge effective transverse	68
3.2.3. Propriétés phononiques.....	69
3.2.3.1. Fréquences phononiques.....	69
3.2.3.2. Splitting LO-TO	70
3.2.3.3. Paramètre de couplage de Fröhlich	71
3.2.3.4. Température de Debye	71

3.3. Propriétés optoélectroniques et phononiques de quantum dot d'InAs	73
3.3.1. Propriétés électroniques	73
3.3.1.1. Gaps d'énergie	73
3.3.1.2. Largeur de la bande de valence	73
3.3.1.3. Masses effectives des porteurs	74
3.3.1.4. Facteur d'ionicité.....	75
3.3.2. Propriétés optiques	76
3.3.2.1. Indice de réfraction	76
3.3.2.2. Constantes diélectriques	77
3.3.2.3. Charge effective transverse	78
3.3.3. Propriétés phononiques.....	78
3.3.3.1. Fréquences phononiques.....	78
3.3.3.2. Splitting LO-TO	79
3.3.3.3. Paramètre de couplage de Fröhlich	80
3.3.3.4. Température de Debye	80
3.4. Conclusion	82
Références	83
CONCLUSION	85

Liste des tableaux

Tableau 2.1. <i>Facteurs de forme du GaAs et ZnSe</i>	50
--	----

Liste des figures

Fig.1.1.	<i>Evolution de la structure électronique d'un atome jusqu'au solide massif en passant par un nanocristal.....</i>	5
Fig.1.2.	<i>Marché mondial des nanotechnologies.2010-2020.....</i>	7
Fig.1.3.	<i>Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif.....</i>	8
Fig.1.4.	<i>Energies de crête de GS PL a mesuré aux divers T les symboles sont données expérimentales et les lignes sont calculées par des lois de Varshni (Ligne Verte continue) et de Bose-Einstein (ligne rouge à tiret).....</i>	9
Fig.1.5.	<i>La dépendance de coefficient de la temperature de la dilatation thermique linéaire pour des CdS en bulk et pour des CdS QDs.....</i>	10
Fig.1.6.	<i>Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des nanocristallites (pour différentes plages de mesure)</i>	11
Fig.1.7.	<i>Fréquence de relaxation du moment magnétique au long de l'axe de facile aimantation.....</i>	11
Fig.1.8.	<i>Effet du champ magnétique (B) sur la rotation courant polarisé de tunnel (I_{SP}) pour $Zn_{1-x}Mn_xSe / ZnS$ DMS CSQD. la region de noyau (ZnSe) est enduite de 5% et de 10% de manganèse . le rayon de noyau est 2,5 nm et épaisseur de la coque 0,2 nm.....</i>	12
Fig.1.9.	<i>Courbe de magnétisation de GQD/CoFe₂O₄ nanocomposite.....</i>	13
Fig.1.10.	<i>Les décalages diamagnétiques avec de divers diamètres de QD a)le calcule théorique .(b)le calcule expérimental</i>	14
Fig.1.11.	<i>Images TEM de super-réseaux binaires auto-assembles pour différents NC_x et la maille élémentaire simulée correspondant a la structure tri-dimensionnelle.....</i>	15
Fig.1.12.	<i>a) Schéma décrivant la discrétisation des niveaux d'énergie pour des tailles réduites de nanocristaux ; b) Graphique montrant l'augmentation du gap électronique en fonction du rayon des NC_x.....</i>	17
Fig.1.13.	<i>Représentation du procédé dégénération multiple d'exciton un exciton qui consiste du trou d'état fondamental d'en d'électron de haute énergie et h_0 se délabre dans un déclarer de bi-exciton qui consiste de deux électrons d'état fondamental e_0 et de trous d'état fondamental h_0.....</i>	18

Fig.1.14.	<i>Spectres d'absorption optique des nanocristaux de CdSe inclus dans la matrices de SiO₂ pour différentes taille.....</i>	19
Fig.1.15.	<i>Schéma résumant les phénomènes optiques dans les NCx.....</i>	21
Fig.1.16.	<i>Leurs impacts sur les spectres d'absorption et de photoluminescence.....</i>	22
Fig.1.17.	<i>Effet de la diminution de la taille sur les propriétés de photoluminescenc pour des NCx d'InP.....</i>	22
Fig.1.18.	<i>Schémas représentant les différences entre un nanocristal de type I et de II.</i>	23
Fig.1.19.	<i>Schéma de l'effet Auger dans un nanocristal . dans la figure (a), l'énergie due à la recombinaison non-radiative d'un exciton est transférée à un autre exciton par effet Auge.....</i>	24
Fig.1.20.	<i>Figure extraite des travaux de Liljeroth qui montre le couplage entre les NCx en mesurant la densité d'état des NCx par STS (Scanning Tunneling Spectroscopy).....</i>	26
Fig.1.21.	<i>Schéma d'écrivant les deux principales configuration de structures de bandes pour un système cœur/coquille avec le niveau le plus bas correspondant a la HOMO et le niveau le plus haut correspondant a la LUMO.....</i>	27
Fig.1.22.	<i>Schéma du principe de dépôt de couches minces de nanoparticules par évaporation thermique.....</i>	28
Fig.1.23.	<i>Schéma des composants de l'appareil utilisé dans la méthode de l'évaporation par étincelle électrique.....</i>	30
Fig.1.24.	<i>Présentation schématique du processus de fabrication des nanomatériaux par évaporation solaires.....</i>	31
Fig.1.25.	<i>Principe de la méthode de dépôt de couches minces cristallisées obtenues par pulvérisation cathodique.....</i>	31
Fig.1.26.	<i>a) Diagramme de La Mer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturation S en fonction du temps avec le passage au dessus de la sursaturation critique Sc ; b) Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance.....</i>	34
Fig.2.1.	<i>Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.....</i>	43
Fig.2.2.	<i>Diagramme bloc de la méthode E. P.M locale.....</i>	51
Fig.2.3.	<i>Les modèles du pseudo-potentiel non local.....</i>	54
Fig.2.4.	<i>L'organigramme de l'ajustement des facteurs de forme.....</i>	56

Fig.3.1.	<i>Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du noncristal d'InSb.....</i>	61
Fig.3.2.	<i>Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille dunanocristal d'InSb.....</i>	62
Fig.3.3.	<i>Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	63
Fig.3.4.	<i>Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	63
Fig.3.5.	<i>Variation de l'ionicité en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	64
Fig.3.6.	<i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	66
Fig.3.7.	<i>Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	67
Fig.3.8.	<i>Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	68
Fig.3.9.	<i>Variation des fréquences phononiques longitudinale et transeversale en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	70
Fig.3.10.	<i>Variation du splitting LO-TO en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	70
Fig.3.11.	<i>Variation du paramètre de couplage de Fröhlich en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	71
Fig.3.12.	<i>Variation de la température de Debye en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.....</i>	72
Fig.3.13.	<i>Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du noncristal d'InAs.....</i>	73
Fig.3.14.	<i>Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	74
Fig.3.15.	<i>Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	75
Fig.3.16.	<i>Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	75
Fig.3.17.	<i>Variation de l'ionicité en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	76

Fig.3.18. <i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	77
Fig.3.19. <i>Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	77
Fig.3.20. <i>Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	78
Fig.3.21. <i>Variation des fréquences phononiques longitudinale et transeversale en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	79
Fig.3.22. <i>Variation du splitting LO-TO en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	79
Fig.3.23. <i>Variation du paramètre de couplage de Fröhlich en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	80
Fig.3.24. <i>Variation de la température de Debye en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.....</i>	81

INTRODUCTION

L'antimoniure d'indium **InSb** et l'arséniure d'indium **InAs** appartiennent à la famille des semiconducteurs III-V[1]. Ils présentent de nombreuses caractéristiques du point de vue thermodynamique, optique et électrique [2]. Leurs applications dans le domaine des hyper fréquences et de l'optoélectronique tels que les émetteurs et détecteurs de lumière couvrant une large gamme spectrale allant du visible au proche ultra-violet.

Les nanocristaux de semiconducteurs [3], suscitent depuis quelques années un intérêt de plus en plus important car sous éclairage ultraviolet, ils réémettent une lumière de fluorescence [4]. dont la couleur dépend de leur taille, une conséquence d'un phénomène appelé *confinement quantique* [5], lié à leur petite taille. Ainsi, les nanocristaux semiconducteurs sont des sources de lumière de longueur d'onde ajustable, à la fois brillantes et photo stables : il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs [6,7].

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la recherche fondamentale sur les nanocristaux de semiconducteurs III-V est d'identifier les paramètres clefs qui gouvernent l'émission de lumière dans les nanostructures utilisées comme couche active des dispositifs électroluminescents [8]. En effet, il est bien connu que le confinement des porteurs de charge dans un nanocristal semiconducteur produit une augmentation de la largeur de la bande interdite et une discrétisation des niveaux électroniques [9]. Ce qui permet d'ajuster les propriétés optiques par le contrôle de la taille des nanocristaux [10].

C'est dans ce cadre passionnant que s'inscrit notre travail. Il s'agit en fait d'examiner la structure électronique et l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques et phononiques [11] ; telles que les différents gaps d'énergie, la largeur de la bande de valence, les masses effectives des électrons et des trous, le gap antisymétrique [12].

L'ionicité, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques statiques et de haute fréquence, la charge effective transverse ainsi que la dispersion des phonons dans des nanocristaux d'InSb et d'InAs supposés sphériques. Nous présentons les variations de chacune de ces grandeurs en fonction de la taille des nanocristaux d'InSb et d'InAs et nous déterminons le seuil radial en deçà duquel les effets du confinement quantique sont appréciables et exploitables.

Cette étude est menée dans le cadre de la méthode empirique du pseudo-potential qui est bien adaptée à l'investigation des propriétés physiques des nanomatériaux. Il est vrai que cette approche ne peut remplacer les méthodes du premier principe, néanmoins elle présente l'avantage de donner des résultats plus précis sans demander des temps de calculs aussi long que ceux nécessités par les méthodes ab-initio [13].

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le chapitre 1 consiste en une synthèse des principales propriétés physiques des nanocristaux (quantum dots). On y verra les répercussions de l'effet de taille sur ces propriétés physiques et particulièrement optiques des nanomatériaux. Le chapitre 2 consistera en une présentation de la méthode du pseudopotential utilisée pour l'investigation des niveaux électroniques et l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques et phononiques de nos nanocristaux d'InSb et d'InAs.

Enfin, dans Le chapitre 3, nous rapportons l'essentiel de nos résultats théoriques commentés et discutés.

Références

- [1] A.h.Souici, Physique des Semi-conducteurs, Université de Béjaia, Algérie , 2014.
- [2] Mouna Zouaoui, Etude des propriétés électroniques des boîtes quantiques InAs/InP par spectroscopie de défauts profonds (DLTS) pour des applications optoélectroniques. Electronique. INSA de Lyon, 2013.
- [3] Rabah Azouani , Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible . Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009.
- [4] Elsa Cassette. Chimie-Physique . Université Pierre et Marie Curie -Paris VI, 2012
- [5] Helena Moreira. Confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux de nanocristaux. Optique physics.. Paris 6, 2009.
- [6] D.Guimard, J.Tatebayashi, M.Nishioka, T.Yang, S.Tsukamoto, Y.Arakawa, institute of industrial science 4-6-1 Komba, Meguro-Ku, Tokyo153-8505.Japan.
- [7] K.Jin Soo, L.Cheul-Ro,U.H.Sung, J.Crystal Growth, vol. 305 n°1, (2007) 78.
- [8] R. Freymann, Y.Balcou, M.-L.Blanchard, H. Corneteau, M.Freymann, B. Hagène, M. Hagène, M. Lepage, J. Meinnel, R. Rohmer . J. Phys.Radium, 1956, 17 (8-9), pp.806-812.
- [9] Ramos Jorge, thèse doctorat, Etudes des propriétés opto- électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si , Lyon Année 2003.
- [10] Eliza-Diana . Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur / quille. Physique . Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.
- [11] Marc Haelterman ,Service d'Optique et d'Acoustique , Faculté des Sciences Appliquées ,Université Libre de Bruxelles février 1998.
- [12] Kara Mohamed Wahiba, Thèse de doctorat, les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, Université de Biskra ,2012.
- [13] M. L. Cohen, T. Bergstresser, Phys. Rev. 141 (1966) 789.

Chapitre 1

DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES DES NANOCRISTAUX

1.1. Introduction

Les recherches s'orientent depuis quelques années vers le « monde du nano » : nanoparticules, nanocapsules, nanotubes, etc. Le champ d'investigation de ce nanomonde se réduit à une toute petite partie de l'échelle spatiale : il s'étend de 1 à 100 nanomètres. Les nanosciences et nanotechnologies qui recouvrent de nombreuses disciplines que sont la physique, l'informatique, la chimie, la médecine ou l'écologie, explorent la matière à l'échelle nanométrique et sont sources de découvertes inédites. A très petite échelle, des propriétés physiques apparaissent, d'autres disparaissent. Certaines sont améliorées ou perturbées: la légèreté, la résistance, la conductivité, la thermie, l'adhérence, le magnétisme ou même encore l'esthétisme ! Impossible alors de s'appuyer sur les lois classiques de la physique pour observer, comprendre et fabriquer des nanoobjets.

Les nanosciences concernent plus précisément l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, manipuler, fabriquer, mesurer, les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, à l'instar des nanomatériaux ou des nanocomposants. Quelques dates marquant ce tournant spectaculaire de la physique des matériaux suivent :

1959 : Richard Feynman, physicien américain, est le premier à faire référence aux nanotechnologies lors d'une conférence [1].

Il y prononce sa célèbre phrase (*il y a beaucoup d'espace en bas !*) et avance l'idée que l'homme sera bientôt capable de transformer la matière au niveau atomique.

1970 : Les travaux du français Jean - Marie Lehn (*Prix Nobel 1987 de Chimie*) permettent de définir un nouveau domaine de la chimie, la «chimie supramoléculaire». Il construit des édifices de taille nanométrique en utilisant des espèces chimiques qui s'auto-assemblent pour donner des édifices plus complexes. C'est le principe du *Bottom-Up*.

1974 : Le professeur Japonais Norio Taniguchi introduit le terme «nanotechnologie» pour faire référence à une technologie qui aurait pour but de concevoir, fabriquer et utiliser des structures d'une dimension de l'ordre du nanomètre.

1.2. Qu'est ce qu'un nanocrystal et un solide à nanocristaux

Les travaux expérimentaux et théoriques de Ekimov, Henglein, Efros et Brusau sont commencés au début des années 80. Une dizaine d'années plus tard, les travaux de synthèse organométallique de Murray ont permis d'obtenir des nanocristaux de CdSe avec une faible dispersion. En fait, un nanocrystal est un matériau cristallin dont les dimensions caractéristiques sont nanométriques (1 à 100 nm) [2], dans les trois directions de l'espace.

On parle plus génériquement de boîte quantique auquel cas le matériau peut être amorphe ou encore métallique. La forme de ces matériaux leur confère des propriétés physiques et chimiques spécifiques.

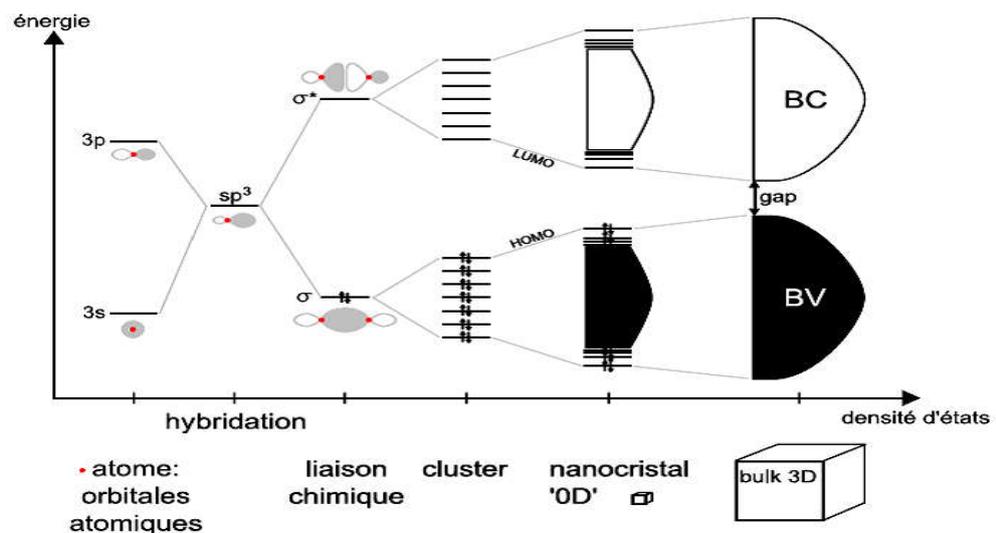


Fig.1.1. Evolution de la structure électronique d'un atome jusqu'au solide massif en passant par un nanocrystal.

Les nanocristaux ont des propriétés intermédiaires entre celles d'une molécule et celles d'un solide (Voir la Figure 1.1) . On les appelle aussi parfois atomes artificiels [2]. On peut les empiler comme les atomes d'un réseau cristallin pour obtenir ce qu'on peut appeler des solides artificiels. Les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux sont des nanoparticules semiconductrices d'une taille inférieure à 10 nm. Elles sont composées d'un cœur inorganique de quelques centaines ou milliers d'atomes entourés par une fine couche de molécules organiques appelés surfactants. La réduction de taille, en plus d'augmenter considérablement le rapport surface/volume, permet aux niveaux électroniques de ces semiconducteurs d'être discrétisés, induisant un confinement quantique exploitable pour des propriétés optoélectroniques.

1.3. Les applications potentielles des nanocristaux

Les nanocristaux ont des propriétés physico-chimiques qui vont changer en fonction du ou des matériaux employés, de leur taille et de leur forme. Le nanocristal constitue une brique élémentaire ou, comme nous l'avons déjà dit, un atome artificiel qui permet de construire des molécules ou des solides artificiels aux propriétés choisies. Les applications potentielles des nanocristaux sont nombreuses et le secteur est en pleine croissance [2]. On en cite :

- Les cellules photovoltaïques : pour profiter des propriétés optiques des nanocristaux tout en maintenant des coûts de fabrication faibles équivalents à ceux des cellules organiques.
- Les transistors à effet de champ (Field Effect Transistors, FET) : pour l'électronique imprimée à bas coût sur substrat flexible ou les transistors à un électron (Single Electron Transistor, SET).
- Les mémoires non volatiles : pour augmenter la densité d'intégration des points mémoires et leur endurance ou pour l'électronique imprimée.
- Les matériaux thermoélectriques : pour la réfrigération et la récupération d'énergie car la densité d'états électroniques discrète des nanocristaux peut offrir de meilleures performances que les matériaux massifs.

- Les diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes, LED) pour l'éclairage et les écrans avec un meilleur contrôle du spectre d'émission, une lumière plus chaleureuse pour l'éclairage, ou des couleurs plus vives pour les écrans.
- Les photo-détecteurs : notamment dans l'infrarouge pour le secteur des télécommunications, de l'imagerie médicale, de la vision de nuit, de la spectroscopie afin d'améliorer le rapport efficacité/coût.
- Les lasers : pour la nature discrète des états électroniques qui rend les raies d'émission plus fines.
- Les marqueurs pour l'imagerie médicale : en particulier pour remplacer les marqueurs moléculaires actuels faiblement luminescents et peu stables et pour aller vers l'infrarouge où le sang est transparent.
- Les calculateurs quantiques.

La Figure 1.2 montre l'intérêt et la croissance rapide des nanotechnologies.

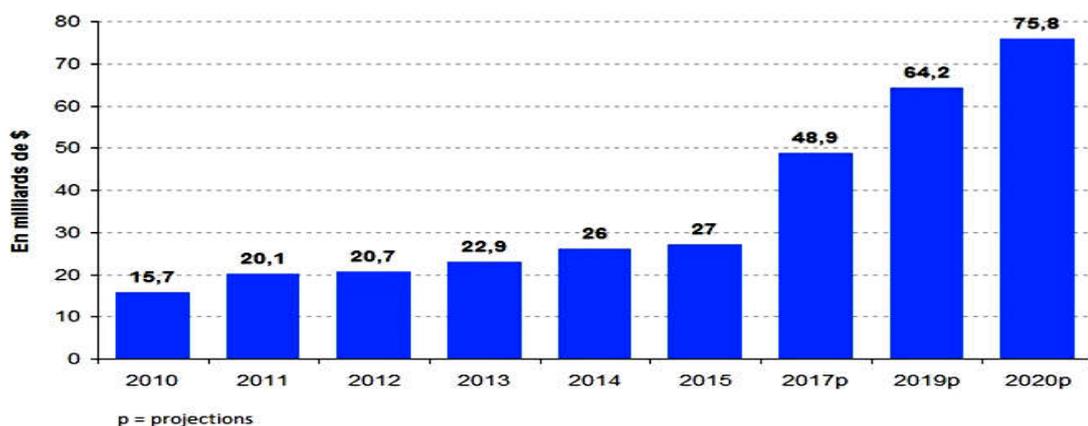


Fig.1.2. Marché mondial des nanotechnologies entre 2010 et 2020.

1.4. Propriétés optoélectroniques et thermiques des nanocristaux

1.4.1. Propriétés thermiques

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. Dans le cas du CdS dont la température de fusion est d'environ 1600°C, la température de fusion des nanocristaux du même matériau varient entre 1400 et 400 °C lorsque la taille des cristallites de CdS décroît de 5 à 1 nm comme le montre dans la Figure 1.3 .

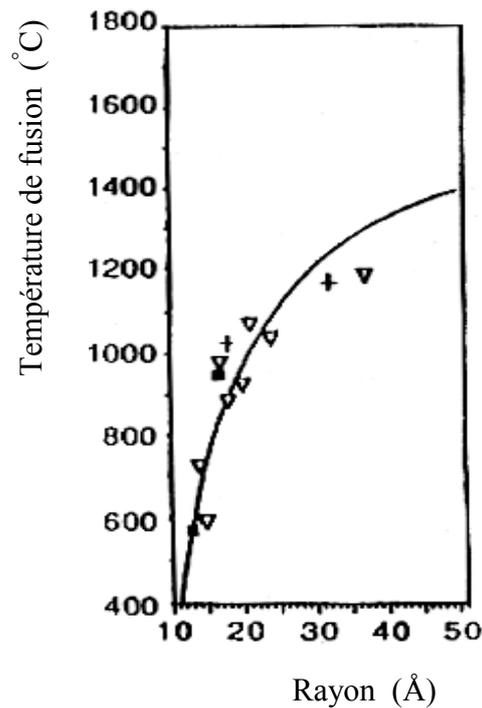


Fig. 1.3. Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [3].

Notons d'autre part, que pour des quantum dots d'InAlAs / GaAlAs obtenus par le mode de croissance de Stranski Krastanov, le mode de croissance à barrières potentielles avec des tailles finies, l'énergie d'émission de GS de la structure des QD en fonction de la température est représentée dans la Figure 1.4. A. Ben Daly, F. Bernardot ainsi que d'autres chercheurs ont observé pour les semiconducteurs, un déplacement monotone vers le rouge de la position de la photoluminescence (PL). La dépendance en température peut être bien reproduite par le modèle empirique de Varshni (Eq.1.1) et l'équation de Bose - Einstein (1.2) suivantes : [4]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.1)$$

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\lambda}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.2)$$

Où $E_g(0)$ est le gap d'énergie à 0K, α est le coefficient de dilatation thermique (eV/K), β est proche de la température de Debye, λ est la constante de la force électron-phonon d'accouplement et $\hbar\omega_{ph}$ se rapporte à l'énergie du phonon.

Les valeurs utilisées pour créer la courbe de Figure 1.4 sont : $\alpha = 1 \pm 0.1$ meV/K, $\beta = 46 \pm 15$ K, $\lambda = 51 \pm 9$ meV et $\hbar\omega_{ph} = 4.7 \pm 0.7$ meV.

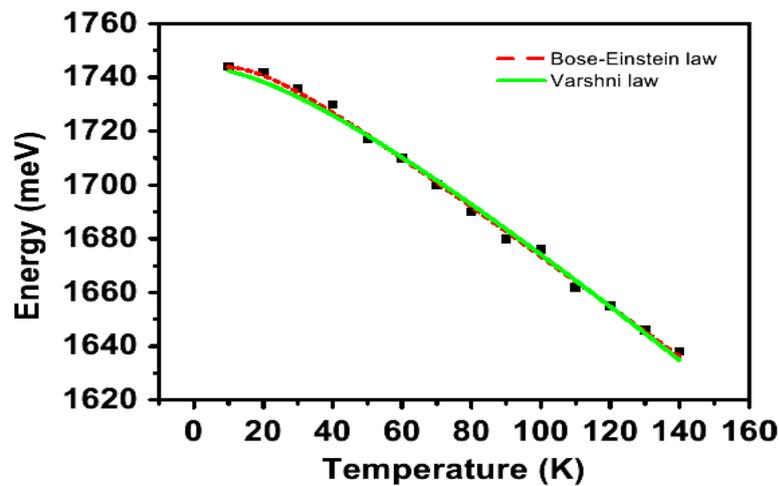


Fig .1.4. Energies de crête de GS PL a mesuré aux divers T les symboles sont données expérimentale et les lignes sont calculées par des lois de Varshni (Ligne Verte continue) et de Bose-Einstein(ligne rouge à tiret) .

La caractérisation thermique des structures CdS a été l'objectif principal d'étude de Freitas, Dantas et d'autres chercheurs qui ont évalué la dépendance en température des coefficients de dilatation thermique du CdS massif, α_B et des quantum dots de CdS, α_D sur la Figure 1.5 est présentée l'évolution de ces coefficients de dilatation thermique lorsque la température augmente de 20 à 300 K [5].

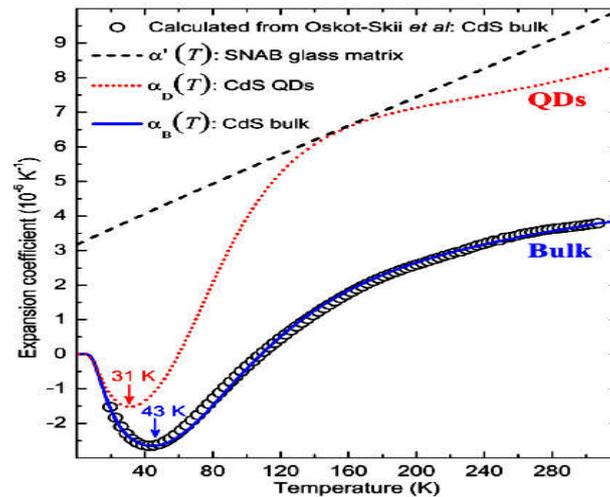


Fig.1.5. La dépendance du coefficient de dilatation thermique linéaire pour le CdS massif et pour des QDs de CdS de rayon moyen $R = 2\text{nm}$ [5].

1.4.2. Propriétés mécaniques

Pour mieux apprécier les variations des propriétés mécaniques des nanomatériaux, il faut comprendre le comportement de plusieurs de leurs défauts ; car ce sont eux qui déterminent le comportement mécanique des nanomatériaux.

Dans les matières nanométriques, les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces. Par exemple les métaux nanophasés présentent une dureté qui augmente lorsque la taille des grains diminue la dureté du cuivre nanophasé dont les grains sont de très faible taille (70 nm) est 5 fois supérieure à celle des échantillons à grains plus grossiers (50 μm) comme l'illustre la Figure 1.6. La limite élastique du palladium nanophasé (taille des grains $\approx 70\text{nm}$) est égale à 5 fois celle du même métal massif (100 μm). Pour les céramiques ZnO et TiO₂, la ductilité augmente avec la diminution de la taille des grains[6].

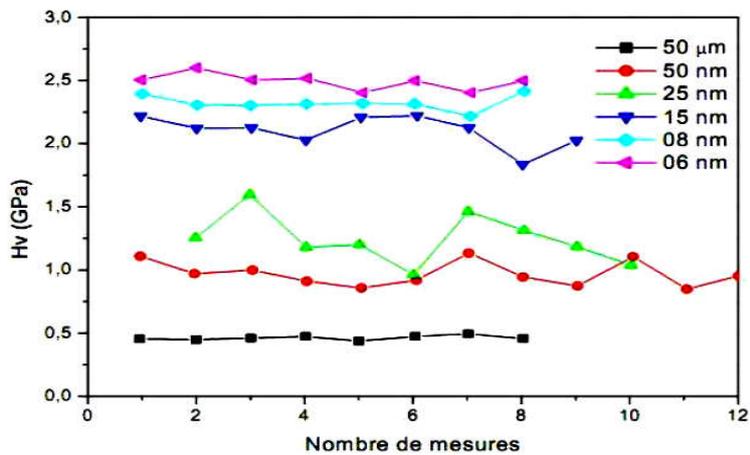


Fig. 1.6. Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des nanocristallites pour différentes plages de mesure [7].

1.4. 3. Propriétés magnétiques:

A l'échelle nanométrique, l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline étant proportionnelle au volume peut ne plus être largement prépondérante devant l'énergie thermique kT ; la fréquence f de relaxation du moment magnétique le long de son axe de facile aimantation peut alors devenir très élevée, ce qui entraîne une perte d'information magnétique (Voir la Figure 1.7) .

$$f = A \exp(-KV/kT)$$



Fig.1.7.Fréquence de relaxation du moment magnétique au long de l'axe de facile aimantation [7].

Une magnétorésistance importante a été observée dans des multicouches de Fe de 10 nm de diamètre environ, séparées par des couches non-magnétiques de Cr. Cette propriété est très sensible à la nature du couplage magnétique et à l'interface Fe-Cr. Il est donc préférable de chercher à obtenir des systèmes de petites dimensions donc de petites particules dispersées dans des matrices non-magnétiques.

S. Chattopadhyay, P. Sen et d'autres ont étudié la dépendance de la polarisation de la rotation à l'égard de la grandeur et de la direction du champ magnétique appliqué au $V_b = 31$ mV est montrée dans Figure 1.8. pour 5% et 10% enduit par Mn de ZnSe/ZnS DMS-CSQD [8].

La Figure manifeste-t-il que la polarisation de spin max ($\approx 99\%$) se produit appliqué dans la gamme de champ magnétique $B = -2,4$ T à $B = -4,3$ T pour Mn 10 % en duite disque la gamme est entre 3,5 T et 5,4 T pour Mn dopage de 5%. Afin d'expliquer ce comportement, ils ont tracé la taille de barrière potentielle de variation au dopage de manganèse de l'interface pour 10% de noyau – coquille dans l'ensemble de la Figure 1.8.

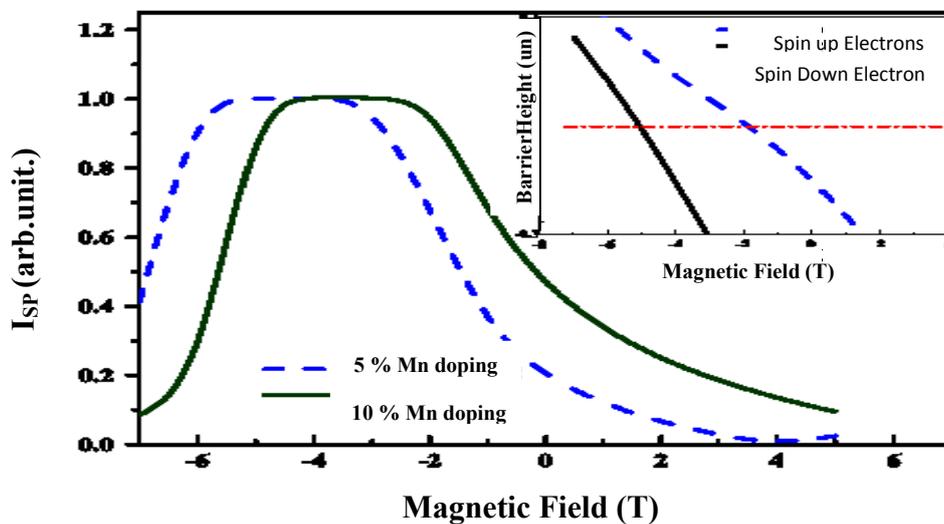


Fig.1.8. Effet du champ magnétique B sur la rotation courant polarisé de tunnel de (I_{SP}) pour $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnS$ DMSCSQD. la région de noyau (ZnSe) est enduite de 5% et de 10% de manganèse. le rayon de noyau est 2,5 nm et épaisseur de la coque 0,2 nm. l'appliqué la tension de polarisation externe est fixe à 31 Mv [8].

S.R. Chandran, M.S. Kumar et d'autres ont étudié les propriétés magnétiques de GQD /CoFe₂O₄ par VSM à la température ambiante de -20.000 Oe à 20.000 Oe .(Voir la Figure 1.9), la courbe de champ - magnétique montre la magnétisation (Mr) qui reste négligeable et le coercivité (Hc) représente le comportement super paramagnétique à la température ambiante. La magnétisation de saturation du GQD/CoFe₂O₄ nanocomposite est 24 emu/g. La magnétisation de saturation du CoFe₂O₄ pur est inférieure de (94 emu/g). Cela peut être attribué à la présence de GQDs et aux défauts extérieurs de CoFe₂O₄ cristallites [9]. Ces résultats montrent que le GQD/CoFe₂O₄ nanocomposite est super paramagnétique et il est utile pour la représentation de la résonance magnétique.

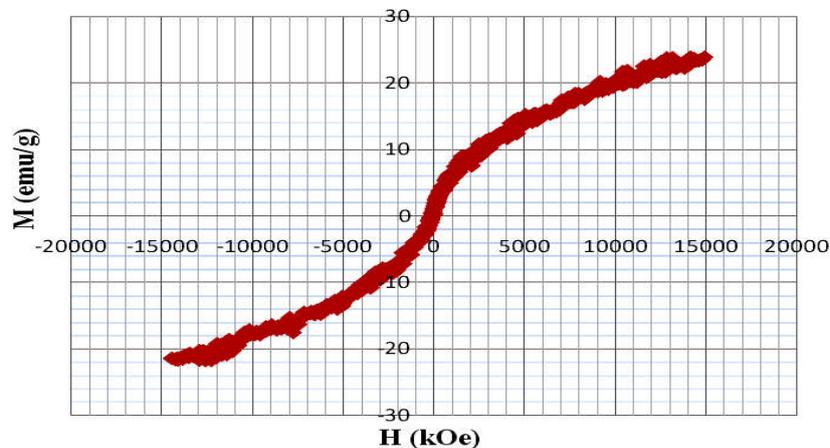


Fig. 1.9. Courbe de la magnétisation de GQD/CoFe₂O₄ nanocomposite [9].

J. Tang et L. Xuont montrent l'effet du champ magnétique sur les propriétés optiques des QDs. La Magnéto-PL est un outil puissant pour caractériser les paramètres électroniques et structuraux de la force de quantification des QDs . Ils ont appliqué un champ magnétique long sur des porteurs de charges dans le QDs . la charge transportatrice dans le QDs qui peut être reflété par le décalage diamagnétique et l'effet de Zeeman .(Voir la Figure 1.10).

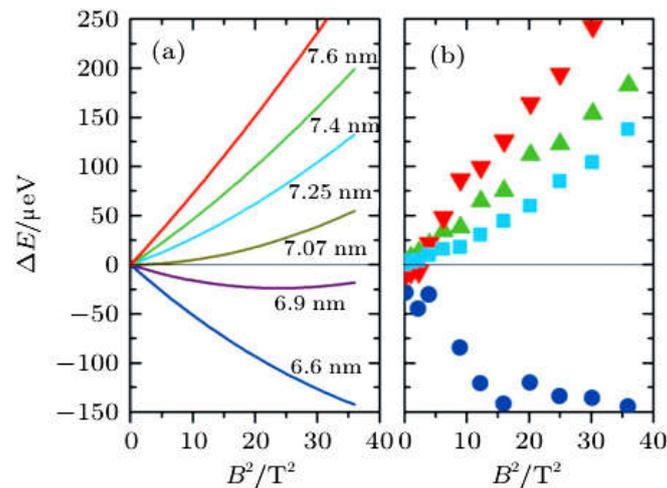


Fig. 1.10. Les décalages diamagnétiques avec de divers diamètres de QDs
 a) le calcul théorique . (b) le calcul expérimental [10].

1.4.4. Propriétés morphologiques et cristallographiques

Les nanocristaux apparaissent au début de leur formation sphériques par les effets du confinement, ils ont tendance à présenter un aspect à facettes ou avoir une forme ellipsoïdale et ce après avoir atteint un rayon critique.

L'étude des propriétés structurales et morphologiques nécessite des techniques de caractérisation appropriées à la taille nanométrique. La mesure de la dimension des cristallites s'effectue par plusieurs procédés tels que la diffusion aux petits angles des rayons X [11] , la diffusion Raman à basse fréquence et la microscopie électronique à transmission haute résolution qui peuvent fournir des informations sur la structure, les défauts du réseau, la distribution des tailles et les dimensions des nanocristaux.

La diffraction X est aussi une technique puissante qui renseigne sur les propriétés structurales des nanocristaux . Scherrer a formulé une équation qui permet de calculer le rayon R d'une cristallite à partir d'un spectre de diffraction X et ce dans le cas de l'approximation de la forme sphérique [12] :

$$R = \frac{K\lambda}{\delta \cos 2\theta} \quad (1.3)$$

avec :

λ : la longueur d'onde de la radiation X incidente.

2θ : l'angle de Bragg.

δ : la largeur du pic intrinsèque de la cristallite à mi-hauteur

K est une constante calculée et démontrée par Bragg et elle vaut $K=0.9$ [13].

Les nanocristaux peuvent cristalliser dans différentes structures, majoritairement la structure cubique, wurtzite ou zinc blende. Il est également possible d'observer le type rocksalt (type NaCl) mais cette structure semble n'être observée que sur des systèmes IV-VI. Même si la stabilité de ces structures est de type thermodynamique, la nature des ligands investis dans la synthèse influe largement sur la structure cristalline finale [14,15]. Un traitement thermique après la synthèse peut également être à l'origine d'un changement de phase favorisant un arrangement différent des atomes.

Expérimentalement, les super-réseaux sont analysés par deux principales techniques : la microscopie électronique en transmission (TEM) et la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet de mesurer des couches très fines (de l'ordre du nanomètre). La première permet de visualiser les réseaux alors que la seconde permet de déterminer l'arrangement cristallographique de ces solides artificiels (comme le type AIB_2 , $NaZn_{13}$ ou $MgZn_2$). Quelques exemples de super-réseaux binaires composés majoritairement de NC_x de PbSe et de Pd sont exposés dans la Figure 1.11.

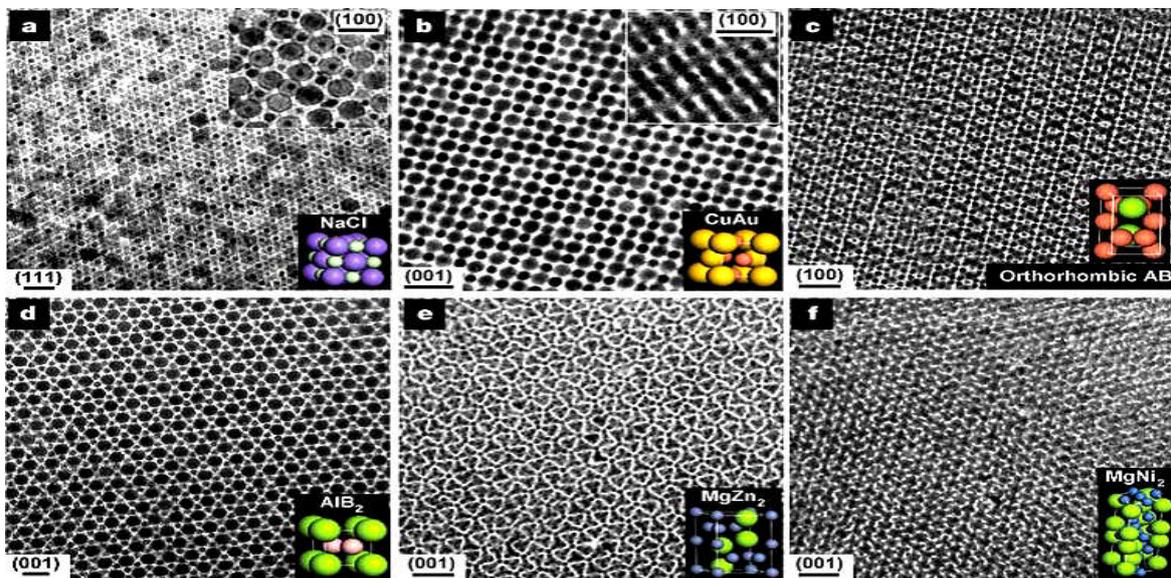


Fig. 1.11. Images TEM de super-réseaux binaires auto-assemblés pour différents NC_x et la maille élémentaire simulée correspondant à la structure tridimensionnelle. Les super-réseaux sont assemblés avec des NC_x de

a) $-Fe_2O_3$ de 13,4 nm et Au de 5,0 nm; b) PbSe de 7,6 nm et Au de 5,0 nm ; c) PbSe de 6,2 nm et Pd de 3,0 nm ; d) PbS de 6,7 nm et Pd de 3,0 nm; e) PbSe de 6,2 nm et Pd de 3,0 nm; f) PbSe de 5,8 nm et Pd de 3,0 nm [17].

1.4.5. Propriétés électroniques

On change fortement les propriétés électroniques d'un matériau en comprimant le nuage des électrons et des trous par la réduction d'une ou de plusieurs de ses dimensions à l'échelle nanométrique. En renforçant par confinement l'énergie de liaison et la force d'oscillateur de résonance de type exciton, on renforce les propriétés optiques non linéaires du matériau.

1.4.5. 1. Le confinement quantique

De par leur taille, les nanocristaux se situent comme un intermédiaire entre la molécule et le massif. Pour les nanocristaux, on se rapproche d'un système moléculaire donc la bande de valence sera appelée la HOMO (High est Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction sera appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le nombre d'atomes contenus dans un nanocristal est fini ce qui induit une discrétisation des niveaux d'énergies. Cet effet de discrétisation et d'élargissement des niveaux d'énergie a été mis en évidence dans les travaux de Brus où il définit les bases du calcul pour le confinement quantique. Ces systèmes de nanocristaux constituent en fait des puits de potentiel en trois dimensions dans lesquels les charges sont confinées [16].

Ces formules décrivent l'évolution du gap électronique en fonction de la taille des nanocristaux ainsi que le calcul du rayon de Bohr, rayon limite en-dessous duquel les particules sont confinées. en première approximation et pour des particules sphériques, cela donne :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \right) \quad (1.4)$$

Dans cette équation, E_g est le gap électronique du nanocristal rayon r et E_g^{massif} est le gap du matériau massif. Le deuxième terme correspond au confinement quantique d'un puits de potentiel sphérique ou m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou. Les autres paramètres sont la masse de l'électron ($m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg) et la constante de Planck réduite ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ J.s). Le troisième terme, dit d'attraction coulombienne, comporte la permittivité diélectrique relative du matériau (ϵ_r) ainsi que celle du vide ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m). On peut ensuite exprimer le rayon de Bohr par la formule suivante :

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*m_e} + \frac{1}{m_h^*m_e} \right) \quad (1.5)$$

Il est donc possible, à condition d'avoir les paramètres m_e^* , m_h^* et ϵ_r du matériau, de calculer la valeur du gap en fonction de la taille des nanocristaux, si ceux-ci sont sphériques.

La Figure 1.12 de Reiss et Chandezon montre une étude sur le gap électronique en fonction du rayon des NC_x.

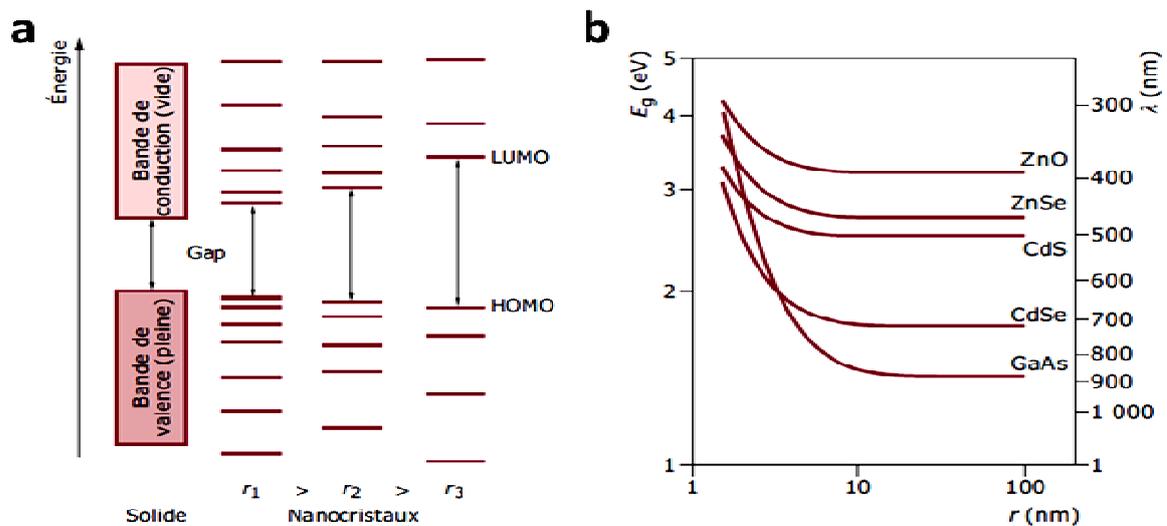


Fig. 1.12. a) Schéma décrivant la discrétisation des niveaux d'énergie pour des tailles réduites de nanocristaux ; b) Graphique montrant l'augmentation du gap électronique en fonction du rayon des NC_x. Ces courbes sont basées sur le calcul à partir de la formule de Brus et la figure est issue des travaux de Reiss et Chandezon [17].

Jacek M Miloszewski, Thomas Walsh et Stanko Tomić ont présenté une étude théorique sur les excitons dans les quantum dots de type II CdSe / CdTe dans une pile solaire standard. Toute les énergies d'un photon absorbé au-dessus de bande gap effective du matériel est absorbé comme chaleur de essentiellement gaspillé. dans QDs colloïdal (par exemple fait de CdSe, CdTe), cette énergie excédentaire de photon peut être due utilisé à un processus connu sous le nom de multiple génération d'exciton (MEG) ou multiplication directe de transporteur. dans ce processus le photon de haute énergie crée un exciton de haute énergie qui peut se délabrer dans un bi-exciton (montré dans Figure.1.13 a) [18].

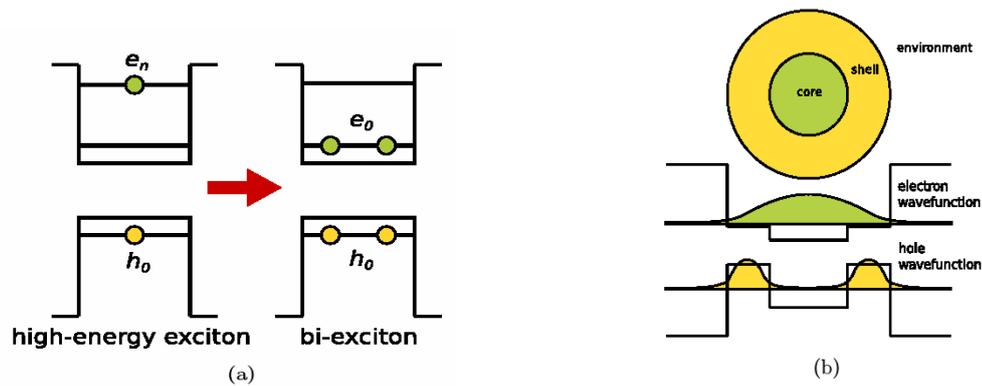


Fig.1.13.(a) représentation du procédé de dégradation multiple d'exciton. Un exciton qui consiste du trou d'état fondamental h_0 et d'un électron de haute énergie e_n se dégrade dans un état de bi-exciton qui consiste de deux électrons d'état fondamental e_0 et de trous d'état fondamental h_0 .

(b) structure d'un CdSe / CdTe type - II de noyau / coquille de quantum dot . dans des fonctions d'onde de trou de QD de noyau/coquille de CdSe/CdTe sont contenus dans la région de coquille.

1.4.6. Propriétés optiques

À une échelle de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ce ne sont plus les électrons que l'on cherche à confiner mais les photons. Les propriétés non linéaires des matériaux nanocristallins sont très étudiées vu leur intérêt dans le domaine de l'optique. Ces propriétés sont dues à la résonance des électrons de surface (bande de conduction) dits plasmons induits par une lumière qui augmente fortement le champ local. Ces résonances en fonction des longueurs d'onde se présentent sous forme de bandes d'absorption sélectives [19].

Les spectres d'absorption et de luminescence des nanocristaux présentent des bandes d'énergie de façon inhomogène même à basse température. La largeur des bandes provient principalement de l'existence d'une distribution des tailles des cristallites autour de la valeur moyenne et est intimement liée à la méthode de fabrication des cristallites. L'excitation sélective dans la bande de luminescence permet d'extraire des nanocristaux d'une taille choisie dans la distribution.

1.4.6.1. L'optique non linéaire

On parle de phénomène optique non linéaire lorsque la réponse d'un matériau à une excitation électromagnétique dépend de l'intensité de cette excitation. Tous les matériaux

sont susceptibles de présenter des non linéarités, mais cet effet est souvent très faible, et il n'a lieu que pour des intensités d'excitations importantes telles que celles des lasers [19].

1.4.6.2. L'optique linéaire

- L'absorption optique

L'absorption optique est une méthode simple et rapide pour caractériser les nanocristaux de semiconducteurs. Elle renseigne sur la taille et sur la dispersion des tailles des nanoparticules. Lorsque la taille diminue jusqu'à atteindre quelques nanomètres, il y a un élargissement de la bande interdite : c'est l'effet quantique de taille, qui peut être vu sous deux aspects. Soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semiconducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite. Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau (pour le CdS, il est de 3 nm) . Lorsque la taille du semiconducteur est supérieure au rayon de Bohr de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement. En revanche, lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite [20].

La Figure 1.14 montre les spectres d'absorption optique des nanocristaux de CdSe inclus dans une matrice de SiO₂ pour différentes tailles.

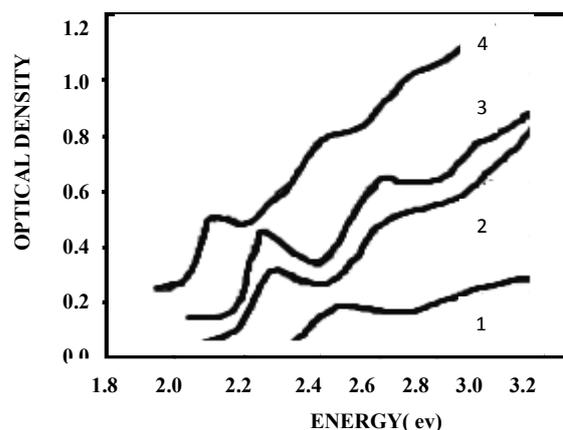


Fig. 1.14. Spectres d'absorption optique des nanocristaux de CdSe inclus dans une matrice de SiO₂ pour différentes tailles: 1)15Å, 2)17Å, 3) 18Å, 4)27Å [21].

Pour un cristal massif la densité optique d est donnée par la relation suivante : [20]

$$d = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.6)$$

Où I_0 et I sont respectivement les intensités incidente et transmise.

Le coefficient d'absorption α est donné en fonction de la densité optique d par la relation:

$$\alpha = \frac{2.3}{l} d \quad (1.7)$$

Où l est l'épaisseur de l'échantillon sondé.

- La photoluminescence

La photoluminescence est par définition l'émission d'un photon. Il existe donc deux types d'émission: la fluorescence et la phosphorescence. La première se constitue d'une absorption d'un photon puis, de l'émission d'un photon de moindre énergie issu de la désexcitation de l'électron après relaxation de celui-ci par le biais de phonons. Le photon émis sera donc de longueur d'onde plus grande (et d'énergie plus basse).

Le second type de luminescence est la phosphorescence et se caractérise par un phénomène similaire, mais à une échelle de temps plus grande.

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. La transition bande à bande en photoluminescence apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A haute température (300°C) cette transition, lorsqu'elle est visible, domine généralement le spectre de luminescence. Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons, puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission d'un phonon est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de 10^{-9} seconde à plusieurs secondes, (sauf pour les matériaux phosphorescents, le temps d'émission est de quelques millisecondes).

Le coefficient d'émission s'écrit:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.8)$$

où B est une constante

On voit que la transition bande à bande possède un seuil situé à $h\nu = E_g$.

Les spectres de photoluminescence des nanocristaux présentent des pics ou des bandes qui sont dus essentiellement aux transitions des excitons libres [22], certains auteurs attribuent ces pics aux excitons liés dans les cristallites. La bande située dans le domaine énergétique bas est due à la recombinaison des porteurs piégés dans des niveaux situés dans la bande interdite du semiconducteur. La bande située dans le domaine des grandes énergies est due à la recombinaison directe des porteurs libres (excitons). Les pièges peuvent être des lacunes ou des interstices.

Les Figures 1.15 , 1.16 et 1.17 montrent les propriétés optiques des nanocristaux.

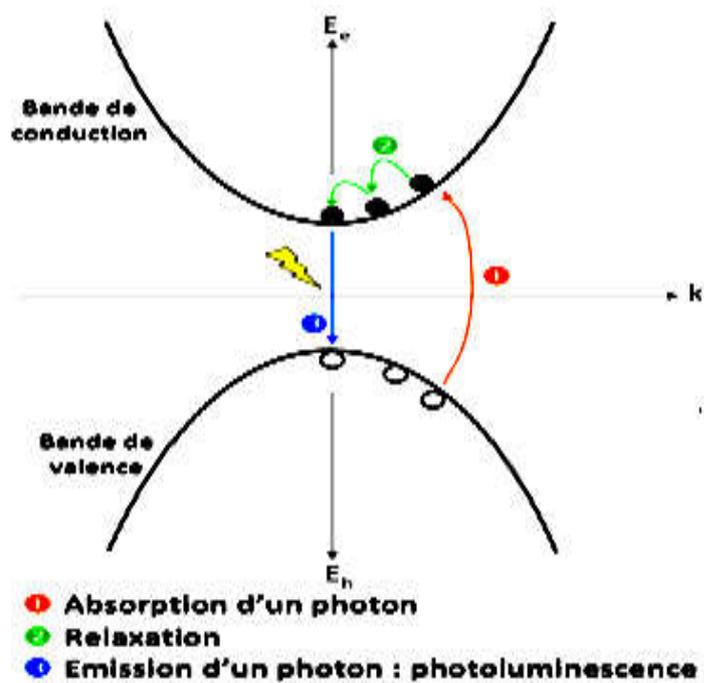


Fig. 1.15: Schéma résumant les phénomènes optiques dans les nanocristaux [17].

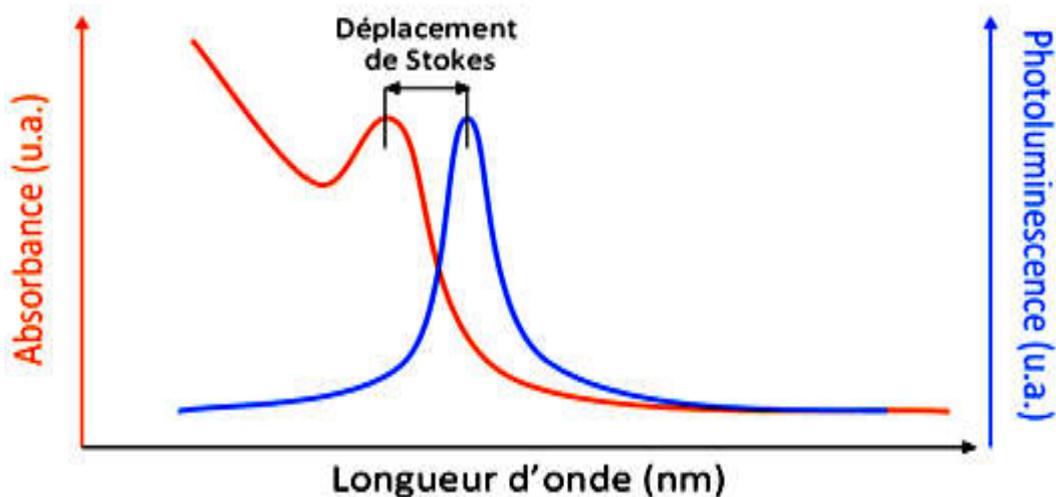


Fig1.16. : Leurs impacts sur les spectres d'absorption et de photoluminescence[17].

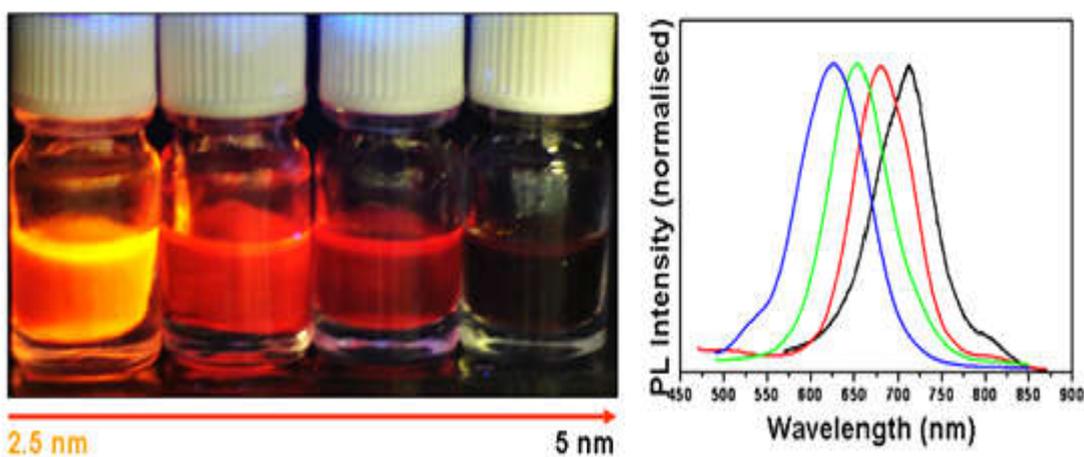


Fig. 1.17. Effet de la diminution de la taille sur les propriétés de photoluminescence pour des nanocristaux d'InP.

L'ensemble de ces propriétés qui se modifient considérablement avec la miniaturisation de la taille, fait que les nanomatériaux présentent de multiples intérêts, liés à l'effet de taille et du confinement électronique [23].

1.5. Propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux

1.5.1. Avantages

Les nanocristaux présentent un certain nombre d'avantages. En modifiant la taille du cœur, on modifie les niveaux à l'intérieur des bandes entraînant une modification de la longueur d'onde d'émission. Pour les nanocristaux de CdSe/CdS, la plage des longueurs d'onde accessible comprend une large partie du spectre visible (du vert au rouge). En changeant les matériaux, on peut atteindre les ultra-violet et les infra-rouges après excitation de celui-ci.

Cette Figure 1.18 montre que les fonctions d'onde des électrons dans la bande de conduction en fonction de la distance au centre du nanocristal sont tracées en rouge et les fonctions d'onde des trous dans la bande de valence en bleu.

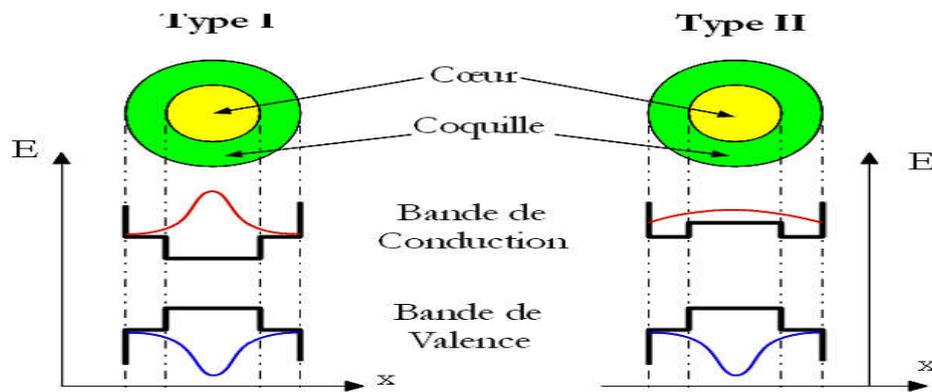
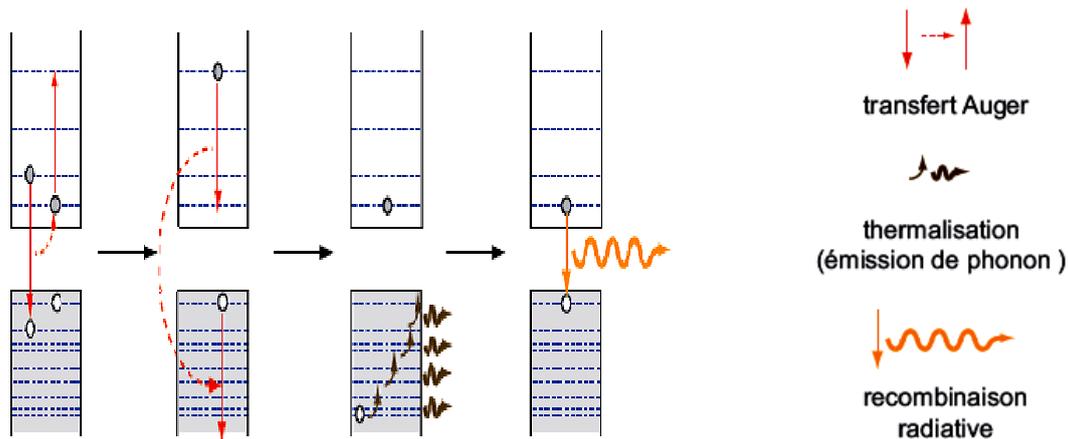


Fig.1.18. Schémas représentant les différences entre un nanocristal de type I et de II.

1.5.2 . Effet Auger dans un nanocristal

L'effet Auger [24] est un phénomène physique important et ceci pour deux raisons. tout d'abord, il est à la base des propriétés optiques et quantiques de l'émission des systèmes semiconducteurs confinés tels les nanocristaux. Dans les bandes de conduction et de valence, à cause du confinement il y a des niveaux énergétiques discrets. Quand le nanocristal est excité par une impulsion laser, plusieurs excitons sont créés et les trous et électrons vont atteindre des niveaux plus ou moins élevés dans leurs bandes respectives. L'effet Auger va alors permettre de garder une seule paire électron-trou. La Figure 1.19 schématise cet effet. L'effet Auger est très efficace à cause du confinement et nécessite la présence de trois corps. Une paire se désexcite de façon non-radiative pour donner cette énergie à un électron d'une autre paire. Ainsi de suite, toutes les paires sauf la dernière

vont disparaître. L'électron de cette dernière paire va transmettre par interaction coulombienne son énergie au trou pour descendre dans son état le plus bas. Alors, le trou après avoir reçu l'énergie de l'électron relaxe vers le niveau de plus basse énergie par des processus de relaxations intra bandes tels les phonons. Alors, l'électron et le trou se recombinent radiativement émettant un photon. Grâce à l'effet Auger et au confinement, le système s'apparente donc à un système à deux niveaux et à une source efficace de photon unique.



(a) Effet Auger multi-excitonique.

(b) Légende.

Fig.1.19. Schéma de l'effet Auger dans un nanocristal. (a) l'énergie due à la recombinaison non-radiative d'un exciton est transférée à un autre exciton par effet Auger, l'exciton restant se recombine alors radiativement, après des processus de relaxations [25].

1.5.3. Clignotement

Quand on observe les nanocristaux avec un système d'excitation, on s'aperçoit que les nanocristaux ne sont pas toujours émetteurs, plus précisément ils alternent entre un état allumé où ils émettent des photons et un état éteint durant lequel aucune lumière n'est pas émise [26]. Les nanocristaux sphériques avec un cœur de *CdSe* et une coquille composé de quelques couches de *Zn* Sont révélé que cette alternance n'était pas un phénomène périodique. En effet, les durées d'extinction peuvent être de la durée de l'observation. Une étude approfondie de la mesure des temps d'extinction et d'émission ont montré des statistiques non triviales. Ces résultats viennent remettre en cause l'ergodicité du système.

1.6. Propriétés électriques des QDs

Lorsque l'on parle de propriétés électriques des nanocristaux, on se réfère généralement à des assemblages de nanocristaux, c'est-à-dire un réseau de particules contenues dans une matrice, ordinairement les ligands. La constitution d'un réseau organisé dans lequel la distance entre les nanocristaux est maîtrisée apparaît alors indispensable.

La distance inter-particules et sa nature conditionnent directement la qualité du transport électrique. Les nanocristaux, qui présentent des propriétés bien définies lorsqu'ils sont isolés, subissent un couplage inter-particulaire lors de leur assemblage en films. Ce couplage peut être formalisé par l'équation suivante exprimant le taux de transfert tunnel entre deux orbitales de deux nanocristaux voisins:

$$c \propto \exp\left(-2 \left(\frac{2m^* \Delta E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \Delta X\right) \quad (1.9)$$

Ici, m^* est la masse effective de l'électron, ΔE et Δx sont respectivement la hauteur de la barrière tunnel et la plus petite distance entre les nanocristaux. Comme on le voit dans cette expression, ce couplage augmente exponentiellement avec la distance entre les nanocristaux et la racine carrée de la hauteur de la barrière. Il apparaît clairement qu'une ingénierie appliquée de ces paramètres permettrait l'augmentation importante du couplage. d'autres paramètres influent sur le transport comme l'énergie de charge et les défauts structuraux. Pour une étude plus approfondie, se reporter aux travaux de Talapin ou encore de Guyot-Sionnest [27].

Une autre mise en évidence intéressante du couplage est révélée dans les travaux de Liljeroth qui montrent par STM (*scanning tunneling microscope*) et STS (*scanning tunneling spectroscopy*) l'effet du couplage entre NC_x isolés et organisés en super-réseaux. On voit bien sur la Figure 1.20 le changement de la densité des états sur des NC_x rapprochés (b) par rapport à un NC_x isolé (c).

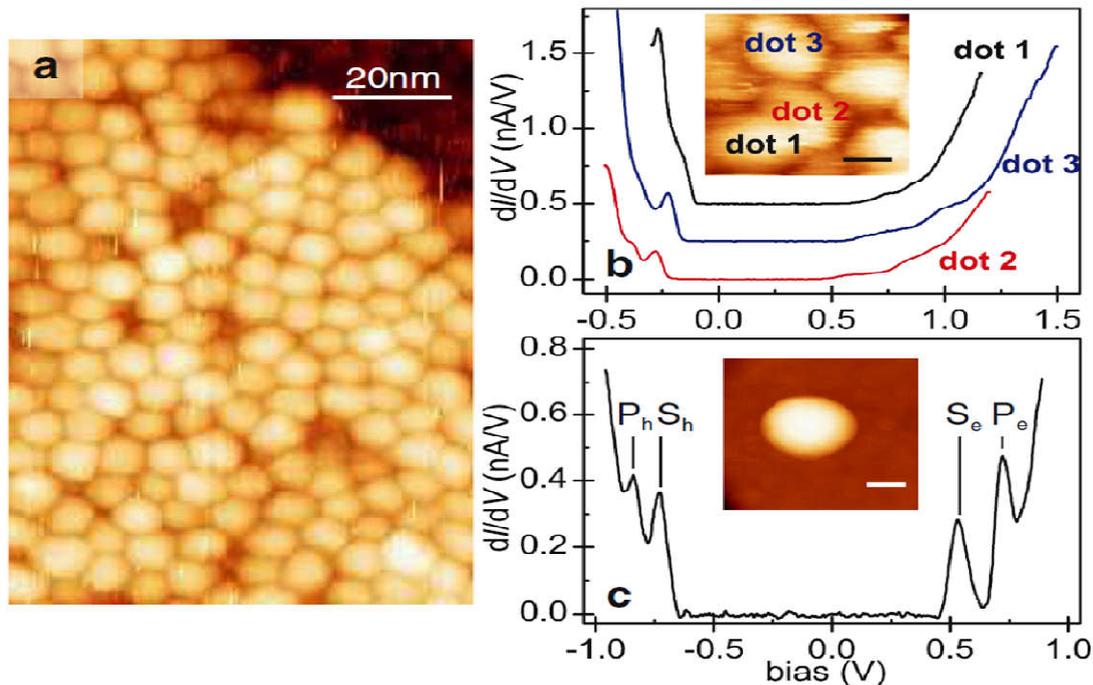


Fig.1.20. Figure extraite des travaux de Liljeroth qui montre le couplage entre les nanocristaux en mesurant la densité d'état des NC_x par STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) [28].

1.7. Système cœur/coquille

La qualité de la surface des nanocristaux, prépondérante dans le matériau en raison du fort rapport surface/volume, constitue la principale limite pour les propriétés optiques et électroniques. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer la surface des nanocristaux imparfaits, soit par passivation à l'aide de ligands, soit par croissance d'une coquille protectrice. Cette dernière technique est bien connue, et consiste à faire croître un deuxième matériau sur les nanocristaux déjà existants. Plusieurs paramètres entrent en jeu dans la composition d'un système cœur/coquille [29].

- Les structures cristallines du cœur et de la coquille doivent être similaires, sinon il y a un fort risque que le matériau de coquille nucléé (ou ne germe) tout seul à côté car cela représente un état plus favorable thermodynamiquement.
- Les paramètres de maille doivent être les plus proches possibles afin d'éviter une contrainte trop forte à l'interface. Des travaux dans le groupe de Dubertret [30] ont montré

que la pression à l'interface entre un système cœur/coquille favorable (CdS/ZnS) possible jusqu'à 4 GPa. Une structure de type I permet le confinement des électrons et des trous dans le cœur (idéale pour la photoluminescence) alors qu'une structure de type II permettra la séparation des charges (pour des applications où on cherche à récupérer le courant). (Voir la Figure 1.21).

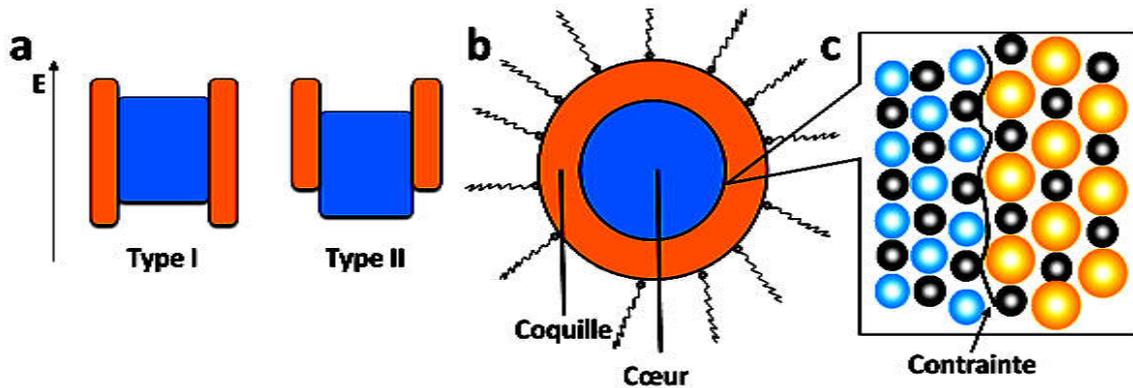


Fig. 1.21.a) Schéma d'écrivant les deux principales configuration de structures de bandes pour un système cœur/coquille avec le niveau le plus bas correspondant à la HOMO et le niveau le plus haut correspondant à la LUMO [17].

b) Schéma de la structure des NC_x ; c) Représentation de la contrainte à l'interface entre le cœur et la coquille lors d'une différence de paramètre de maille trop importante.

Prenant en compte ces caractéristiques, il est possible d'obtenir des nanocristaux dont la PL peut atteindre 85 % de rendement quantique. Il est possible également en contrôlant l'épaisseur de la coquille d'aller émettre dans les longueurs d'onde des télécommunications (jusqu'à 2 μm pour un système PbS/CdS) [31].

1.8. Nanocristaux type I et type II

Après excitation d'un électron du nanocristal, on différencie suivant où sont confinés les porteurs, deux types de nanocristaux existent :

- le type I : l'électron et le trou associé sont confinés dans le matériau de gap le plus faible, c'est souvent le cœur. Le temps de vie de l'exciton est alors court.
- le type II : l'électron et le trou sont confinés dans des matériaux différents. Par exemple, le trou reste localisé dans le cœur mais l'électron est localisé dans la coquille.

Donc l'électron a moins de probabilité de rencontrer le trou et ainsi le temps de vie de l'exciton est plus long.

1.9. Méthodes d'élaboration des nanocristaux

1.9.1. Les méthodes physiques

Dans cette catégorie la formation des nanocristaux est principalement basée sur la nucléation et la condensation de la matière évaporée.

1.9.1.1. Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défauts

Dans cette méthode, une matrice cristalline ou amorphe, chauffée près de sa température de fusion est déposée dans la vapeur de la substance à étudier, ainsi il se forme des défauts ponctuels à la surface qui se condensent et se coagulent entraînant la coalescence de la substance dans la matrice. Les agrégats obtenus sont de taille nanométrique.

1.9.1.2. Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique

La technique de l'évaporation thermique est simple et consiste à chauffer par effet joule un matériau qui vaporisé, va se déposer sur des substrats prévus pour cet effet. le matériau à déposer est placé dans un creuset adéquat (Voir la Figure 1.22).

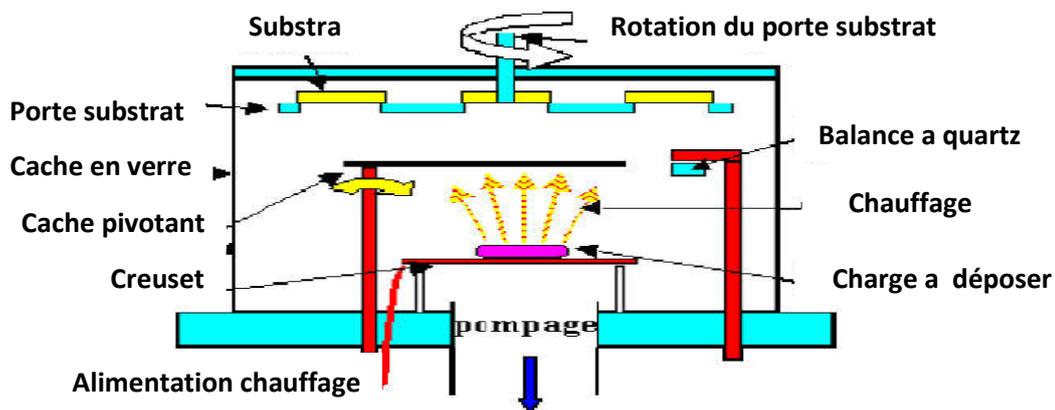


Fig. 1.22. Schéma du principe de dépôt de couches minces de nanoparticules par évaporation thermique

1.9.1.3. Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser

Le dépôt de couches minces par ablation laser (PLD) a été réalisé en 1965 par Smith et Turner [32]. Le principe de PLD consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance (50 à 500 MW/cm²) sur la surface d'un solide (cible) afin de l'évaporer. Au dessus du seuil d'ablation des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La croissance de nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans cette phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0.5 à 100 mbar). La taille de ces nanoparticules dépend alors de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Il est ainsi possible de former par cette méthode, des nanocristaux (de taille relativement bien définie, inférieure à 10 nm) de composés divers tels que par exemple le GaAs, l'InP ou bien des oxydes de compositions complexes difficilement synthétisables par les techniques classiques de la chimie des solutions.

1.9.1.4. Formation des NC_x par la méthode d'évaporation par étincelle électrique

C'est une méthode adoptée habituellement pour produire des alliages amorphes ainsi que des matériaux nanocristallins comme Cr₂O₃, SnO, Cr₃O₄, Al₂O. Dans cette méthode, une tension électrique est appliquée entre deux électrodes du matériau submergé dans un fluide diélectrique. Il y a alors apparition d'une étincelle électrique par réaction entre le fluide et les électrodes (le matériau dont ils sont constitués) ; un plasma se produit ainsi dans une colonne entre les électrodes, d'un diamètre de 50 μm environ et d'une longueur de quelques dizaines de microns.

Le plasma fournit une basse décharge de résistance dont cette dernière est chauffée par un courant de 100 à 2000 A et sa température peut arriver à 10⁴ K. La colonne du plasma fond une fois que l'impulsion du voltage est terminée. Le matériau s'évapore et se condense, en se refroidissant, il y a une formation d'une poudre de grains fins de taille nanométrique (10 à 100 nm) (Figure 1.23.).

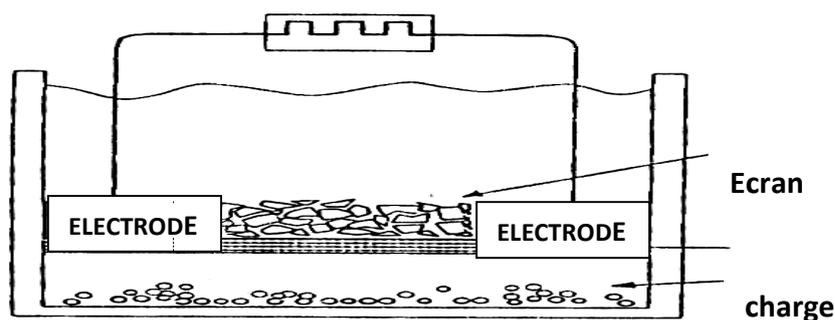


Fig.1.23. Schéma des composants de l'appareil utilisé dans la méthode de l'évaporation par étincelle électrique.

1.9.1.5. Formation des NC_x par la méthode d'évaporation par rayons lasers

Dans cette méthode, la formation du nanomatériau a lieu dans une enceinte constituée de deux plaques horizontales circulaires, en acier inoxydable, séparées d'un cylindre en verre où règne un gaz inerte ou actif (l'oxygène dans le cas des oxydes). Le matériau à étudier et la plaque inférieure sont maintenus à une température plus élevée que la température de la plaque supérieure. Cette dernière est refroidie par un gaz liquide. Les atomes du matériau sont arrachés (évaporation) par impulsion laser. Avec l'utilisation du laser NdYag (532 nm), on peut arracher jusqu'à 10^{14} atomes par impulsion de 10^{-8} s. Dans le cas des oxydes des métaux, les atomes chauds arrachés vont réagir avec le gaz actif (oxygène) et forment les molécules du métal oxyde. Vu que la plaque supérieure est à basse température, le mécanisme de germination se déclenche et il y a formation de poudres manométriques et d'agrégats [33].

1.9.1.6. Obtention des NC_x par la méthode d'évaporation par rayons solaires

En général, l'évaporation solaire est un procédé lent et encombrant. Dans le cas de la fabrication des nanocristaux, les rayons solaires sont utilisés dans un milieu inerte. La poudre est déposée sur un substrat en cuivre de forme plane, relié à un système de refroidissement afin d'éviter la contamination de la matière par le cuivre. Un miroir parabolique réfractaire est placé au dessus du support. Après l'évaporation de la matière désirée, il y a une condensation sur les parois d'un ballon en verre ; par un simple grattage, la poudre des nanocristaux est collectée (Voir la Figure 1.24)

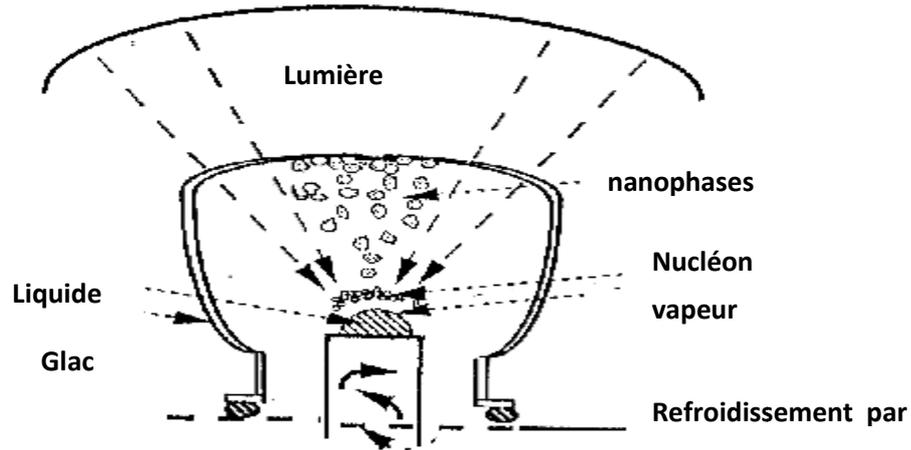


Fig.1.24. Présentation schématique du processus de fabrication des nanomatériaux par évaporation solaire.

1.9.1.7. Formation des NC_x à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique

La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau en le bombardant par des ions. Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nanocristaux avec une bonne qualité cristalline. La Figure 1.25 schématise le principe de la pulvérisation cathodique. Dans le cas des oxydes (TiO₂, ZnO) il est nécessaire d'introduire de l'oxygène vu que le matériau à pulvériser est un métal [34].

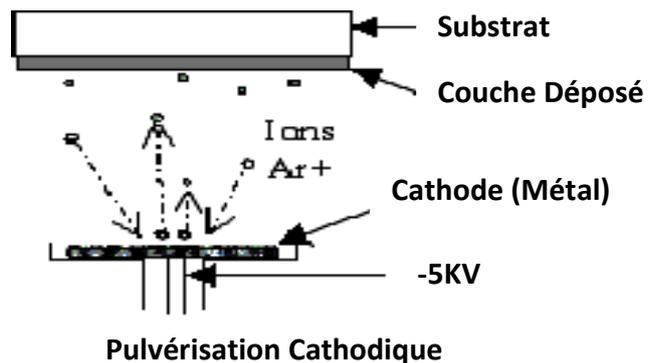


Fig. 1.25. Principe de la méthode de dépôt de couches minces cristallisées obtenues par pulvérisation cathodique .

1.9.2. Les méthodes mécaniques

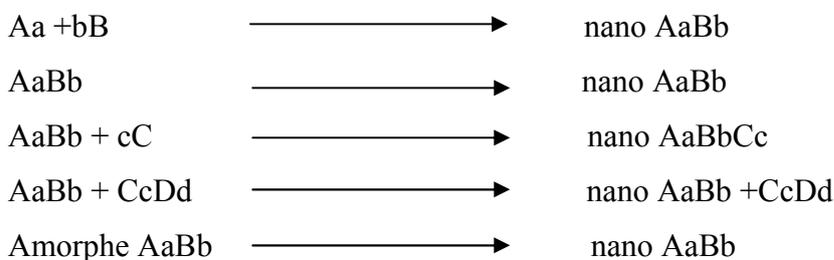
1.9.2.1. Obtention des nanomatériaux par le broyage mécanique

Cette méthode est utilisée pour la préparation des nanomatériaux avec une grande quantité ; elle est souvent utilisée par les métallurgistes. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, en utilisant des boucles de carbides de tungstène ou de céramique pour créer des collisions avec les grains formant la poudre. Il se produira alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Plus le temps de broyage est lent, plus la poudre est plus fine. L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, nitrogène) d'une part, et d'autre part par les outils de broyage utilisés. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage et travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

1.9.2.2. La formation des nanoparticules par la mécano synthèse

La mécano - synthèse directe est un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle est l'aspect nanostructural [35].

Différentes voies de mécano-synthèse peuvent être considérées à savoir :



1.9.3. Les méthodes chimiques

Il existe aujourd'hui deux principales voies chimiques permettant d'accéder à des nanocristaux (< 10 nm) et de dispersion en taille étroite : la synthèse en voie aqueuse à des températures relativement basses (environ 100-150°C), ainsi que la synthèse en milieu organique à des températures relativement hautes (supérieures à 200°C).

1.9.3.1. Synthèse par voie aqueuse à température ambiante

La formation des matériaux inorganiques que sont les nanocristaux s'effectue naturellement par voie aqueuse, c'est pourquoi les premières synthèses de nanocristaux rapportées incluaient des techniques par cette voie. Les premières synthèses de CdS ont été rapportées dès le début des années 1980 dans les groupes de Henglein et de Brus simultanément. Cette technique de synthèse consiste à mélanger des réactifs ainsi que des stabilisants dans l'eau. Ici, les surfactants viennent stabiliser les nanocristaux nucléés et, par gêne stérique ou par répulsion électrostatique, les nanocristaux restent en suspension, créant ainsi une solution colloïdale. Ce protocole de synthèse mène souvent à une dispersion en taille des nanocristaux importante (écart-type > 15 %) et nécessite une étape de précipitation sélective (technique qui consiste à jouer sur la polarité des solvants pour favoriser la précipitation par taille des nanocristaux).

Suite à ces travaux, une technique dérivée de celle-ci apparut et consiste à créer une émulsion (entre une huile et la phase aqueuse) à l'intérieur de laquelle des micro gouttelettes servent de centre de nucléation et limitent ainsi l'agrégation des particules : c'est la synthèse par micelles inverses.

L'utilisation de surfactants dans ce système permet d'utiliser leurs propriétés amphiphiles. Thermodynamiquement plus stables et arrangés en agrégats, les surfactants permettent la présence de micro gouttelettes d'eau dans l'huile et les nanocristaux nucléés peuvent ainsi rester en solution à l'intérieur de ces gouttelettes sans présence de ligands. Cette technique de synthèse est très polyvalente car elle permet la synthèse de nombreux matériaux : semiconducteurs, métaux, alliages et oxydes.

1.9.3.2. Synthèse par voie non-aqueuse à haute température

Suite à ces travaux concernant la synthèse en voie non-aqueuse, l'apparition de méthodes de synthèse par voie organique à haute température fut le départ du contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux. Contrairement à la présence de précurseurs ioniques dans les solvants aqueux, les précurseurs sont ici neutres et stabilisés dans un solvant coordinant à haut point d'ébullition. Cette méthode, premièrement introduite par Murray, Norris et Bawendi en 1993, pour la synthèse de CdSe, a ouvert un domaine encore aujourd'hui bien actif [36]. L'élément important de cette approche est la dissociation de l'étape de nucléation et celle de croissance.

La Mer et Dinegar ont décrit le mécanisme de nucléation comme étant instantané (« nucleation burst ») et le graphe de la Figure 1.26 donne un bon aperçu de la séparation de ces deux étapes.

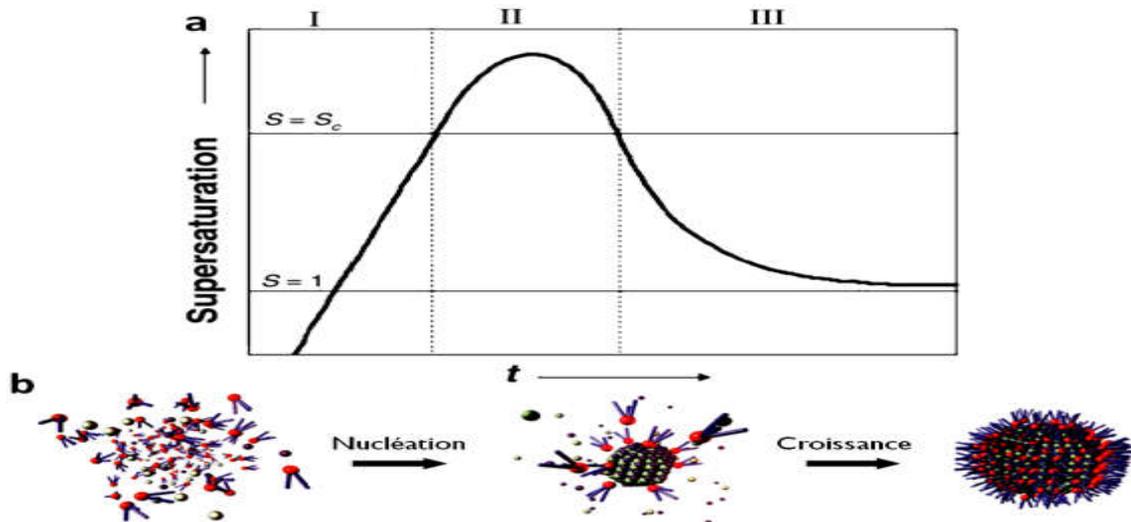


Fig. 1.26. a) Diagramme de La Mer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturation S en fonction du temps avec le passage au dessus de la sursaturation critique S_c ; b) Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance.

Dans ce processus, les nucléés sont générés instantanément et croissent ensuite sans nucléation parasite postérieure. Cette condition ne peut être remplie que si la sursaturation (S) chute brutalement, ce qui est le cas après que la nucléation ait eu lieu. De plus, la nucléation homogène impose le dépassement d'un puits de potentiel, ce qui rend plus difficile toute nucléation parasite. Ce processus conditionne le contrôle de la dispersion en taille finale des nanocristaux [37].

- L'étape I représente l'ajout rapide de précurseur et mène à une augmentation croissante de la concentration en monomères (sous-unités du cristal massif). Aucune nucléation n'apparaît à ce moment même si $S > 1$ car le puits de potentiel est trop élevé.

- Lors de l'étape II, le taux de sursaturation critique S_c est dépassé ainsi que le puits de potentiel ce qui déclenche la nucléation. Celle-ci se caractérise par la formation et l'accumulation de nucléés stables thermodynamiquement. A ce moment, la vitesse de consommation des monomères et la vitesse de formation des nucléés sont extrêmement élevées, ce qui rend impossible leur croissance. Il arrive un moment où la concentration en

monomères (quantité finie) est en-dessous du seuil de nucléation, on amorce alors l'étape III, phase de croissance dans laquelle la population de monomères, insuffisante pour la nucléation, permet d'alimenter le processus de croissance des nanocristaux. Ce processus dure jusqu'à ce que la sursaturation atteigne un niveau bas ($S = 1$) qui ne permet plus la croissance.

Expérimentalement, l'injection du deuxième précurseur doit se faire très rapidement, pour faire passer la concentration en monomères instantanément au-dessus de S_C , puis comme le nombre de nucléés formés sera grand, elle chutera en-dessous de S_C et empêchera une autre nucléation de se produire. La dispersion en taille sera alors étroite. Ensuite, les particules continueront leur croissance avec les monomères restants en solution. Lorsque la concentration en monomères est nulle, les particules subissent alors le phénomène de murissement d'Ostwald. Ce phénomène consiste à ce que les petites particules se dissolvent, et les grosses continuent leur croissance avec les monomères relâchés par la dissolution des petites particules. Il est donc nécessaire d'éviter ce phénomène et d'arrêter la réaction avant qu'il ne se produise. La dispersion en taille obtenue après murissement peut atteindre jusqu'à 20 % et ainsi annuler l'effet bénéfique d'une synthèse à injection rapide [38]

1.9.3.3. Synthèse en solvant coordonnant

Les premières synthèses en milieu non-aqueux ont été réalisées dans des solvants coordonnants, c'est-à-dire que le solvant joue le rôle de complexant sur le précurseur. La réactivité de celui-ci est donc directement liée à la nature de ce solvant coordonnant, soit par l'énergie de la liaison qui le lie au précurseur, soit par la géométrie de ce solvant, qui par gêne stérique, empêche l'accès au précurseur. Le choix du précurseur est également très important, deux principales voies de précurseur sont apparues, les précurseurs organométalliques et les précurseurs inorganiques.

Cependant, il est nécessaire de trouver une bonne combinaison précurseur/solvant pour pouvoir contrôler la dispersion en taille des nanocristaux et les précurseurs organométalliques sont généralement pyrophoriques ce qui complique leur utilisation. Les précurseurs inorganiques sont généralement des sels inorganiques contenant le cation métallique désiré (oxydes, chlorures, acétates, stéarates, etc.). Ces précurseurs sont moins dangereux, beaucoup plus abondants et souvent assez réactifs.

1.9.3.4. Synthèse en solvant non-coordinant

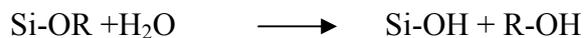
Malgré leurs bons résultats sur le contrôle de la taille des nanocristaux, les solvants coordinants sont souvent solides à température ambiante, relativement nocifs et surtout chers. Une nouvelle méthode a donc été développée: la synthèse en solvant non-coordinant. Le solvant n'étant plus coordonné, une quantité finie de ligands est donc nécessaire pour pouvoir complexer le précurseur et stabiliser les nanocristaux en fin de synthèse. La réactivité est donc ici régie par les ligands et plus par le solvant, un bon choix du couple ligands / précurseur s'avère donc indispensable. Il est donc possible de synthétiser des nanocristaux par de nombreuses voies de synthèse avec ou sans solvant coordonné et en composant parmi le choix de précurseurs et de ligands disponibles. Il est important d'étudier quelques paramètres avant de se lancer dans la synthèse : la réactivité des couples précurseurs/solvants ou précurseurs / ligands doit être adéquate, ainsi que la réactivité des différents précurseurs. La température et la durée de réaction doivent être ajustées suivant le diagramme de La Mer pour qu'il y ait une nucléation très courte et une croissance lente; la synthèse doit être arrêtée avant que l'on entre dans le régime de mûrissement d'Ostwald. Une fois la synthèse terminée, on obtient une solution colloïdale de nanocristaux, c'est-à-dire que les nanocristaux sont stabilisés par les surfactants dans le solvant.

1.9.3.5. La méthode sol gel

La voie sol-gel consiste à évaporer le solvant jusqu'à obtention d'un gel. La difficulté est d'éviter la précipitation prématurée d'un des cations lorsque le solvant s'évapore, ce qui ferait perdre tout l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution. Le gel sera décomposé thermiquement. Cette voie de synthèse est très séduisante, d'une part par sa simplicité et d'autre part par les bons résultats qu'elle permet d'obtenir avec les nanocristaux de CdS inclus dans des matrices de verre [39].

Le procédé sol-gel permet d'obtenir des verres sans passer par la fusion, par une simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont en général des alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement alkyle. Les réactions chimiques qui conduisent à la silice font intervenir deux étapes :

- L'hydrolyse qui consiste à ajouter de l'eau ; elle conduit à la formation de fonctions réactives



- Une étape de propagation au cours de laquelle les groupements Si-OH se transforment en oxygène pontant.



Ces réactions de polymérisation entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de silice cyclotériques qui forment les « gels », le séchage et la densification de ces gels à quelques degrés, conduit à un verre.

1.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini ce que c'est un nanocristal ou quantum dot, expliqué le confinement quantique et ses répercussions sur les propriétés des nanocristaux

Ainsi que la dépendance de ces propriétés de leur taille. Les propriétés thermiques, magnétiques, optiques et électriques ont ensuite été présentées. une dernière partie a été consacrée aux méthodes de synthèse des quantum dots.

Références

- [1] M. Alain Obadia, les nanotechnologies , avis du Conseil économique et social, république française (2008).
- [2] Hadrien Lepage, thèse doctorat ,modélisation de solide a nanocristaux de silicium, l'institut national des sciences appliquées de Lyon 2012.
- [3] Alexei E.Ramanov , Properties of defects in nanostructured materials, A physic technical institute, Russian Academy of sciences, Poly techniques kaja 2006, Russia.
- [4] A.Ben Daly , F. Bernardot , T. Barisien , A. Lemaître , M.A. Maaref , C. Testelin , T, Solid State Communications 227(2016)9–12.
- [5] E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, S .W. dasilva, P. C .Morais, M. A .Pereira-da-Silva, A .J .D Moreno, V. L´opez-Richard, G .E. Marquesand, C. Trallero, Nanotechnology 23 (2012) 125701.
- [6] A. Ekimov, Journal of luminescence 70 1-20, (1996).
- [7] A. Rouanet, G. Pichlin ,C.Roucan, E. Snoech, C.Monty. Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E: Applied science 260, p 85 (1994).
- [8] Saikat Chattopadhyay ,Pratima Sen , Joshep Thomas Andrewsc, Pranay Kumar Sen ,Physica E61(2014)198–203.
- [9] Shilpa Ramachandran, M. Sathishkumar, Nikhil K. Kothurkar, and R. Senthil kumar, Mater. Sci. Eng.310 012139(2018).
- [10] Jing Tang , and Xiu-Lai Xu . Phys. B Vol. 27, No. 2 (2018) 027804.
- [11] V.Albe, C.jouanin, D.Bertho, journal of crystal growth 184-185, 388-392 (1998)
- [12] Abd eldjilil Lachtar, thèse de doctorat d'état, Univ Bordeaux I, (1980).
- [13] Richard W .Siegel, Kluwer academic publishers, Dovercht, Netherlands series E, applied science 233, p 509(1994).
- [14] S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier, G. A. Khitrov, G. F. Strouse, S. M. Woessner et C. S. Yun, , Chemistry of Materials, vol. 14, p. 1576–1584, avril 2002.
- [15] W. W. Yu, Y. A. Wang et X. Peng, , Chemistry of Materials, vol. 15, p. 4300–4308, nov. 2003.
- [16] K.Knight, materials research Bulletin ,vol.27,p.161-167,f-ev.1992.

- [17] Antoine Chassin de Kergommeaux, Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi conducteurs pour application en cellules solaires, Université de Grenoble, 2012.
- [18] Jacek M Miloszewski, Thomas Walsh and Stanko Tomić, Journal of Physics: Conference Series 526 (2014) 012005.
- [19] Virginie Albe, these de doctorat d'état, Montpellier II, (1997).
- [20] U. Woggonbo, Phys. stat. sol(b), 189-285, (1995).
- [21] O. Wind, F. Gindele, U. Woggon, C. Klingshin, Jcrystal growth (1998).
- [22] K. Chahzad, Phys. Rev. B38, N12, 8309(1988).
- [23] S. Tamang, Synthèse et fonctionnalisation des nanocristaux émettant dans le proche infrarouge pour l'imagerie biologique. Thèses de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [24] L.W. Wang et al. Phys. Rev. Lett., 91(5), 2003.
- [25] P. Spinicelli. Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs. Ph D thesis, Université Paris Diderot - Paris 7, 2009.
- [26] RG Neuhauser et al. Phys. Rev. Lett., 85(15) :3301–3304, 2000.
- [27] P. Guyot-Sionnest, The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 3, p. 1169–1175, mai 2012.
- [28] P. Liljeroth, P. van Emmichoven, S. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan et D. Vanmaekelbergh, Physical Review Letters, vol. 95, août 2005.
- [29] P. Reiss, M. Protiere et L. Li, Small, vol. 5, p. 154–68, fev. 2009.
- [30] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler et B. Dubertret, Physical Review Letters, vol. 99, dec. 2007.
- [31] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne et L. Manna, Nano letters, vol. 7, p. 2942–50, oct. 2007.
- [32] Eric. Million, croissance de nanocristaux par ablation laser, Gps. Jussieu, France(2001).
- [33] D. Rsnider, R.S. Sorbelleo, phys. Rev, B 28 (1983).
- [34] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, V53, n°3, Physical Rev.(1996).
- [35] N.W. Achroft and N.D. Mermin, solid state physic, Ed. Holt, Rinehart and Winston, Phil a delphia.(1976).

- [36] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, Journal of the American Chemical Society, vol. 115, p. 8706-8715, sept. 1993.
- [37] M. Protiere et P. Reiss, Chemical Communications, no. 23, p. 2417, 2007
- [38] Antoine Chassin de Kergommeaux, Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi conducteurs pour application en cellules solaires, Université de Grenoble, 2012.
- [39] Françoise Paille, thèse de doctorat, X aérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS caractérisation structurale et propriétés optiques, université Lyon1 (1997).

Chapitre 2

METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL

2.1. Introduction

La méthode du pseudopotentiel est utilisée pour calculer les énergies $E_n(\mathbf{k})$ et d'autres propriétés des semiconducteurs. La vertu majeure de cette approche est que seuls les électrons de valence sont considérés ; les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel périodique d'un seul électron. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres NFEM (Nearly Free Electron Method) pour résoudre l'équation de Schrödinger [1].

2.2. Concept du pseudopotentiel

Dans un atome ou dans un solide, le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur. Dans cette région la fonction d'onde oscille rapidement, ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée ; l'énergie potentielle étant très faible. Ceci est une manifestation du principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur [2].

Phillips et Kleinman [3,4] remarquèrent que l'effet de cette orthogonalité se traduit par un terme répulsif qui tend à annuler le fort potentiel attractif $U(r)$. La description de la théorie de Phillips et Kleinman [3,4] est la suivante :

La fonction d'onde réelle ψ est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et d'une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur Φ_c c'est-à-dire:

$$\psi = \Phi + \sum \alpha_c \Phi_c \quad (2.1)$$

Reportons cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Nous aboutissons à la pseudo-équation d'onde, qui aura comme caractéristiques :

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudopotentiel (Figure 2.1).
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur.

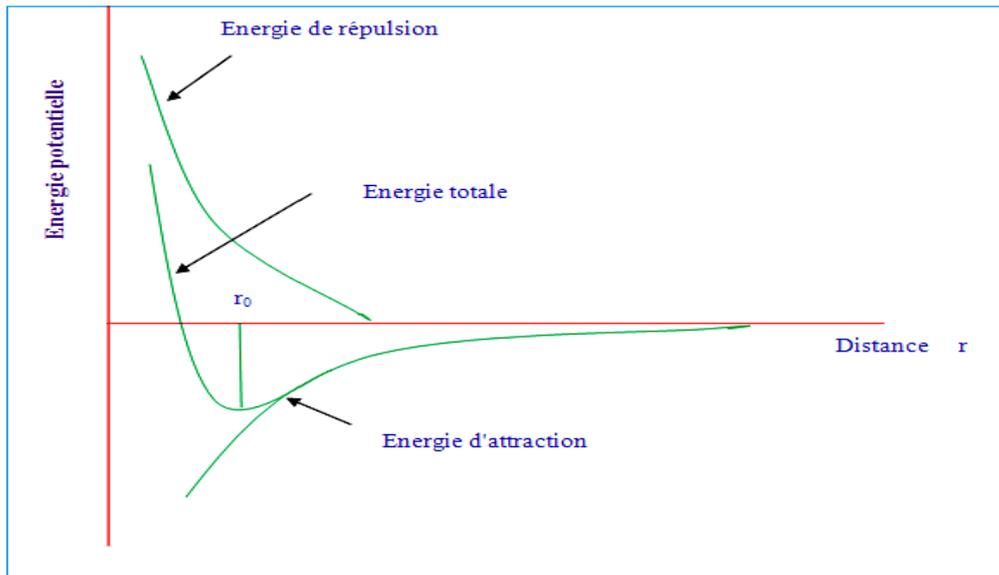


Fig. 2.1. Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.

Des transformations mathématiques de l'équation (3.1), nous amènent à écrire :

$$H\Phi \sum_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E\Phi \quad (2.3)$$

dans laquelle la sommation s'étend sur tous les états du cœur saturés, elle représente un opérateur non local agissant sur la partie Φ de la fonction d'onde. Cet opérateur est comme un potentiel purement répulsif V_R , puisque les termes d'orthogonalisation ont l'effet de maintenir les électrons de valence à l'extérieur du cœur (principe de Pauli).

$$V_R = \sum_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (2.4)$$

Par suite l'équation (2.3) devient :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_{PS}\right)\Phi = E\Phi \quad (2.5)$$

$$\text{Où } V_{PS} = V_R + V_c \quad (2.6)$$

avec :

V_c : Le potentiel ionique du cœur, il est puissant et négatif, tandis que V_R est un potentiel répulsif positif, leur sommation réduit ainsi la valeur de V_{PS} [3].

La petitesse de V_{PS} (pseudopotentiel) rend la méthode extrêmement avantageuse (réduction des complications de calcul).

Généralement la relation (2.5) s'écrit comme suit :

$$H_{PS}\Phi = E\Phi \quad (2.7)$$

La plus importante amélioration qui a été faite dans cette dernière décennie, consiste à utiliser les pseudopotentiels ab-initio [5] où cette méthode ne demande que le numéro atomique et le paramètre de maille pour générer son pseudopotentiel.

2.3. Modèles du pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [6]. Il existe deux sortes de pseudopotentiel : le pseudopotentiel local et le pseudopotentiel non local dont le développement sera donné ci-après.

2.3.1. Méthode du pseudopotentiel local

Cette méthode empirique est très exploitée dans le calcul des structures de bandes des semiconducteurs, elle ne tient pas compte de la dépendance énergétique du pseudopotentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [7]. Dans cette approche le pseudopotentiel d'onde d'un électron de valence est donné par :

$$H_{PS}\Phi_{nK}(r) = E_n(k)\Phi_{nK}(r) \quad (2.8)$$

$$\text{Avec : } H_{PS} = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V_{PS}(r) \quad (2.9)$$

Et Φ_{nk} est développée sur la base des fonctions d'ondes planes :

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_m C_m(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\mathbf{r}] \quad (2.10)$$

où la convergence est déterminée par le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} , et les énergies E_n sont les solutions de l'équation séculaire donnée par :

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle - E_n(\mathbf{k}) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (2.11)$$

pour : $H = T + V_{PS}$

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle - E_n(\mathbf{k}) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (2.12)$$

$$\text{avec } \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{GG'} \quad (2.13)$$

Donc il nous reste à déterminer $\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle$

$$\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS}^{NL} | \Phi_{G'} \rangle \quad (2.14)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{r}] d^3r = V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.15)$$

Posons : $(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \mathbf{q}$

D'où:

$$V_{PS}^L = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}] d^3r \quad (2.16)$$

Dans le cas de cette approximation, le pseudopotentiel total du cristal est supposé être la superposition des pseudopotentiels atomiques V_i , à des sites \mathbf{R}_n . Ces pseudopotentiels possèdent une symétrie sphérique.

$$V_{PS}^L(r) = \sum_n^m \sum_i^l V_i(r - R_n - T_i) \quad (2.17)$$

m : nombre de mailles élémentaires dans le solide.

l : nombre d'atomes par maille élémentaire.

R_n : vecteur de translation dans le réseau réel.

T_i : vecteur de position liant deux atomes dans la maille unitaire.

On remarque que le pseudopotentiel est une simple fonction de position, ce qui caractérise sa localité. La périodicité du cristal permet d'écrire la transformée de Fourier sous la forme

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{PS}^L(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (2.18)$$

Ω étant le volume du cristal.

La structure diamant possède deux atomes par motif, donc $\Omega = 2 N \Omega_a$,

Où Ω_a et N représentent le volume atomique et le nombre de maille respectivement.

En remplaçant (2.17) dans (2.18) et si $q = G$, nous aboutissons à :

$$V(G) = \frac{1}{2N} \sum_n \exp[-i(G \cdot R_n)] \sum_i \exp[-i(G \cdot T_i)] \frac{1}{\Omega_a} \int V_i(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (2.19)$$

Puisque le potentiel cristallin est pris comme étant la somme des pseudopotentiels atomiques locaux, ce potentiel peut s'exprimer en fonction des facteurs de forme atomiques.

$$V_a(G) = \frac{1}{\Omega_a} \int V_a(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (2.20)$$

Ces facteurs de forme peuvent être déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, d'après Cohen et Bergstresser [7], raison pour laquelle cette méthode est dite empirique.

Un enchaînement mathématique de la relation (2.19), va amener à écrire :

$$V(G) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \exp[-i(G \cdot T_i)] V_a(G) \quad (2.21)$$

Où l'indice de la sommation i varie de 1 à 2 pour les semiconducteurs de type $A^N B^{8-N}$.

Finalement (2.21) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] V_1(G) + \exp[-i(G \cdot T_2)] V_2(G) \} \quad (2.22)$$

Où :

$V_G^S = \frac{1}{2} [V_1(G) + V_2(G)]$: représente le facteur de forme symétrique

$V_G^A = \frac{1}{2} [V_1(G) - V_2(G)]$: représente le facteur de forme antisymétrique

Tenant compte de ces deux dernières expressions, la relation (2.22) devient :

$$V(G) \frac{1}{2} [V_G^S \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] V_1(G) + \exp[-i(G \cdot T_2)] \} V_G^A \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] V_1(G) - \exp[-i(G \cdot T_2)] \}] \quad (2.23)$$

Où :

T_1 et T_2 représentent les positions des deux atomes.

Pour le cas de la structure diamant, les deux atomes sont identiques, donc :

$$T_1 = T = \left(\frac{a}{8}\right) (1,1,1) \quad \text{et} \quad T_2 = -T = -\left(\frac{a}{8}\right) (1,1,1)$$

$$V_1 = V_2 = \frac{1}{2} V^S$$

$$V^A = 0$$

Et l'expression (2.23) est mise sous la forme :

$$V(G) = V_G^S \cos(G \cdot T) + i V_G^A \sin(G \cdot T) \quad (2.24)$$

Où :

$\text{Cos}(G.T) = S^S(G)$ et $\text{Sin}(G.T) = S^A(G)$ représentent les facteurs de structure symétrique et antisymétrique respectivement.

De la relation:

$$V(G) = \sum_{\alpha} S^{\alpha}(G) V^{\alpha}(G) \quad (2.25)$$

que l'on peut reporter dans la relation traduisant le pseudopotentiel , on obtient :

$$V_{PS}^L(r) = \sum_{|G|} V(G) \cdot \exp[i(G.R)] \quad (2.26)$$

Puisque le pseudopotentiel total du cristal a été identifié, la pseudo-fonction d'onde (2.10) qui a la forme de la fonction de Bloch nous permet d'écrire l'équation séculaire sous la forme suivante :

$$\left| \frac{-\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V_G^S \cos(G.T) + iV_G^A \sin(G.T) - E_n(k) \delta_{GG'} \right| C_{nk}(G) = 0 \quad (2.27)$$

Cette équation séculaire possède une solution si et seulement si le déterminant est nul. C'est-à-dire,

$$\det \| H_{GG'(k)} - E_n(k) \delta_{GG'} \| = 0 \quad (2.28)$$

$$H_{GG'(k)} = \frac{-\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V^{\alpha}(|G - G'|) S^{\alpha}(G - G') \quad (2.29)$$

La convergence rapide de cette équation séculaire s'effectue à partir de :

$$|G| < |G_0| = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}} (11)^{\frac{1}{2}}$$

Parce que le pseudopotentiel s'annule pour les valeurs supérieures à G . Il suffit donc de connaître trois facteurs de forme pour la structure diamant qui possède un centre de symétrie :

$$V^S(111) = V_3^S$$

$$V^S(220) = V_8^S$$

$$V^S(311) = V_{11}^S$$

Mais pour la structure zinc-blende, en plus de ces facteurs de forme, on a besoin de trois autres facteurs de forme antisymétrique [8] :

$$V^A(111) = V_3^A$$

$$V^A(200) = V_4^A$$

$$V^A(311) = V_{11}^A$$

Les facteurs de forme symétriques V^S s'obtiennent à partir des structures monoatomiques telles que le Ge, Si, Sn, etc. d'après la méthode de Heine-Abarenkov [6.7]. Tandis que les facteurs de forme antisymétriques se déterminent expérimentalement d'après Cohen et Bergstresser [7].

Après la résolution de l'équation de Schrödinger, la structure de bandes obtenue peut être utilisée pour calculer la réflectivité optique $R(\omega)$. $R(\omega)$ calculée sera comparé à $R(\omega)$ expérimentale. Si la valeur théorique ne coïncide pas avec la valeur expérimentale, nous procédons alors à un ajustage des facteurs de forme $V(G)$. Une fois les facteurs de forme exacts sont déterminés, nous obtenons alors les vrais pseudopotentiels [2].

Les facteurs de forme contiennent l'information sur les interactions électroniques. Les facteurs de structure contiennent l'information relative à la géométrie structurale du système considéré. Le tableau 2.1 donne les facteurs de forme de deux semiconducteurs prototypes.

Tableau 2.1. Facteurs de forme du GaAs et ZnSe.

	$V_s(3)$	$V_s(8)$	$V_s(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
GaAs	-0.2396	0.0126	0.0600	0.0700	0.0500	0.0100
ZnSe	-0.2300	0.0100	0.0600	0.1800	0.1200	0.0300

En parcourant ce tableau certaines remarques s'imposent :

- Le signe du facteur de forme symétrique est positif ou négatif, selon que l'anion ou le cation occupe la position centrale (0, 0, 0) communément, c'est le cation qui occupe cette position. Le signe du facteur de forme antisymétrique est négatif suivant la convention citée plus haut.
- Les valeurs des facteurs de forme sont faibles et commencent à décroître en valeur absolue suivant des valeurs croissantes de G. Ceci est une conséquence de la propriété de la méthode du pseudopotentiel où nous avons vu que la transformée de Fourier du potentiel était faible et pouvait s'annuler rapidement.

En comparant les facteurs de forme de deux matériaux prototypes des familles III-V et II-VI : le GaAs et le ZnSe, on remarque que le facteur de forme antisymétrique $V_A(3)$ du ZnSe est plus grand que celui du GaAs. Ce paramètre $V_A(3)$ est lié de façon intime au caractère ionique car l'ionicité croit en allant de la famille III-V à la famille II-VI.

Sur la Figure 2.2 nous donnons le diagramme de (E. P.M) la méthode empirique du pseudopotentiel dans l'approximation locale.

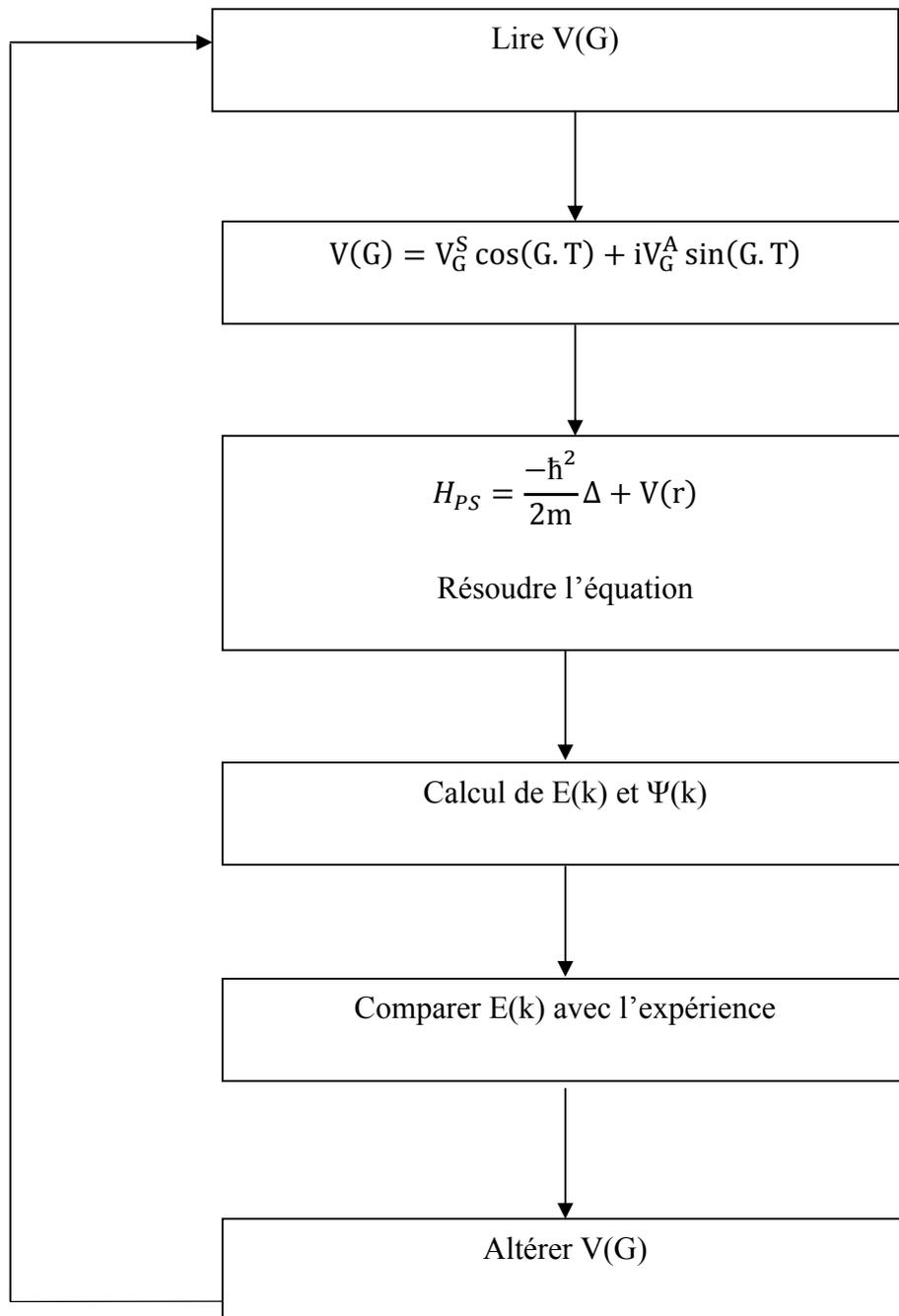


Fig. 2.2. Diagramme bloc de la méthode E. P.M locale.

2.3.2. Méthode du pseudopotentiel non-local

Le but de l'approche non-locale est de combler les insuffisances de l'approche précédente. Des expériences utilisant les rayons X ont prouvé que la technique du pseudopotentiel local ne donne pas de bons résultats concernant la densité de charge de quelques composés [3,9,10]. Cette approche a fait son apparition à partir des années 1976 [11,12] pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif.

La non-localité traduit la différence d'énergie qui existe entre le cœur et l'électron de valence. Elle est calculée pour chaque moment angulaire orbital ($l = 1, 2, 3, \dots$) [9,13]. Dans ce cas, le pseudopotentiel dépend du moment angulaire des fonctions d'ondes d'où le pseudopotentiel non-local est la somme du pseudopotentiel local et d'un terme de correction (dépendance énergétique avec chaque moment angulaire) [14].

Nous savons que le potentiel répulsif se trouve dans l'expression du pseudopotentiel, ce qui fait que ce dernier dépend également du moment angulaire des fonctions du cœur. C'est pour cela que le pseudopotentiel considéré sera la somme du pseudopotentiel local et le terme de correction qui simulerait les effets répulsifs à l'intérieur du cœur.

L'hamiltonien s'écrira comme suit:

$$H = H_L + H_{NL} \quad (2.30)$$

où:

$$H = \frac{p^2}{2m} + v_{ps}^L(r) + v_{ps}^{NL}(r, E) \quad (2.31)$$

$V_{ps}^L(r)$: représente le pseudopotentiel local décrit précédemment.

$V_{ps}^{NL}(r, E)$: représente la correction non-locale qui provient des différentes contributions

Le terme de correction non-locale peut s'écrire sous la forme

$$V_{ps}^{NL}(r, E) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) F_l(r) P_l \quad (2.32)$$

$A_l(E)$: représente la profondeur du puits en énergie.

$F_l(r)$: une fonction simulant l'effet des états du cœur ayant une symétrie l .

P_l : opérateur de projection qui extrait la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire.

Notons que seulement les composantes $l = 0, 1$ ou 2 sont significatives. Pour choisir la forme de $F_1(r)$, on utilise un puits de forme carrée ; cette forme a des avantages : une simplicité et une large application. Les modèles du pseudopotentiel non local diffèrent selon la forme choisie pour $F_1(r)$.

2.3.2.1. Les Modèles du pseudopotentiel non local

Dans cette approche non-locale trois modèles simulant la fonction $F_1(r)$ ont été extrêmement utilisés.

- Modèle d'Aschcroft

Dans ce modèle, $F_0(r) = 0$

L'indice zéro se réfère au paramètre non masqué. Cette dernière équation montre que le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'ondes des électrons de conduction sur les états du cœur (Figure 2.3.a) annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique [15,16].

- Modèle deHeine-Abarenkov

Plutôt que d'utiliser le potentiel exact dû à l'ion, Heine et Abarenkov ont proposé une méthode pour obtenir un modèle du pseudopotentiel pour les métaux. L'information sur l'ion est déduite des niveaux d'énergie atomiques tirés des données spectroscopiques plutôt que d'un calcul élaboré de mécanique quantique [2, 9]. La fonction $f_i(r)$ est définie comme suit :

$$f_i(r) = \theta(R_i - r) \quad (2.33)$$

$$\text{avec} \quad \theta(R_i - r) = \begin{cases} 0 & \text{Pour } r > R_1 \\ 1 & \text{Pour } r < R_1 \end{cases}$$

Le potentiel ionique est approché par un pseudopotentiel non local déduit de l'expérience. Dans ce modèle le puits est de forme carrée (voir figure 2.3.b). Il faut connaître le niveau de Fermi en valeur absolue pour déterminer le pseudopotentiel aux énergies qui nous intéressent

Le pseudopotentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V_I(r) = A_1\theta(R_1-r) \quad (2.34)$$

Où R_1 est le rayon effectif du cœur ionique.

Cette méthode n'exige qu'un minimum de calcul et donne de bons résultats pour les métaux normaux; elle a enfin l'avantage de tenir compte automatiquement des corrélations intra- atomiques.

- Modèle de Gauss

C'est le modèle le plus réaliste, il s'approche de l'expérience c'est-à-dire que ses résultats convergent vers ceux trouvés expérimentalement [2,17,19] .

Dans ce modèle,

$$F(r) = \exp\left(-\frac{r}{R_1}\right)^2 \quad (2.35)$$

La forme du pseudopotentiel (voir figure 2.3.c) est :

$$V_{NI} = A_1 \exp\left(-\frac{r}{R_1}\right)^2$$

avec A_1 : la profondeur du puits,
 R_1 : le rayon du cœur ionique.

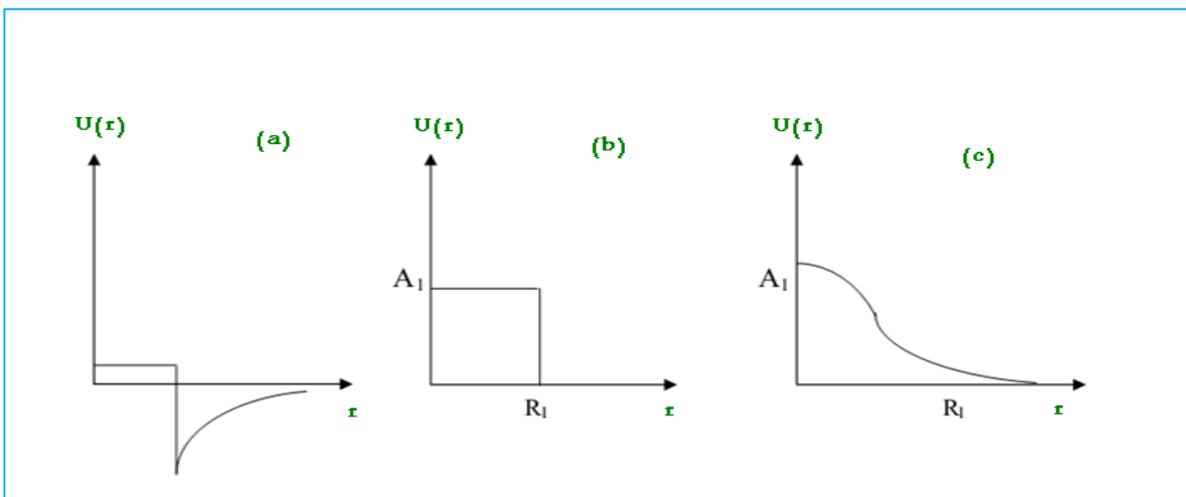


Fig. 2.3. Les modèles du pseudo-potentiel non local

2.4. L'ajustement des facteurs de forme

Les paramètres du pseudopotentiel $V^A(G^2)$ et $V^S(G^2)$ sont déterminés en comparant les gaps d'énergies aux points de hautes symétries avec les données expérimentales des transitions optiques en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces paramètres sont variés jusqu'à ce que l'on ait un bon accord avec le nombre maximum possible de transitions optiques.

Le calcul se fait suivant l'organigramme de la Figure 2.4. Dans la première étape nous choisissons convenablement les facteurs de forme de notre matériau. Ensuite on résout l'équation de Schrödinger avec les potentiels construits à l'aide des paramètres introduits. Les valeurs propres des énergies et les coefficients des fonctions sont utilisés pour reproduire la structure de bande calculée généralement en quelques points de haute symétrie. Cette structure est comparée à celle de l'expérience. La Figure 2.4 donne l'organigramme de la technique utilisée pour l'ajustement des facteurs de formes atomiques.

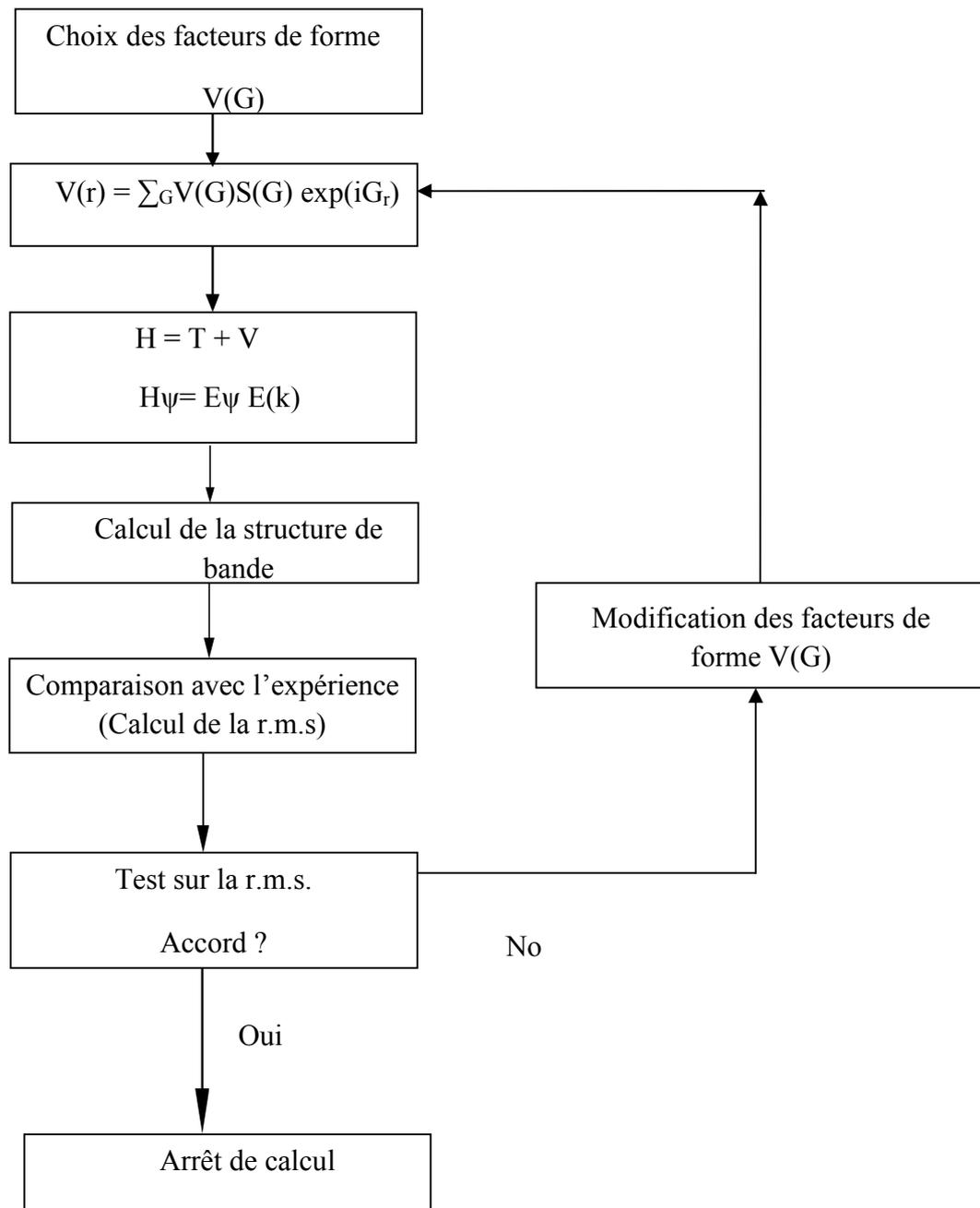


Fig. 2.4. L'organigramme de l'ajustement des facteurs de forme.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essentiel de l'approche théorique adoptée pour la détermination des états électroniques de nos quantum dots d'InAs et d'InSb sous investigation, à savoir la méthode empirique des pseudopotentiels. Nous rappelons que toutes les propriétés étudiées dans ce travail découlent essentiellement de ces états électroniques. Le comportement de ces propriétés ainsi que leur dépendance de la taille de nos nanocristaux seront présentés dans le chapitre qui suit.

Références

- [1] M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky, Springer Series in Solide –State Sciences(1986).
- [2] M.L.Cohen, V.Heine, Solid State Physics 24, Eds , H .Enrenreich ,F.Seitzand D.Turnbull, Academic press, New-York (1970).
- [3] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959)287. .
- [4] J. C. Phillips ,Phys. Rev. 112 (1958)685.
F. Bassani , V. Celli, J. Phys. Chem. Solid 20 (1961) 64.
M. L. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122 (1961) 1821.
B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, Phys. Rev. 127(1962) 276.
- [5] W. Pickett, Computer Phys. Reports 9(1989)115.
- [6] D. Brust, Phys. Rev. 134 (1964)A1337.
D. Brust, J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 9 (1962)94.
- [7] M. L. Cohen, T. Bergestresser, Phys. Rev. 141 (1966) 789.
M. L. Cohen and T. Bergestresser, Phys. Rev. 164 (1976) 1069.
- [8] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32 (1974)674.
W. A. Harrisson, Phys. Rev. B14(1976) 702.
- [9] I. V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 13(1965)529.
- [10] J. C. Phillips, K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 30 (1973)787.
- [11] P. K. Lam, M. L. Cohen, Phys. Rev . B25 (1982)6139.
- [12] J. R. Chelikowsky, M. L.Cohen, Phys. Rev. Lett. 31 (1973)1582.
J. R. Chelikowsky, M.L. Cohen,Phys. Rev. Lett. 32(1974) 674.
J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen,Phys.Rev. B10, (1974) 5095.
W. A. Harrisson, Phys. Rev. B14(1976) 702.
- [13] I. V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 13(1965)529.

- [14] J. C. Phillips, K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 30 (1973)787.
- [15] P. K. Lam, M. L. Cohen, Phys. Rev. B25 (1982)6139.
- [16] J. R. Chelikowsky, M. L.Cohen, Phys. Rev. Lett. 31 (1973)1582.
J. R. Chelikowsky, M.L. Cohen,Phys. Rev. Lett. 32(1974) 674.
J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen,Phys.Rev. B10, (1974) 5095.
- [17] W. A. Harrison, Phys. Rev. 136(1964)A1107.
- [18] J. Chelikowsky, M.L Cohen, Phys. Rev B14 (1976) 556.
- [19] W. A. Harrison, Benjamin, New york(1966).
- [20] N. W. Aschroft, Phys. Rev. Lett. 23 (1966)48.
- [21] M.Gell,al,Phys. Rev. B35(1987) 1196.
- [22] H. Nara, T. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 41(1976)1429.
- [23] H. Nara, A. Morita, J. Phys. Soc. 21 (1966) 1852.

Chapitre 3

RESULTATS & DISCUSSION

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'essentiel de nos résultats de modélisation et simulation des propriétés électroniques, optiques et phononiques des quantum dots d'InSb et d'InAs. Il s'agit en fait de dériver les différents gap d'énergie, le gap antisymétrique, le facteur d'ionicté, les masses effectives des porteurs, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques statique et de haute fréquence, la charge effective transverse ainsi que la dispersion phononique avec les paramètres qui lui sont connexes. Ces paramètres ont été également calculés en utilisant la méthode empirique du pseudopotentiel (EPM) [1]. L'effet du confinement quantique sur les propriétés étudiées a été mis en évidence

3.2. Propriétés optoélectroniques et phononiques des quantum dots d'InSb.

3.2.1. Propriétés électroniques

3.2.1.1. Gaps d'énergie

La Figure 3.1 représente le gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ (correspondant à la transition entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin), et les gaps indirects $E_{\Gamma-X}$ (entre le maximum de la bande de valence et l'énergie de la bande de conduction la plus basse au point de haute symétrie X et $E_{\Gamma-L}$ (entre le maximum de la bande de valence et l'énergie de la bande de conduction la plus basse au point de haute symétrie L) au sens défini dans les Réfs. [2,3] du quantum dot d'InSb comme fonctions de la taille de ces quantum dots. Il est clair que les trois gaps étudiés $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ diminuent rapidement et de façon monotone avec l'augmentation du diamètre d du quantum dot jusqu'à une valeur $d=6\text{nm}$. Au-delà de cette valeur ces gaps restent pratiquement constants. Ce comportement est un effet direct du confinement

quantique. L'on note aussi que quelque soit la taille des nanocristaux d'InSb dans la gamme étudiée (1 à 10 nm), notre matériau demeure à gap direct. Un comportement qualitativement similaire a été rapporté pour des nanocristaux de GaN [4], GaAs [5] et d'AlN [6].

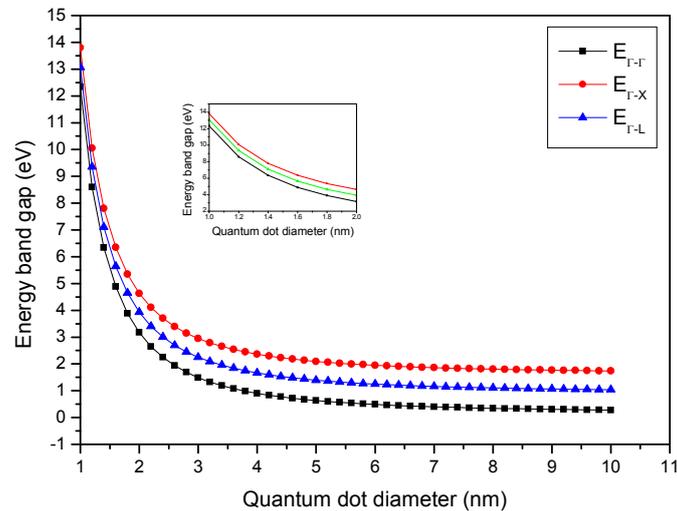


Fig. 3.1. Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.1.2. Largeur de la bande de valence

La largeur de la bande de valence des quantum dots d'InSb a été calculée pour différentes tailles et elle est représentée sur la Figure 3.2. On remarque que cette largeur de la bande de valence augmente d'abord très rapidement puis elle se stabilise lorsque la taille du nanocristal s'approche de 6 nm. L'on peut conclure alors que le confinement quantique a pour effet de réduire la largeur de la bande de valence. Cette réduction de largeur de la bande de valence suggère une diminution de l'ionicité en passant de l'InSb massif à des quantum dots d'InSb. Un comportement qualitativement identique a été rapporté par Gueddim et al. [4].

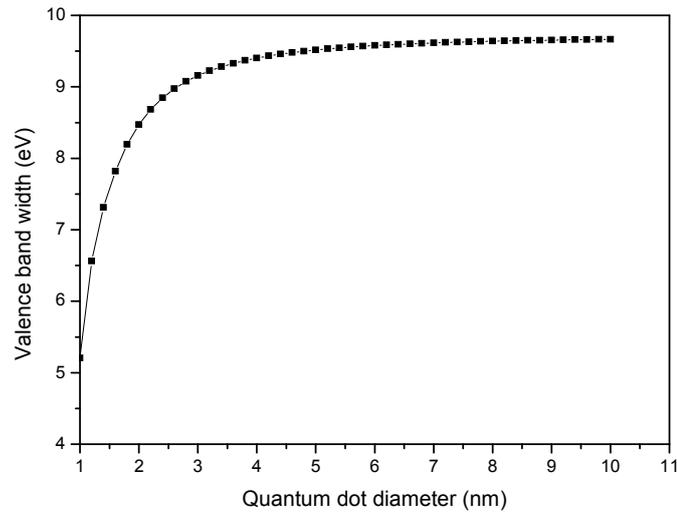


Fig. 3.2. Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.1.3. Masses effectives des porteurs

Les masses effectives des électrons et des trous lourds sont des paramètres déterminant la mobilité des porteurs. De cette manière, elles peuvent fournir d'importantes informations sur les propriétés de transport dans les semiconducteurs. Ces quantités sont habituellement déterminées théoriquement à partir de la structure des bandes d'énergie du matériau.

Théoriquement la masse effective est généralement un tenseur de rang 2 et dépend donc de la direction. Cependant, si l'on considère le cas idéal et simple où l'on se met dans l'approximation des bandes paraboliques, on peut déterminer les masses effectives au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction, comme étant des scalaires, à partir de la courbure des bandes selon l'expression suivante [7] :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.1)$$

k étant le vecteur d'onde et h la constante de Planck.

Des les masses effectives électrons et des trous lourds de l'InSb nanostructuré sont représentées sur les Figures 3.3 et 3.4. Ces quantités diminuent très rapidement lorsque la taille du nanocristal augmente de 1 à ≈ 6 nm puis demeurent pratiquement inchangées au de là de 6 nm. Un comportement similaire a été rapporté pour des quantum dots de GaN [4] et d'AlN [6].

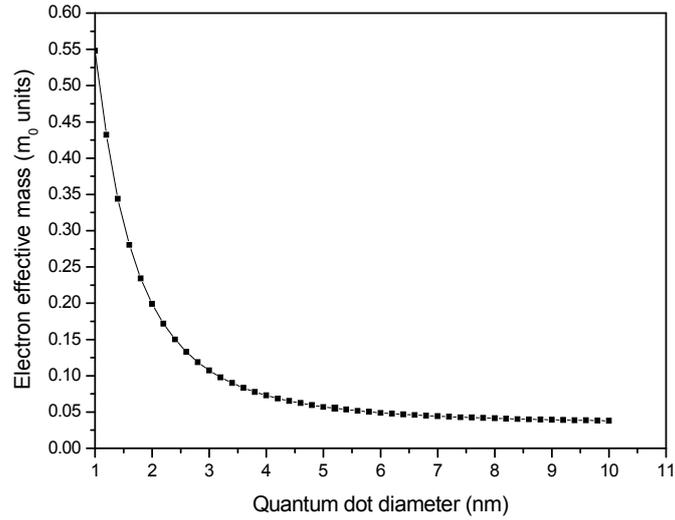


Fig.3.3. Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

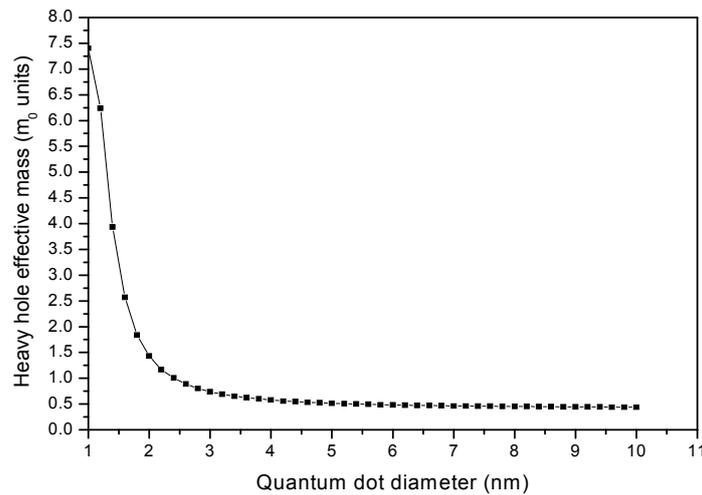


Fig.3.4. Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.1.4. Facteur d'ionicité

Le caractère des liaisons covalent, ionique, ou covalo-ionique entre les atomes d'un cristal est généralement caractérisé par le facteur d'ionicité (ou plus simplement ionicité) du cristal considéré [8,9].

L'ionicité d'un semiconducteur est donnée par [10] :

$$f_i = 1 - (1 - \alpha_p^2)^{3/2} \quad (3.2)$$

où α_p représente la polarité du matériau.

Le facteur d'ionicité des quantum dots d'InSb calculé en fonction du diamètre de ces quantum dots variant de 1 à 10 nm est représenté sur la Figure 3.5. On note une augmentation non linéaire de ce paramètre avec l'augmentation de la taille du nanocristal. Ainsi, le caractère ionique de notre matériau augmente à mesure que la taille du nanocristal augmente. L'on note aussi la très faible ionicité pour les quantum dots de diamètre 1 nm pour laquelle on est semblablement en présence d'un atome *artificiel*.

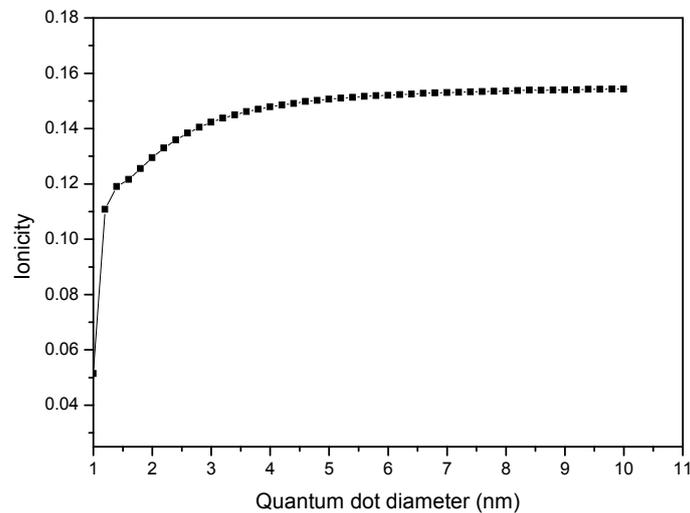


Fig. 3.5. Variation de l'ionicité en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.2. Propriétés optiques

3.2.2.1. Indice de réfraction

La valeur de l'indice de réfraction est une importante information lors de la conception des composants optoélectroniques à hétéro structures ainsi que d'autres dispositifs à guidage d'onde [11,12]. C'est pourquoi nous avons déterminé cet indice de réfraction dans le cas des quantum dots d'InSb de taille variable dans la gamme 1-10 nm.

L'indice de réfraction de notre matériau a été calculé en utilisant l'expression empirique de Hervé et Vandamme [13] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (3.3)$$

où $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV.

Nous avons adopté ce modèle car il est connu pour donner des résultats en meilleur accord avec l'expérience pour les semiconducteurs III-V que d'autres modèles [14,15].

La Figure .3.6 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille des quantum dots d'InSb. On remarque que cet indice de réfraction augmente d'abord très rapidement entre 1 et 6 nm puis se stabilise pratiquement entre 6 et 10 nm. On peut donc affirmer que toute augmentation de la taille du nanocristal entre 1 et 6 nm réduit considérablement le gap d'énergie et augmente sensiblement l'indice de réfraction.

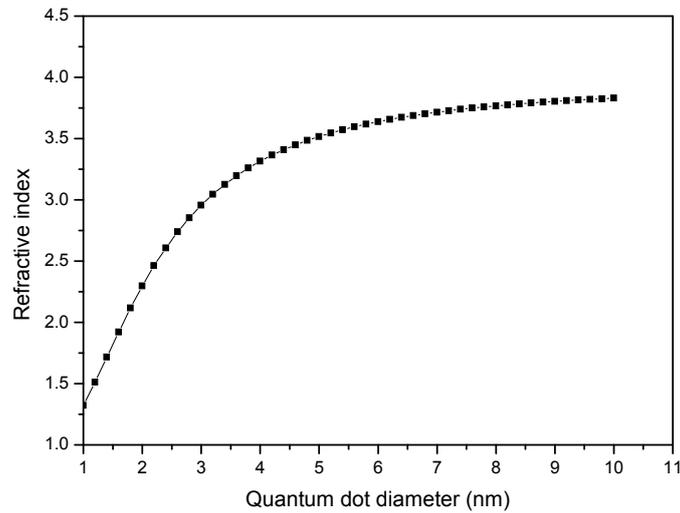


Fig.3.6. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.2.2. Constantes diélectriques

La constante diélectrique constitue une information essentielle lors de la conception des condensateurs ainsi que dans d'autres conditions où un matériau devrait introduire une capacité dans un circuit. Dans les matériaux polaires les déplacements atomiques créent des dipôles. Le champ électrique macroscopique qui en résulte est déterminé par une contribution non analytique à la matrice dynamique [4,16,17]. Il s'agit du tenseur des charges effectives de Born ainsi que du tenseur de la constante diélectrique de haute fréquence. Au vu de la symétrie cubique, ces tenseurs se réduisent à des scalaires [4].

La constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} est déterminée comme le carré de l'indice de réfraction [14] :

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (3.4)$$

Quant à la constante diélectrique statique ϵ_0 , elle est reliée à celle de haute fréquence à travers le modèle de Harrison [18] :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_{\infty} - 1} = 1 + \nu \quad (3.5)$$

où

$$\nu = \frac{\alpha_p^2(1+2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (3.6)$$

α_p et α_c étant respectivement la polarité et la covalencité du matériau reliées par [14] :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (3.7)$$

La Figure 3.7. représente les variations des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille de nanocristaux l'InSb allant de 1 à 10 nm. Les deux constantes diélectriques augmentent rapidement entre 1 et 6 nm puis tendent à devenir pratiquement constantes et valent respectivement 17.17 et 14.67 en accord avec les valeurs rapportés pour l'InSb massif (17.2 et 15.3). Etant donné que les constantes diélectriques du matériau nanocristallin sont plus faibles que leurs homologues du matériau massif, l'on peut affirmer la diminution de l'aptitude du nanocristal à emmagasiner l'énergie électromagnétique [4]. Ce résultat pour l'InSb est en très bon accord avec ce qui a été rapporté pour des nanocristaux de nitrure de gallium [4].

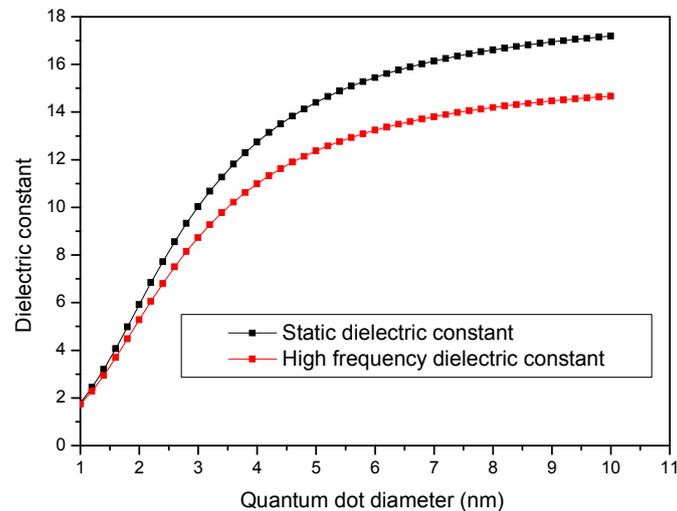


Fig.3.7. Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.2.3. Charge effective transverse

La charge effective transverse e_T^* est un paramètre de base permettant de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux à l'état solide. C'est une grandeur dynamique exprimant les effets de covalencité par rapport à une certaine valeur ionique [4,19].

La charge effective transverse est calculée par [20] :

$$e_T^* = \frac{\Delta z}{2} + \frac{4\alpha_p}{1+\alpha_p^2} \quad (3.8)$$

Où : $\Delta z = -z \text{ Ga} + z \text{ As}$, avec z étant la valence.

La variation de la charge effective transverse avec le diamètre des nanocristaux d'InSb est montrée sur la Figure 3.8. L'on remarque que lorsque le diamètre du nanocristal augmente e_T^* d'abord rapidement jusqu'à environ 6 nm puis se stabilise pratiquement. On peut conclure alors que e_T^* augmente en allant de l'InSb nanostructuré à l'InSb massif. Le confinement quantique dans l'InSb conduit par conséquent à une réduction de e_T^* . Ce comportement est similaire avec celui trouvé pour les quantum dots de GaN [4].

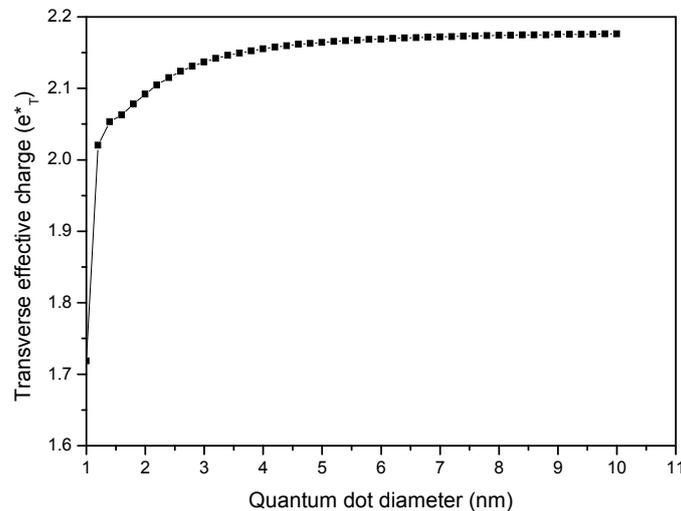


Fig.3.8. Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.3. Propriétés phononiques

3.2.3.1. Fréquences phononiques

Les fréquences phononiques longitudinale ω_{LO} et transversale ω_{TO} sont reliées à la constante diélectrique optique de haute fréquence. Elles peuvent être déterminées en utilisant les relations suivantes [10,21] :

$$\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} \quad (3.9)$$

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4\pi e_T^{*2} e^2}{M\Omega_0\epsilon_{\infty}} \quad (3.10)$$

Où

- M : la masse réduite double du cristal.
- Ω_0 : le volume occupé par un atome du cristal.
- ω_{LO} : la fréquence optique longitudinale.
- ω_{TO} : la fréquence optique transversale.
- e : la charge de l'électron.
- e_T^* : la charge effective transverse.

La Figure 3.9. montre la variation en fonction de la taille du nanocristal des fréquences phononiques ω_{TO} et ω_{LO} dans l'InSb nanostructuré. On note une claire amélioration de ω_{TO} et ω_{LO} par rapport à leur valeur dans le matériau massif correspondant à un diamètre $d \geq 6$ nm. L'on peut s'attendre donc à ce que les propriétés de vibration des quantum dot InSb ne diffèrent de valeur leur correspondant dans le volume que si $d \leq 6$ nm. La fréquence des phonons transverses montre un *blueshift* avec la diminution de d . Ceci est consistant avec les résultats expérimentaux de Seong et al. [22] et ceux théoriques [23] concernant des nanocristaux d'InP, et peut être expliqué par l'effet du confinement quantique sur les modes de phonons. L'on peut donc affirmer que l'effet du confinement des phonons dans le spectre de vibration est notable seulement lorsque le diamètre des quantum dots d est inférieur à 6 nm. Au-delà de cette valeur ω_{TO} et ω_{LO} valent 2.85×10^{13} et $3.09 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour l'InSb en accord avec leurs valeurs dans le volume rapportées dans [24].

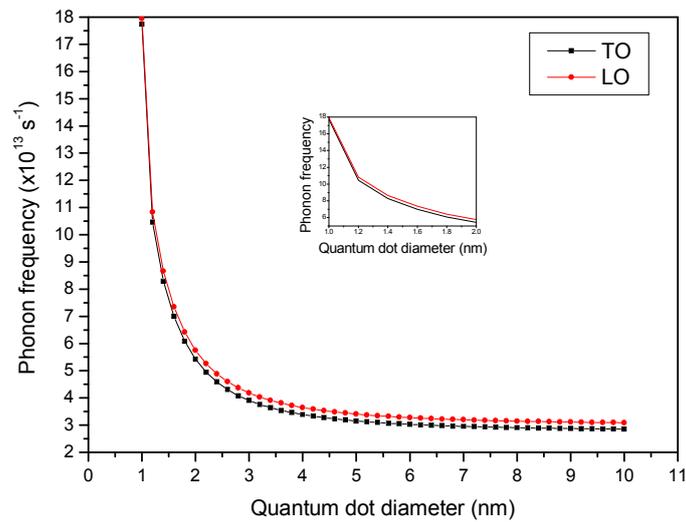


Fig.3.9. Variation des fréquences phononiques longitudinale et transeversale en fonction de la taille du nanocristal d’InSb.

3.2.3.2. Splitting LO-TO

La variation du splitting LO-TO en fonction de la taille des quantum dots d’InSb est montrée sur la Figure 3.10. Il est à noter l’amélioration du splitting LO-TO par rapport à sa valeur dans le volume pour $d \leq 6$ nm. Ceci pourrait être corrélé au caractère partiellement ionique des liaisons [24].

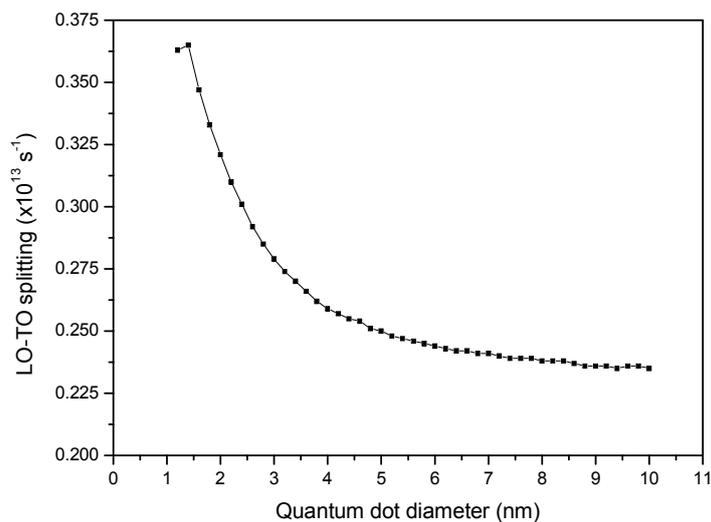


Figure 3.10. Variation du splitting LO-TO en fonction de la taille du nanocristal d’InSb

3.2.3.3. Paramètre de couplage de Fröhlich

Il s'agit d'une constante qui mesure le couplage entre l'électron et le phonon optique longitudinal [26]. Elle est donnée par la relation [21]:

$$\alpha_F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m_e^*}{2\hbar\omega_{LO}}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (3.11)$$

ϵ_0 : est la constante diélectrique du vide, m_e^* est la masse effective de l'électron, ϵ_s est la constante diélectrique statique et ϵ_∞ est la constante diélectrique de haute fréquence.

Les valeurs de la constante de Fröhlich α_F calculées pour différentes tailles de quantum dot d'InSb est représenté sur la Figure 3.11. pour l'InSb, α_F diminue non-linéairement entre 0 et 6 nm, valeur au-delà de laquelle elle demeure pratiquement inchangée.

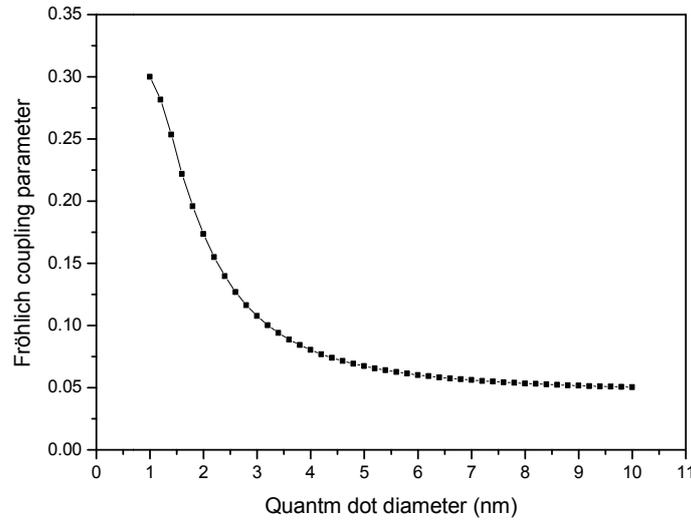


Fig.3.11. Variation du paramètre de couplage de Fröhlich en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.2.3.4. Température de Debye

La température de Debye des phonons optiques longitudinaux est un paramètre très important dans l'étude de la mobilité des polarons dans les limites [27]:

$$\theta_D k_B > \hbar\omega_{LO}$$

$$\text{ou } \theta_D k_B < \hbar\omega_{LO}$$

La température de Debye est classiquement donnée par [4]:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B} \quad (3.12)$$

θ_D étant la température de Debye, et k_B la constante de Boltzmann.

La Figure 3.12 illustre graphiquement la dépendance de la température de Debye des phonons optiques longitudinaux, θ_D , de la taille de quantum dot d'InSb. On note que, pour InSb, la température de Debye augmente très rapidement lorsque le diamètre de InSb nanocristallin diminue de 3 à 1 nm, elle augmente également mais avec une pente bien inférieure que précédemment lorsque diminue de 6 à 3 nm. Du delà de 6 nm, θ_D reste pratiquement inchangée et correspond à la valeur 235.8 K (InSb) correspondant au matériau massif [25].

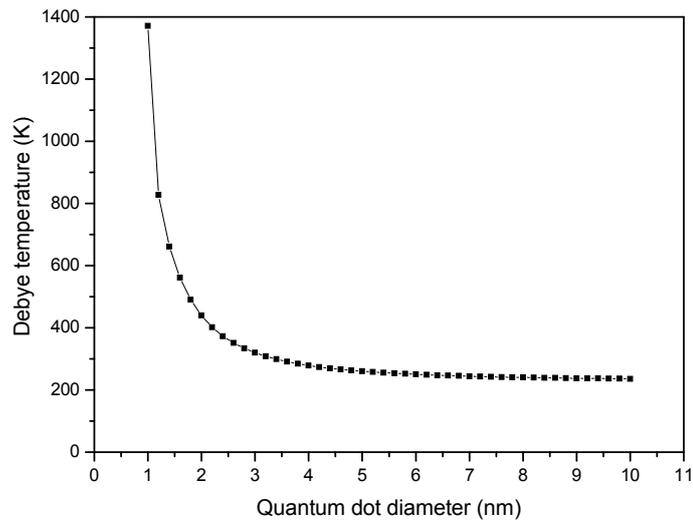


Fig. 3.12. Variation de la température de Debye en fonction de la taille du nanocristal d'InSb.

3.3. Propriétés optoélectroniques et phononiques des quantum dots d'InAs

3.3.1. Propriétés électroniques

3.3.1.1. Gaps d'énergie

La dépendance du gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$, des gaps indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ des quantum dot d'InAs est présentée sur la Figure 3.13. Par inspection de cette figure, l'on peut noter que les trois gaps considérés $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ diminuent rapidement et de façon monotone avec l'augmentation du diamètre d du quantum dot jusqu'à une valeur $d=6\text{nm}$. Au-delà de cette valeur ces gaps demeurent pratiquement inchangés. Ainsi, le confinement quantique se traduit par une ouverture des gaps d'énergie pour des tailles inférieures à 6nm . En outre, l'InAs nanostructuré demeure à gap direct pour toute la gamme des diamètres considérée de 1 à 10 nm. Un comportement qualitativement similaire a été rapporté pour des nanocristaux de GaN [4], GaAs [5] et d'AlN [6].

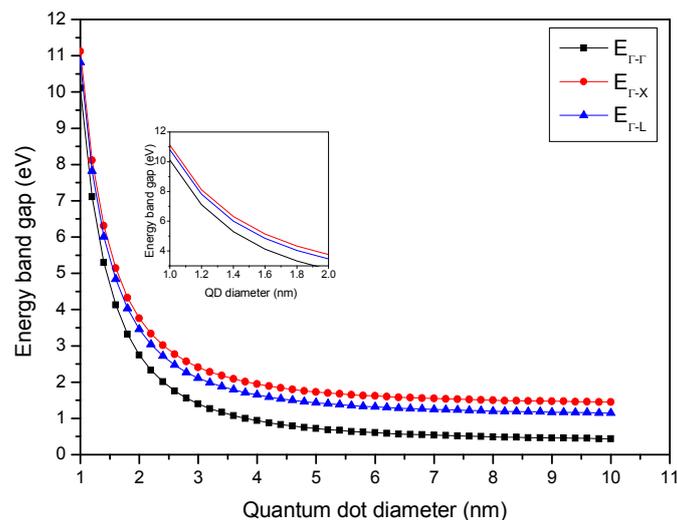


Fig. 3.13. Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.1.2. Largeur de la bande de valence

La Figure 3.14 montre la dépendance de la largeur de la bande de valence des nanocristaux d'InAs du diamètre de ces nanocristaux. Cette largeur de bande de valence augmente d'abord très rapidement puis elle se stabilise lorsque la taille du nanocristal s'approche de 6nm . L'on peut conclure alors que le confinement quantique a pour effet de réduire la largeur de la bande de valence.

Cette réduction de largeur de la bande de valence peut être considérée comme un indice reflétant la diminution de l'ionicté du cristal en passant de l'InAs massif à l'InAs nanostructuré. Un comportement qualitativement identique a été rapporté par Gueddim et al. [4].

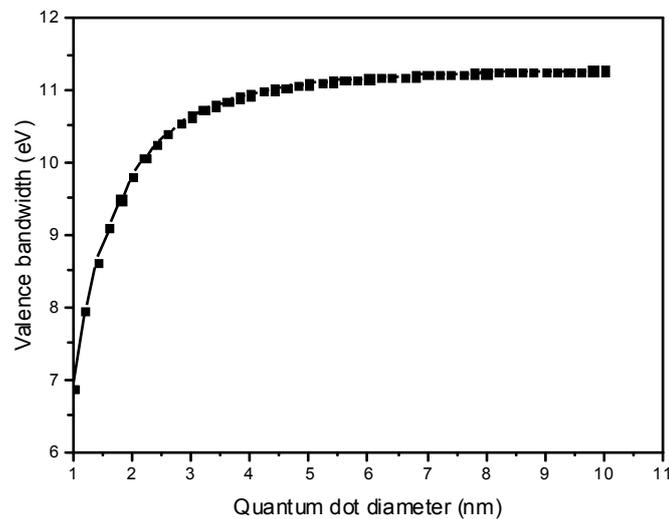


Fig. 3.14. Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.1.3. Masses effectives des porteurs

Les masses effectives des électrons et des trous lourds de l'InAs nanostructuré représentées sur les Figures 3.15 et 3.16, diminuent très rapidement lorsque la taille du nanocristal augmente de 1 à ≈ 6 nm puis demeurent pratiquement inchangées au-delà de 6 nm. Un comportement similaire a été rapporté pour des quantum dots de GaN [4] et d'AlN [6].

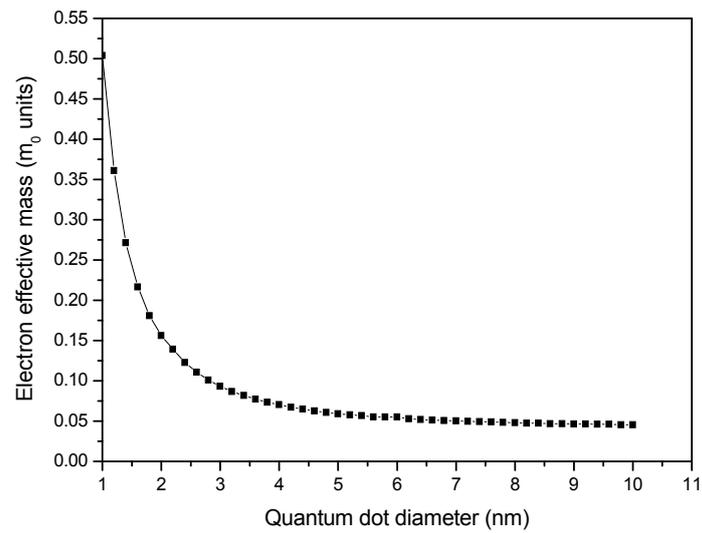


Fig.3.15. Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

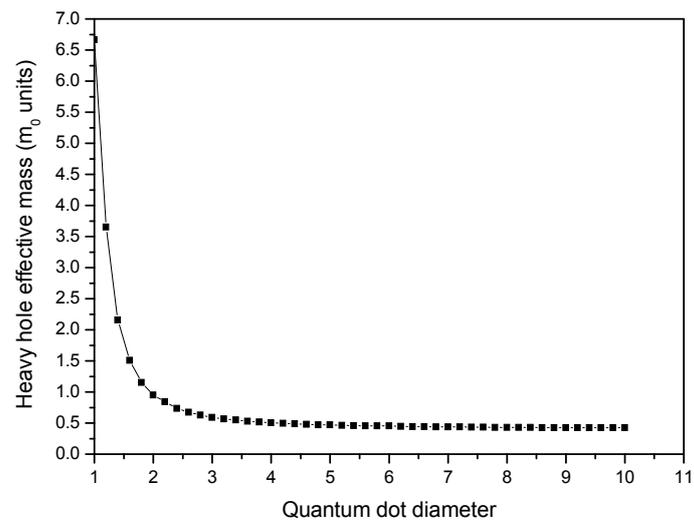


Fig. 3.16. Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.1.4. Facteur d'ionicté

Le facteur d'ionicté des quantum dots d'InAs a été calculé en fonction du diamètre de ces quantum dots pris dans l'intervalle 1-10 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur

La Figure 3.17. On note une augmentation non linéaire de ce paramètre avec l'augmentation de la taille du nanocristal. Ainsi, le caractère ionique de notre matériau augmente à mesure que la taille du nanocristal augmente. L'on note aussi la très faible ionicité pour les boîtes quantiques de diamètre 1 nm pour au quelle le quantum dot est comparable à un atome *artificiel*.

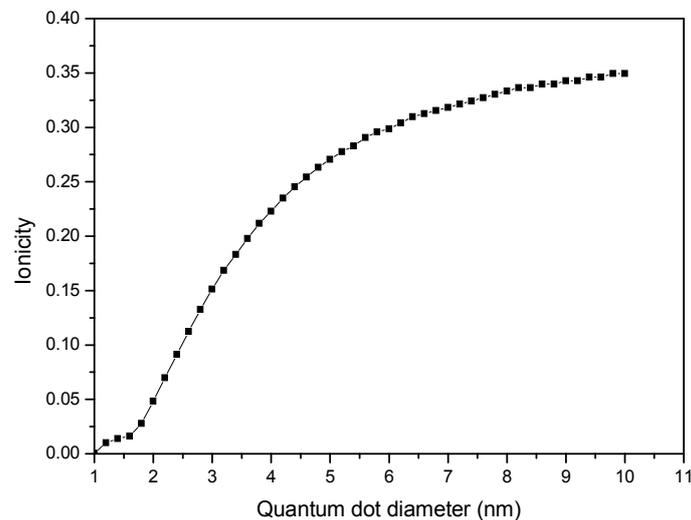


Fig. 3.17. Variation de l'ionicté en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.2. Propriétés optiques

3.3.2.1. Indice de réfraction

La Figure 3.18 représente l'indice de réfraction comme fonction de la taille du nanocristal d'InAs. On remarque que cet indice de réfraction augmente d'abord très rapidement entre 1 et 6 nm puis reste pratiquement inchangé entre 6 et 10 nm. On peut donc affirmer que toute augmentation de la taille du nanocristal entre 1 et 5 nm réduit considérablement le gap d'énergie et augmente sensiblement l'indice de réfraction.

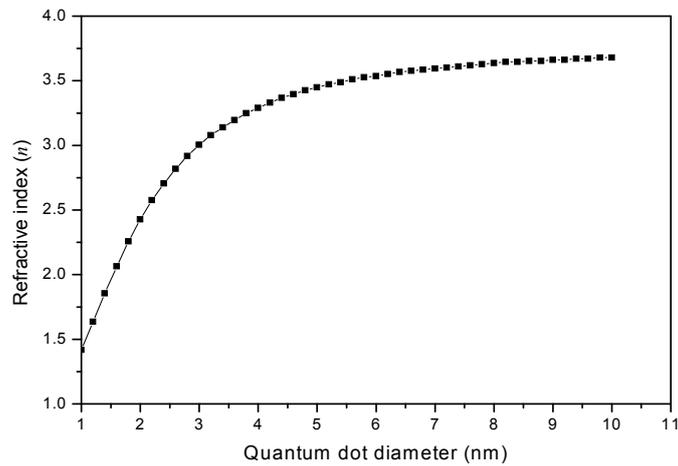


Fig. 3.18. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.2.2. Constantes diélectriques

Le comportement des constante diélectrique statique et de haute fréquence lorsque la taille du nanocrystal d'InAs augmente de 1 à 10 nm est illustré par la Figure 3.19. Les deux constantes diélectriques augmentent rapidement entre 1 et 6 nm puis tendent à devenir pratiquement constantes et valent respectivement 17.5 et 12.5 en accord avec les valeurs rapportés pour l'InAs massif (14.3 et 11.6). Etant donné que les constantes diélectriques du matériau nanocristallin sont plus faibles que leurs homologues du matériau massif, l'on peut affirmer la diminution de l'aptitude du nanocristal à emmagasiner l'énergie électromagnétique [4]. Ce résultat pour l'InAs est en très bon accord avec ce qui a été rapporté pour des nanocristaux de nitrure de gallium [4].

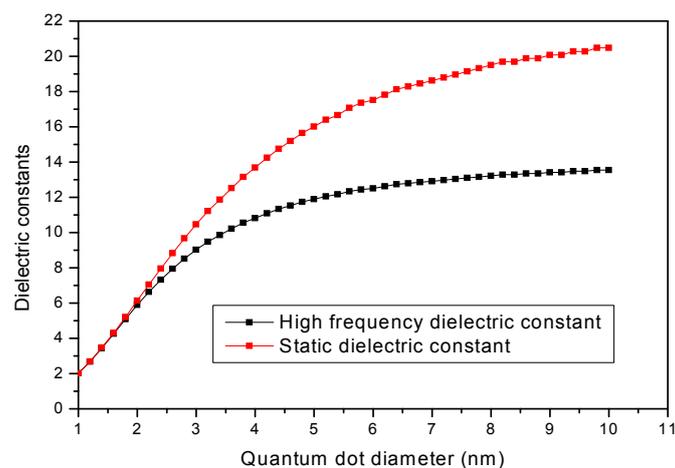


Fig. 3.19. Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.2.3. Charge effective transverse

La variation de la charge effective transverse avec le diamètre du nanocristal d'InAs est montrée sur la Figure 3.20. L'on remarque que lorsque le diamètre du nanocristal augmente e_T^* augmente d'abord rapidement jusqu'à environ 6 nm puis se stabilise pratiquement. On peut conclure alors que e_T^* augmente en allant de l'InAs nanostructuré à l'InAs massif. Le confinement dans l'InAs conduit par conséquent à une réduction de e_T^* . Ce comportement est similaire avec celui trouvé pour les quantum dots de GaN [4].

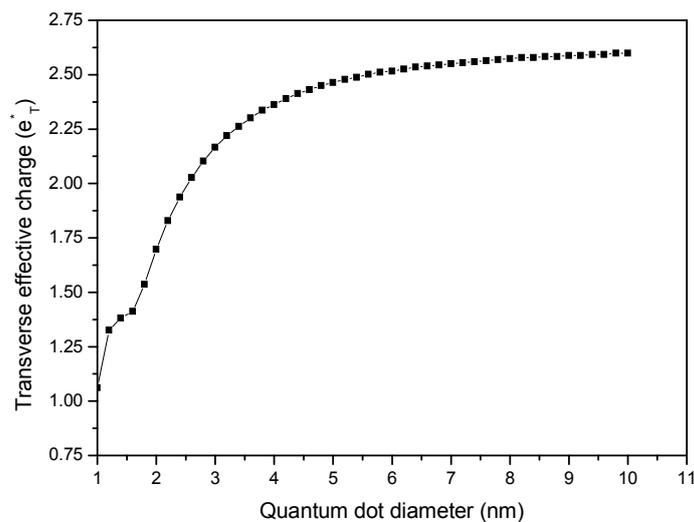


Fig. 3.20. Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3. 3. Propriétés phononiques

3.3.3.1. Fréquences phononiques

La Figure 3.21 montre la variation en fonction de la taille du nanocristal des fréquences phononiques ω_{TO} et ω_{LO} dans l'InAs nanostructuré. On note une claire amélioration de ω_{TO} et ω_{LO} par rapport à leurs valeurs respectives dans le matériau massif correspondant à un diamètre $d \geq 6$ nm. L'on peut s'attendre donc à ce que les propriétés de vibration des quantum dot InAs ne diffèrent de leurs valeurs correspondantes dans le volume que si $d \leq 6$ nm. La fréquence des phonons transverses montre un *blueshift* avec la diminution de d . Ceci est consistant avec les résultats expérimentaux de Seong et al. [22] et ceux théoriques [23] concernant des nanocristaux d'InP, et peut être expliqué par l'effet du confinement quantique sur les modes de phonons. L'on peut donc affirmer que l'effet du confinement des phonons dans le spectre de vibration est notable seulement lorsque le

diamètre des quantum dots d est inférieur à 6 nm. Au-delà de cette valeur ω_{TO} et ω_{LO} valent 2.6×10^{13} et $3.19 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour l'InAs, en accord avec leurs valeurs dans le volume rapportées dans [24]

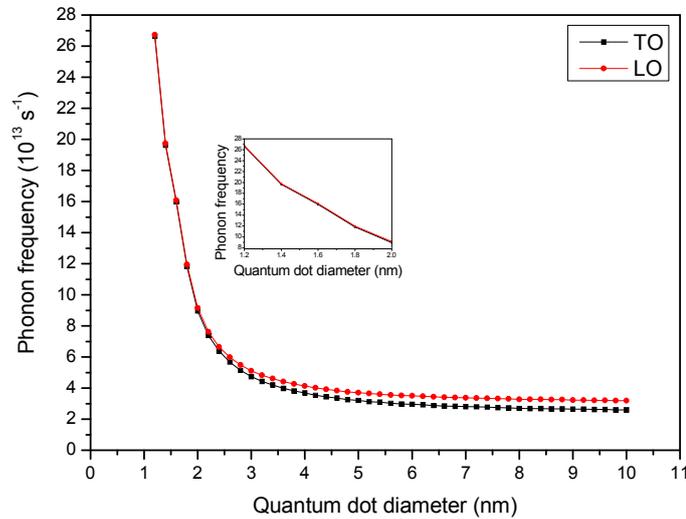


Fig.3.21. Variation des fréquences phononiques longitudinale et transversale en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.3.2. Splitting LO-TO

La variation du splitting LO-TO en fonction de la taille des quantum dots d'InAs est montré sur la Figure 3.22. Il est à noter l'amélioration du splitting LO-TO par rapport à sa valeur dans le volume pour $d \leq 6$ nm. Ceci pourrait être corrélé au caractère partiellement ionique des liaisons [23].

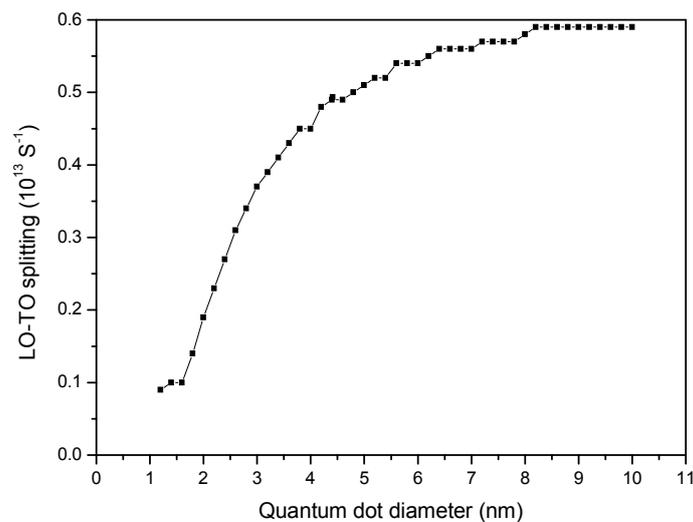


Fig.3.22. Variation du splitting LO-TO en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.3.3. Paramètre de couplage de Fröhlich

Les valeurs de la constante de Fröhlich α_F calculées pour différentes tailles de quantum dot d'InAs est représenté sur la Figure 3.23. Pour l'InAs, α_F augmente non-linéairement entre 1 et 6 nm, puis elle présente un effet de saturation entre 6 et 10 nm. Ce comportement du paramètre de couplage de Fröhlich bien que contraire à celui de l'InAs est en bon accord, qualitativement, avec celui rapporté pour l'InP nanostructuré [27].

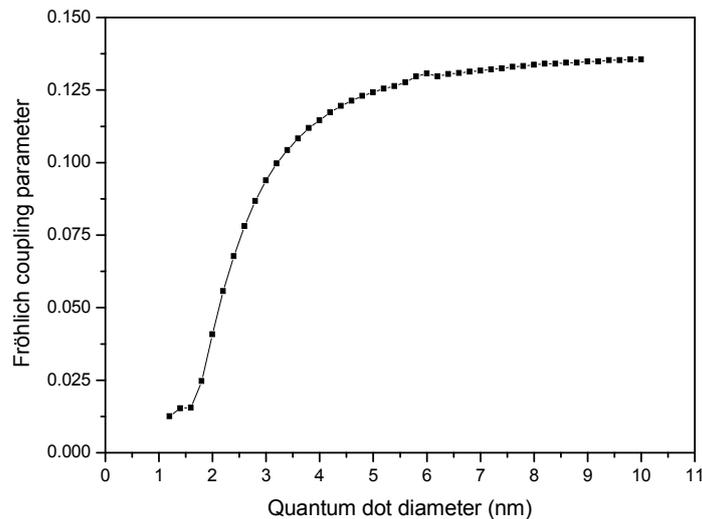


Fig. 3.23. Variation du paramètre de couplage de Fröhlich en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.3.3.4. Température de Debye

La Figure 3.24 illustre graphiquement la dépendance de la température de Debye des phonons optiques longitudinaux, θ_D , de la taille de nos quantum dots d'InAs. On note que, pour d'InAs matériau sous investigation, la température de Debye augmente très rapidement lorsque le diamètre de d'InAs nanocristal diminue de 3 à 1 nm, elle augmente également mais avec une pente bien inférieure que précédemment lorsque diminue de 6 à 3 nm. Du delà de 6 nm, θ_D reste pratiquement inchangée et correspond au valeur 244 K (InAs) correspondant au matériau massif [24].

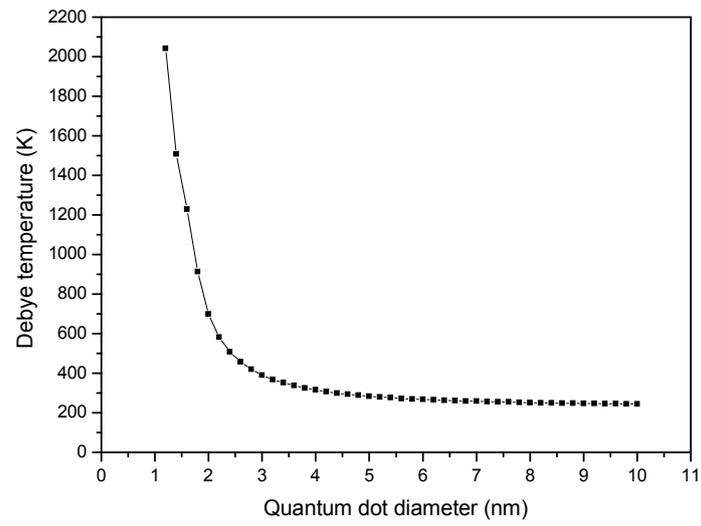


Fig.3.24. Variation de la température de Debye en fonction de la taille du nanocristal d'InAs.

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés électroniques et optiques comme les gaps d'énergie direct et indirects, les constantes diélectriques statique et de haute fréquence, la charge effective transverse ; nécessaires au calcul des propriétés phononiques sous examen ; à savoir : les fréquences phononiques longitudinale et transversale, leur splitting ainsi que le paramètre de couplage de Fröhlich et la température de Debye.

L'effet de la taille des nanocristaux sur toutes les grandeurs étudiées a été explicité dans le but d'examiner l'effet du confinement quantique sur les propriétés explorées. L'on a pu montrer que cet effet affecte toutes les propriétés des matériaux sous investigation en deçà d'une taille caractéristique des nanocristaux.

Les résultats obtenus seront présentés de façon sommaire dans la conclusion générale de notre travail.

Références

- [1] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [2] A.Gueddim, N.Bouarissa, R.Zerdoum, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1618.
- [3] A.Gueddim, N.Bouarissa, R.Zerdoum, *Phys. Scr.* 80 (2009) 015701 (1-7).
- [4] A.Gueddim, T.Eloud, N.Messikine, N.Bouarissa, *Superlatt. and Microstruct.*, 77 (2015) 124.
- [5] N.H.M. El Wadiy, N.Bouarissa, M.A. khan, *Phys. Scr.* 84 (2011) 015704.
- [6] A.Hafaiedh, N.Bouarissa, *Physica E* 43 (2011) 1638.
- [7] W.Nakwaski, *Effective masses of electrons and heavy holes in GaAs, InAs, AlAs and their ternary compounds*, *Physica B* 210 (1995) 1 and references cited therein.
- [8] J.C.Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic, New York, 1976.
- [9] W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, 1980.
- [10] S.Y.Davydov, S.K.Tikhonov, *Semiconductors* 32 (1998) 947.
- [11] A. Gueddim, N. Bouarissa, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7336.
- [12] O. A. Al-Hagan, N. Bouarissa, A. Gueddim, H. Algarni, T.F. Alhuwaymel, M.Ajmal Khan, *Physica B: Condensed Matter* 543 (2018) 54.
- [13] P.J.L.Herve, L.K.J.Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [14] V.P.Gupta, N.M.Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* 100 (1980) 715.
- [15] N.M.Ravindra, S.Auluck, V.K.Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93 (1979) 155.
- [16] P.Giannozzi, S.Gironcoli, P.Pavone and S.Baroni, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [17] J.M.Wagner and F.Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 4526.
- [18] G.A.Samara, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 3494.
- [19] K.W.Lee and W.E.Pickett, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 085308.
- [20] N.Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.

- [21] C. Kittel, Introduction to Solid-State Physics, 5th edn., Wiley, New York (1976).
- [22] M.J.Seong, O.I. Micic, A.J. Nozik, A. Mascarenhas, and H.M. Cheong, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 185.
- [23] N.Bouarissa, J. Computational and Theoretical Nanoscience, Vol. 10 (2013) 1284.
- [24] S.Adachi, Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors, J.Wiley and Sons, England, 2005.
- [25] M. Simon, Contrôle optique de l'exciton dans des boîtes quantiques Individuelles, Thèse doctorat, Univ. Toulouse III – INSA, 2010.
- [26] M.Sayeh, Etude des propriétés excitoniques et polaroniques de l'alliage ternaire $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, Mémoire de Master, Univ. Djelfa, 2012
- [27] M.Sayeh, Etude des propriétés excitoniques et polaroniques de l'alliage ternaire $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, Mémoire de Master, Univ. Djelfa, 2012

CONCLUSION

Les objectifs que nous nous étions fixés dans le cadre de cette thèse ont été largement atteints. En effet, nous avons examiné la structure électronique et l'effet du confinement quantique sur les propriétés électroniques, optiques et phononiques des quantum dots d'InSb et d'InAs. Nous avons étudié la variation de ces propriétés avec la taille des nanocristaux et nous avons déterminé le seuil (rayon de Bohr) en deçà duquel les effets du confinement quantique se montrèrent appréciables.

Cette étude a été menée dans le cadre de la méthode empirique du pseudopotentiel. Il est vrai que cette approche ne peut remplacer les méthodes du premier principe, cependant elle présente l'avantage de donner des résultats plus précis sans demander des temps de calculs aussi longs que ceux des méthodes ab-initio.

Les principaux résultats de notre travail se résument ainsi:

- On note que les trois gaps étudiés $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ diminuent rapidement et de façon monotone avec l'augmentation du diamètre d du quantum dot jusqu'à une valeur $d = 6\text{nm}$ pour les deux nanocristaux InAs et InSb.
- La largeur de la bande de valence des nanocristaux pour d'InAs et InSb augmente d'abord très rapidement puis elle se stabilise lorsque la taille du nanocristal s'approche de 6nm. Cette réduction de largeur de la bande de valence peut être considérée comme un indice reflétant la diminution de l'ionicté du cristaux .
- Les masses effectives électrons et des trous lourds d'InAs et InSb nanostructurés diminuent très rapidement lorsque la taille des nanocristaux augmente de 1 à ≈ 6 nm puis demeurent pratiquement inchangées au-delà de 6 nm.

- Le facteur d'ionicté des quantum dots d'InAs et InSb présente une augmentation non linéaire avec l'augmentation de la taille du nanocristal. Ainsi, le caractère ionique de nos matériaux augmente à mesure que la taille du nanocristaux augmente.
- L'indice de réfraction comme fonction de la taille des nanocristaux d'InAs et InSb augmente d'abord très rapidement entre 1 et 6 nm puis reste pratiquement inchangé entre 6 et 10 nm.
- Les constantes diélectriques statique et de haute fréquence augmentent rapidement entre 1 et 6 nm puis tendent à devenir pratiquement constantes et valent respectivement 17.5 et 12.5 pour l'InAs et 17.17 et 14.67 pour l'InSb. Etant donné que les constantes diélectriques du matériau nanocristallin sont plus faibles que leurs homologues du matériau massif, l'on peut affirmer la diminution de l'aptitude du nanocristal à emmagasiner l'énergie électromagnétique.
- Lorsque le diamètre du nanocristal augmente, la charge effective transverse e_T^* augmente d'abord rapidement jusqu'à environ 6 nm puis se stabilise pratiquement.
- Les fréquences phononiques ω_{TO} et ω_{LO} dans l'InAs et l'InSb nanostructurés présentent une claire amélioration rapport à leurs valeurs respectives dans le matériau massif correspondant à un diamètre $d \geq 6$ nm. L'on peut s'attendre donc à ce les propriétés de vibration des quantum dots InAs et InSb ne diffèrent des valeurs leurs correspondant dans le volume que si $d \leq 6$ nm. Au-delà de cette valeur, ω_{TO} et ω_{LO} valent respectivement 2.6×10^{13} et $3.19 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour l'InAs, et 2.85×10^{13} et $3.09 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour l'InSb.
- Les Splitting LO-TO en fonction de la taille des quantum dots d'InAs et d'InSb sont également améliorés par rapport à sa valeur dans le volume pour $d \leq 6$ nm. Ceci pourrait être corrélé au caractère partiellement ionique des liaisons.
- Les valeurs de la constante de Fröhlich pour l'InAs, α_F augmente non-linéairement entre 1 et 6 nm, puis elle présente un effet de saturation entre 6 et 10 nm. Par contre

pour l'InSb, α_F diminue non-linéairement entre 0 et 6 nm, valeur au-delà de laquelle elle demeure pratiquement inchangée.

- Pour les deux structures sous investigation, la température de Debye augmente très rapidement lorsque le diamètre de nos nanocristaux diminue de 3 à 1 nm, elle augmente également mais avec une pente bien inférieure que précédemment lorsque d diminue de 6 à 3 nm. Au delà de 6 nm, θ_D reste pratiquement inchangée et correspond aux valeurs 244K (InAs) et 235.8K (InSb) correspondant aux matériaux massif

Nos résultats montrent alors toute l'importance que possède le confinement quantiques et son influence sur les propriétés électroniques, optiques et phononiques de l'InAs et l'InSb nanostructurés et sont généralement en bon accord avec la tendance globale des données expérimentales et/ou théoriques disponibles dans la littérature.

Finalement, il serait très intéressant, comme perspective du présent travail de procéder à la synthèse des nanocristaux d'InAs ou/et d'InSb pour d'éventuelles applications optoélectroniques telles que les lasers ou les cellules photovoltaïques de troisième génération.