

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة  
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا  
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك  
Département d'Électronique



## Mémoire de Master

Option Électronique  
Spécialité Micro-Optoélectronique

présenté par

ABDESSELAMYENE NESRINE

&

CHAMMA LEILA

# Etude et simulation des structures cœur-coquille (core-shell) à base de CdSe/CdS

Proposé par : M<sup>r</sup> NACER SAID

Année Universitaire 2015-2016

## Remerciements

---

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la persévérance pour terminer ce modeste travail.

Nous n'aurions pas pu accomplir ce travail seules. Ce sont les compétences, la disponibilité et les encouragements de toutes les personnes qui nous entourent qui nous ont permis de poursuivre et d'achever cette maîtrise. Nous tenons donc à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin et de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail.

Nous adressons tout d'abord nos vifs remerciements, nos reconnaissance et nos profond respect à notre Encadreur Mr NACER SAID pour nous a constamment guidé tout long de notre projet et pour les précieux conseils qu'il nous a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Nous exprimons de même nos remerciements les plus sincères aux honorables membres de jury d'avoir accepté d'être examinateurs.

Nous exprimons notre profonde gratitude à nos professeurs qui nous ont soutenus durant notre formation à l'université USDB.

Finalement, nous ne pouvons passer sous silence l'incroyable support que nos familles, nos amis et nos collègues nous ont donné. Pour leur patience et leur constante écoute malgré la nature du sujet, pour leur support et leurs encouragements, nous les remercions.

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mon meilleur exemple ma chère mère et mon cher père pour leur amour, leurs encouragements et leur soutien.*

*A mes sœurs : Akila, Yousra.*

*A mes frères : Salim, khalad, Farouk, Tarak.*

*A mon fiancé.*

*A mes neveux : Sondosse, Rayan.*

*A toute la famille CHAMMA.*

*A Tous (tes) ceux (celles) qui me sont chers (es).*

*LEILA*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à celle qui a donné un sens à mon existence ma chère mère, et à mon cher père pour leur amour, leur patience, leur générosité, leur encouragements, leur appui moral et financier.*

*A mon cher fiancé*

*A mes très chers frères.*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux qui portent pour moi dans leurs cœurs le même amour que je porte pour eux dans mon cœur.*

*Nesrine*

---

## ملخص:

يركز هذا العمل على دراسة ومحاكاة بنية ذات بئر كمومي، بنية ذات قلب/قوقعة ثنائية الأبعاد وثلاثية الأبعاد. البنية التي قمنا بدراستها هي CdS/CdSe/CdS

الطريقة المستخدمة في المحاكاة هي طريقة العناصر المحدودة.

قمنا بحساب طاقة التكميم للنواقل، احتمال الوجود، طاقة الانتقال و طول موجة الانتقال، و هذا من اجل البنيات الثلاثة.

قمنا بدراسة تأثير أبعاد الهيكل، بينت نتائج المحاكاة أن هذه الأبعاد تلعب دور مهم جدا.

**كلمات المفاتيح:** بئر الكم؛ قلب/قوقعة؛ العناصر المحددة

---

**Résumé:** Ce travail porte sur l'étude et la simulation d'une structure à puits quantique, et les structures cœur/coquille à deux dimensions et à trois dimensions. La structure que nous avons considérée est CdS/CdSe/CdS. La méthode utilisée dans les simulations est la méthode des éléments finis. Nous avons déterminé les énergies de quantification des porteurs, la probabilité de présence, l'énergie de transition et la longueur d'onde d'émission pour les trois structures. L'influence des dimensions de la structure a été étudiée et les résultats de simulation montrent qu'elles jouent un rôle très important.

**Mots clés:** puits quantique; cœur/coquille; éléments finis.

---

**Abstract:** This work concerns with the study and simulation of quantum well, and core/shell structure for two dimensions and three dimensions, the structure that we have considered is CdS/CdSe/CdS, the method used in the simulation is the final elements method. We have determined the porters quantification energy, the presence probability, the transition energy and emission wave length for the three previous structure. The structure dimensions influence has been studied and the simulation results prove that they have a very important role.

**Keywords:** quantum wells; core/shell; final elements.

---

## Listes des acronymes et abréviations

$V_0$ : Potentiel du puits quantique.

$m_0$ : masse de l'électron libre.

$m_1$ : masse effective des porteurs dans le puits.

$m_2$ : masse effective des porteurs dans la barrière.

$m_e^*$ : masse effective des électrons.

$m_h^*$ : masse effective des trous.

$\hbar$ : constante de Planck réduite.

$\Psi$ : fonction d'onde.

$d$ : largeur de puits quantique.

$V_c$ : barrière de potentiel dans la bande de conduction.

$V_v$ : barrière de potentiel dans la bande de valence.

$n$ : nombre quantique.

$E$ : l'énergie totale de l'électron.

$E_c$ : bande de conduction.

$E_v$ : bande de valence.

$E_n$ : énergie de quantification.

$E_{tr}$ : énergie de transition.

$E_e$ : énergie de quantification des électrons.

$E_h$ : énergie de quantification des trous.

$\lambda$ : longueur d'onde d'émission.

## Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre1 Généralités sur les semi-conducteurs.....</b>	<b>4</b>
1.1Introduction .....	4
1.2Généralités sur les Semi- conducteurs .....	4
1.3 Les semi conducteur II -VI .....	5
1.3.1 Les matériaux binaires.....	6
1.3.2 Les structures cristallines.....	7
1.3.3 Zone de Brillouin et réseau réciproque .....	9
1.4 Structure de bande.....	10
1.5 Gap direct et gap indirect .....	11
1.5.1Gap direct .....	11
1.5.2Gap indirect .....	11
1.6 Paramètre de maille .....	12
1.7 Caractéristiques des matériaux CdSe/CdS.....	13
1.8 Les hétérostructures .....	14
1.8.1Hétérostructure type I .....	15
1.8.2 Hétérostructure type II.....	15
1.9 Du matériau massif aux structure cœur/coquille.....	16
1.9.1Matériau massif .....	16
1.9.2 Puits quantique.....	17
1.9.3 Les nanostructures de type cœur/coquille.....	18
1.9.4 Les types de structure cœur/coquille .....	19
1.10 Masse effective.....	22
1.10.1 Masse effective des électrons.....	22

1.10.2 Masse effective des trous.....	23
1.11 Utilisation des structures cœur/coquille .....	24
1.12 Fabrication des structures cœur/coquille .....	25
1.13 Conclusion.....	26
<b>Chapitre 2 théories des puits quantiques.....</b>	<b>27</b>
2.1 Introduction.....	27
2.2 Les conditions d'apparition de l'effet quantique .....	27
2.3 Modèle du puits de potentiel profond.....	28
2.3.1 La fonction d'onde.....	28
2.3.2 Les valeurs propres de l'énergie.....	30
2.3.3 Probabilité de présence dans le puits .....	31
2.4 Puits de potentiel de profondeur finie.....	33
2.6 Conclusion.....	36
<b>Chapitre 3 résultats de simulation.....</b>	<b>37</b>
3.1 Introduction .....	37
3.2 Étude du puits quantique.....	37
• Par la résolution de l'équation aux valeurs propres .....	38
3.2.1 Calcul de l'énergie de quantification dans le puits .....	38
a- Energie de quantification dans la bande de conduction.....	40
b- Energie de quantification dans la bande de valence.....	41
3.2.2 La probabilité de présence .....	42
a- La probabilité de présence des électrons .....	42
b-La probabilité de présence des trous.....	43
3.2.3 Energie de transition .....	45
3.2.4 Longueur d'onde d'émissions.....	46
• Par la résolution de l'équation de Schrödinger par les éléments finis.....	47



3.2.5 Energie de quantification dans la bande de conduction et la bande de valence .....	47
3.2.6 Probabilité de présence .....	47
3.2.7 Energie de transition .....	48
3.2.8 Longueur d'onde d'émission .....	49
3.2.9 Comparaison entre les deux méthodes.....	49
a- Energie de transition.....	50
b- Longueur d'onde d'émission.....	50
3.3 Etude des structures cœur/coquille à deux dimensions.....	51
3.3.1 Energie de quantification dans la bande de conduction et la bande de valence... ..	51
a-Energie de quantification dans la bande de conduction.....	51
b-Energie de quantification dans la bande de valence.....	52
3.3.2 Probabilité de présence .....	53
3.3.3 Energie de transition .....	54
3.3.4 Longueur d'onde d'émission .....	55
3.4 Etude des structures cœur/coquille à trois dimensions .....	55
3.4.1 Energie de quantification dans la bande de conduction et de la bande de valence .....	56
a- Energie de quantification dans la bande de conduction.....	56
b- Energie de quantification dans la bande de valence.....	57
3.4.2 La probabilité de présence .....	58
3.4.3 Energie de transition .....	59
3.4.4 Longueur d'onde d'émission.....	59
3.5 Conclusion .....	60
Conclusion générale.....	61

## Liste des figures

<b>Chapitre 1 Généralités sur les semi-conducteurs.....</b>	<b>4</b>
<i>Figure 1.1</i> Schéma théorique représentant les bandes d'énergie dans un métal, un semi-conducteur et un isolant.....	5
<i>Figure 1.2</i> Mailles zinc-blende à gauche, et wurtzite à droite.....	8
<i>Figure 1.3</i> Les zones de Brillouin des deux structures : (a) zinc blende, et (b) wurtzite.....	9
<i>Figure 1.4</i> Structure de bande du CdSe massif de structure zinc-blende (à gauche) et wurtzite (à droite) près de $k=0$ .....	10
<i>Figure 1.5</i> Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).....	11
<i>Figure 1.6</i> Energie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille .....	12
<i>Figure 1.7</i> Structures schématique d'un puits quantique.....	14
<i>Figure 1.8</i> Alignement des bandes de conduction et valence dans une hétérostructure de type I.....	15
<i>Figure 1.9</i> Alignement des bandes de conduction et valence dans une hétérostructure de type II.....	15
<i>Figure 1.10</i> densité d'état de volume de semi conducteur (matériau massif) .....	16
<i>Figure 1.11</i> Description structurale et schéma de bandes en $k=0$ d'un puits quantique.....	17
<i>Figure 1.12</i> densité d'états de puits quantique.....	18
<i>Figure 1.13</i> Représentation schématique d'un nanocristal de semiconducteur de type Cœur/Coquille. Le cœur est à base de CdSe, la coquille est à base de ZnS et la surface est stabilisée par la tri-n-octylphosphine (TOP).....	19

*Figure 1.14* Représentation schématique de l'alignement des bandes dans des nanostructures Cœur/Coquille de Type I (a), Type I inversé (b) et Type II (c).....21

**Chapitre 2 théories des puits quantique**.....27

*Figure 2.1* Puits de potentiel rectangulaire infiniment profond.....29

*Figure 2.2* Fonction d'onde et probabilité de présence de la particule dans l'état fondamental (n=1) et l'état excité la plus bas (n=2).....32

*Figure 2.3* puits de potentiel à profondeur finie.....34

**Chapitre 3 résultats de simulation**.....37

*Figure 3.1* structure à puits quantique CdS /CdSe /CdS.....37

*Figure 3.2* Organigramme du calcul de l'énergie de quantification dans le puits quantique.....39

*Figure 3.3* les niveaux des énergies de quantification des électrons en fonction de la largeur de puits.....40

*Figure 3.4* les niveaux d'énergies de quantification des trous en fonction de la largeur du puits.....41

*Figure 3.5* la densité de probabilité de présence des électrons dans le puits pour le niveau fondamental (n=0,d=10nm).....42

*Figure 3.6* la densité de probabilité de présence des électrons dans le puits pour le niveau excité (n=1,d=10nm).....42

*Figure 3.7* la densité de probabilité de présence des électrons dans le puits pour le niveau excité (n=2) (d=10nm).....43

*Figure 3.8* la densité de probabilité de présence des trous dans le puits pour le niveau fondamental (n=0,d=10nm).....43

*Figure 3.9* la densité de probabilité de présence des trous dans le puits pour le niveau excité (n=1,d=10nm).....44

<i>Figure 3.10</i> la densité de probabilité de présence des trous dans le puits pour le niveau excité ( $n=2, d=10\text{nm}$ ).....	44
<i>Figure 3.11</i> transition des électrons.....	45
<i>Figure 3.12</i> Energie de transition des électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.....	45
<i>Figure 3.13</i> variation de longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits.....	46
<i>Figure 3.14</i> Energie de quantification des électrons et des trous en fonction de la largeur de puits.....	47
<i>Figure 3.15</i> probabilité de présence dans le puits quantique pour l'état fondamental.....	48
<i>Figure 3.16</i> Energie de transition des électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.....	48
<i>Figure 3.17</i> Variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique.....	49
<i>Figure 3.18</i> Energie de transition des électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.....	50
<i>Figure 3.19</i> Variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique.....	50
<i>Figure 3.20</i> Structure cœur/coquille à deux dimensions.....	51
<i>Figure 3.21</i> Energie de quantification des électrons en fonction de rayon de cœur .....	51
<i>Figure 3.22</i> Energie de quantification des trous en fonction de rayon de cœur .....	52
<i>Figure 3.23</i> probabilité de présence dans le cœur pour le niveau fondamental ( $n=0, r=5\text{nm}$ ) .....	53

<i>Figure 3.24</i> probabilité de présence dans le cœur pour le niveau excité ( $n=1, r=5\text{nm}$ ) .....	53
<i>Figure 3.25</i> Energie de transition des électrons - trous en fonction de rayon de cœur .....	54
<i>Figure 3.26</i> Variation de la longueur d'onde d'émission on fonction de rayon de cœur .....	55
<i>Figure 3.27</i> Structure cœur/coquille à trois dimensions .....	56
<i>Figure 3.28</i> Energie de quantification des électrons en fonction de rayon de cœur .....	56
<i>Figure 3.29</i> Energie de quantification des trous en fonction de rayon de cœur .....	57
<i>Figure 3.30</i> probabilité de présence dans le cœur pour le niveau fondamental ( $n=0, r=5\text{nm}$ ) .....	58
<i>Figure 3.31</i> probabilité de présence dans le cœur pour le niveau excité ( $n=1, r=5\text{nm}$ ).....	58
<i>Figure 3.32</i> Energie de transition électron-trou en fonction de rayon de cœur .....	59
<i>Figure 3.33</i> Variation de longueur d'onde d'émission on fonction de rayon de cœur .....	59

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 paramètres de quelques composés binaires II-VI .....	6
--	---

# Introduction générale

---

Le pays qui conduira la découverte et la réalisation des nanotechnologies, aura un avantage considérable sur la scène économique et militaire pour les décennies à venir. Les nanotechnologies sont la première révolution scientifique et technologique économiquement importante depuis la Seconde Guerre mondiale [1].

Les dispositifs à semi-conducteurs sont aujourd'hui monnaie courante dans chaque foyer. Dans la fin des années 40 l'invention du transistor a été le début d'un développement rapide vers toujours le plus rapide et le plus petit composant électronique. Des systèmes complexes sont construits avec ces composants. Plusieurs autres spécialités dans le domaine de l'électronique ont vu le jour par l'étude de ces dispositifs à semi-conducteurs comme la création des composants purement électroniques basés sur les différents transistors, la microélectronique, le domaine de l'énergétique, la communication optique, l'hyperfréquence, et l'optoélectronique. Parallèlement l'évolution des technologies des semi-conducteurs a changé notre façon de travailler, de communiquer, de divertir et de réfléchir [2].

L'un des grands domaines d'utilisation des semi-conducteurs est l'optoélectronique, qui se caractérise par l'interaction complexe des électrons et des photons à une échelle nanométrique. La diminution de la taille de ces dispositifs rend leurs performances en nette augmentation. Ces dispositifs sont nécessaires pour le transfert de signaux électriques en signaux optiques et vice-versa. La diminution de leurs tailles et de leur complexité croissante fait de la simulation sur ordinateur un outil important pour mieux les concevoir [2].

Depuis les années 90, la synthèse de nanocristaux sous forme colloïdale a beaucoup progressé. Plusieurs équipes (celle de P. Alivisatos (Berkeley), de Bawendi (MIT) et P. Guyot-Sionnest (Chicago)) ont réussi à synthétiser des nanocristaux brillants, avec une taille contrôlée et par la suite des longueurs d'onde d'émission ajustables sur tout le spectre visible. Actuellement, le cœur le plus utilisé et le mieux maîtrisé est en séléniure de cadmium, CdSe [3].

Vers 1996, sont apparues les premières structures de type cœur/coquille, développées par M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest. Pour passiver les liaisons pendantes qui existent à la surface du cœur d'un nanocristal, on ajoute un autre semi-conducteur à la surface de CdSe qui constitue une coquille. Le semi-conducteur est choisi avec une bande interdite plus large que celle du cœur afin que les porteurs de charge restent confinés dans le cœur du nanocristal. Cette coquille est constituée d'une ou plusieurs couches qui sont en général du sulfure de zinc (ZnS), du séléniure de zinc (ZnSe) ou du sulfure de cadmium (CdS) [3].

Rapidement, la croissance d'une coque d'un autre matériau semi-conducteur autour des nano-cristaux initiaux est devenue une nécessité. Elle permet d'augmenter la brillance des nano-cristaux et la stabilité de leurs propriétés vis-à-vis de l'environnement. En effet, celle-ci limite les effets de surface présents de par la taille réduite des particules. Mais le rôle de la coque peut aller bien plus loin que de préserver les propriétés des cœurs et peut profondément modifier les propriétés optiques des nano-cristaux. Ceci est possible en jouant sur l'alignement des bandes entre les matériaux du cœur et de la coque (en anglais "band gap engineering"). Les porteurs de charges, dont la recombinaison est responsable de la fluorescence, pourront notamment être séparés spatialement dans l'hétéro-structure. Cette propriété est par exemple utilisée pour réduire les phénomènes de clignotement visibles à l'échelle du nano-cristal individuel [4].



Notre mémoire est composé de trois chapitres, dans le premier chapitre nous discuterons en premier lieu d'une manière qualitative les semi-conducteurs et en particulier les semi-conducteurs II-VI, ensuite nous présentons les hétéro-structures semi-conductrices. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux effets de la réduction de dimensionnalité sur les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs, nous décrivons comment se fait le passage du matériau massif à la boîte quantique, puis quelles sont les applications des structures cœur/coquille. À la fin de chapitre nous présentons deux techniques permettant d'aboutir à un confinement dans les trois directions de l'espace: La croissance goutte à goutte et la croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction).

Dans le deuxième chapitre, nous étudions théoriquement une structure à puits quantique, on rappelle en premier lieu les conditions nécessaires à l'apparition du phénomène de quantification d'énergie, après nous présentons un calcul théorique des niveaux d'énergie associés aux particules confinées dans le modèle du puits quantique circulaire.

Dans le troisième chapitre, nous abordons la partie simulation. Les énergies de quantification, la probabilité de présence des porteurs, l'énergie de transition et la longueur d'onde d'émission d'un puits, d'une structure cœur/coquille à deux dimensions et à trois dimensions seront calculées.

# Chapitre 1 Généralités sur les semi-conducteurs

---

## 1.1 Introduction

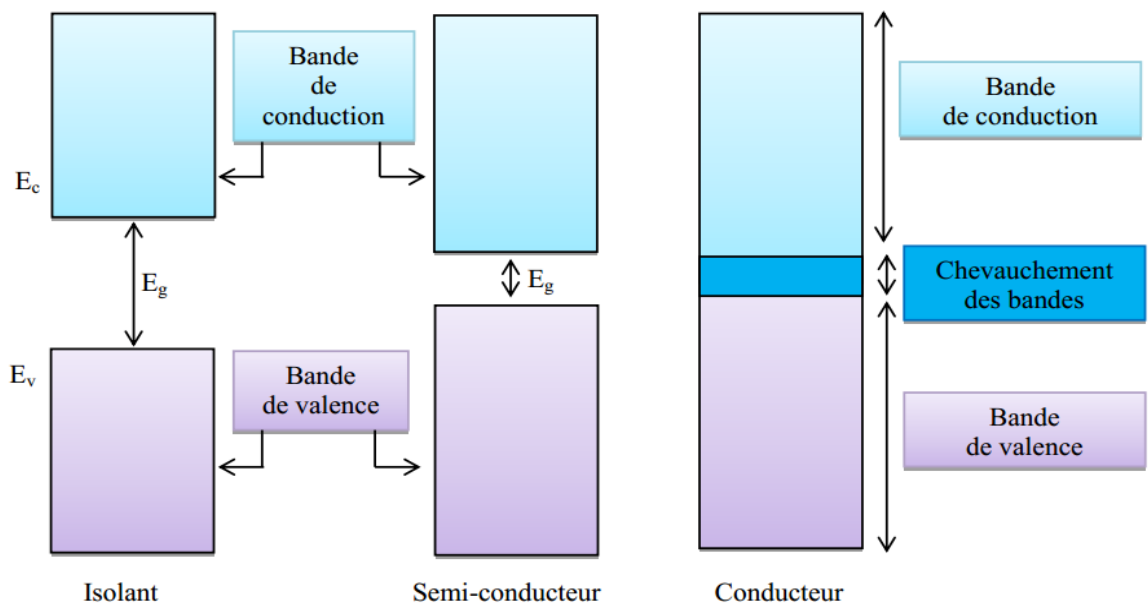
La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947, les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé. Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, sera très utilisé dès 1960.

Nous aborderons dans ce chapitre, en premier lieu, quelques propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI. Nous présentons par la suite, les hétéro-structures semi-conductrices à puits quantiques, et les structures cœur-coquille.

## 1.2 Généralités sur les Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant (voir Figure 1.1). Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité [5].

La résistivité des semi-conducteurs varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega\text{cm}$ . La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteur. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit « intrinsèque », soit dopé par les impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) auquel cas il est dit « extrinsèque ». Si on prend par exemple, du Silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour  $10^5$  atomes de Silicium, sa résistivité passe de  $10^8$  à  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  [6].



**Figure 1.1** Schéma théorique représentant les bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [7].

### 1.3 Les semi conducteur II –VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les

composés d'éléments des colonnes sont des semi conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV [8].

Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photos détecteurs dans l'UV, le visible ou dans l'infrarouge [8].

L'énergie de gap de la plupart des semi-conducteurs II-VI est comprise entre 1 et 3eV, les rendant utiles pour des applications en optoélectronique. Un grand effort de recherche a été donc consacré à l'étude des propriétés optiques des composés II –VI et de leurs alliages ternaires [9,10].

Les semi-conducteurs II-VI à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents, grâce à la largeur de leur bande interdite, ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants, car ils sont à gap direct. Mais en pratique, la réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance du matériau et un contrôle parfait des impuretés [11].

### **1.3.1 Les matériaux binaires**

Les semi-conducteurs de composés binaires sont constitués de deux éléments inorganiques distincts et représentent une famille de matériaux très étendue. Ils peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV (SiC et SiGe), d'éléments des colonnes III et V, notés composés III-V tels que (GaAs, GaN, GaP) ou d'éléments des colonnes II et VI, notés composés II-VI tels que (CdS, CdSe et ZnS) ou encore des composés de type IV-VI comme (PbS et PbSe). Les propriétés optiques de ces composés leurs confèrent diverses applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique [12].

La plupart des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point k de la zone de Brillouin [13].

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la

bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs, les transistors et les diodes laser pulsées [14, 15].

Les matériaux II-VI offrent une large gamme de propriétés physiques. Par exemple, ces matériaux peuvent cristalliser dans des structures cristallines différentes (zinc blende, wurtzite,...). Ces matériaux sont également employés comme guides d'ondes, et revêtements des couches prévues pour optimiser le confinement optique [16, 17].

Le tableau suivant montre quelques propriétés sur les matériaux II-VI

Le composant	Eg (ev)	Dir/Indir	a (Å)	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /VS)
ZnO	3.4	Dir	3.25	125
ZnS	3.7	Dir	5.41	165
ZnSe	2.6	Dir	5.66	500
ZnTe	2.25	Dir	6.10	340
CdO	2.16	Indir	4.7	-
CdS	2.42	Dir	4.16	340
CdSe	1.74	Dir	6.5	650
CdTe	1.5	Dir	6.48	1050
HgSe	0.6	Dir	6.08	18500

**Tableau 1.1** paramètres de quelques composés binaires II-VI [13].

### 1.3.2 Les structures cristallines

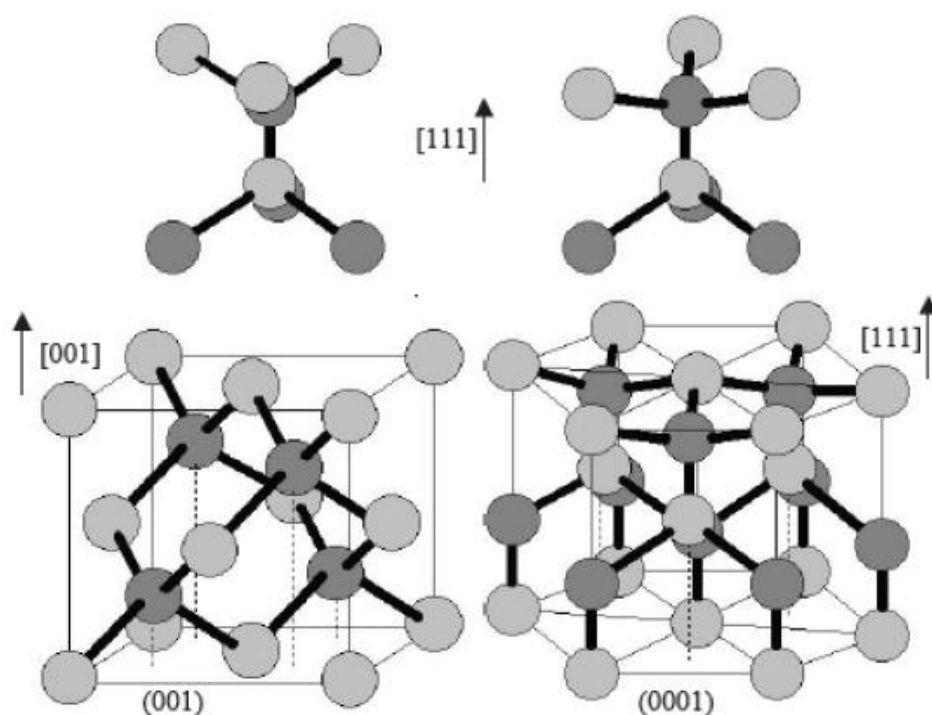
Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines [18].

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés polaires dont la maille élémentaire est constituée de deux éléments, un de la colonne II et l'autre de la colonne VI du tableau périodique. Réalisés en épitaxie par jets moléculaires, ils cristallisent dans la structure zinc blende et/ou wurtzite (Figure 1.2) [19].

Les composés ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe et HgTe, cristallisent dans la structure zinc-blende, tandis que les composées CdS et CdSe cristallisent dans la structure wurtzite. Pour le ZnS les deux structures sont stables. Seul le HgS cristallise dans la structure rocksalt (NaCl) [19].

La structure zinc-blende consiste en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de  $(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$  suivant la direction  $(111)$ . Chaque sous-réseau est constitué exclusivement d'atomes II ou d'atomes VI [19].

La structure cristalline wurtzite est la structure cristalline de nombreux composés binaires. Elle fait partie du système cristallin hexagonal. Cette structure est non-centrosymétrique (c'est-à-dire sans symétrie centrale).

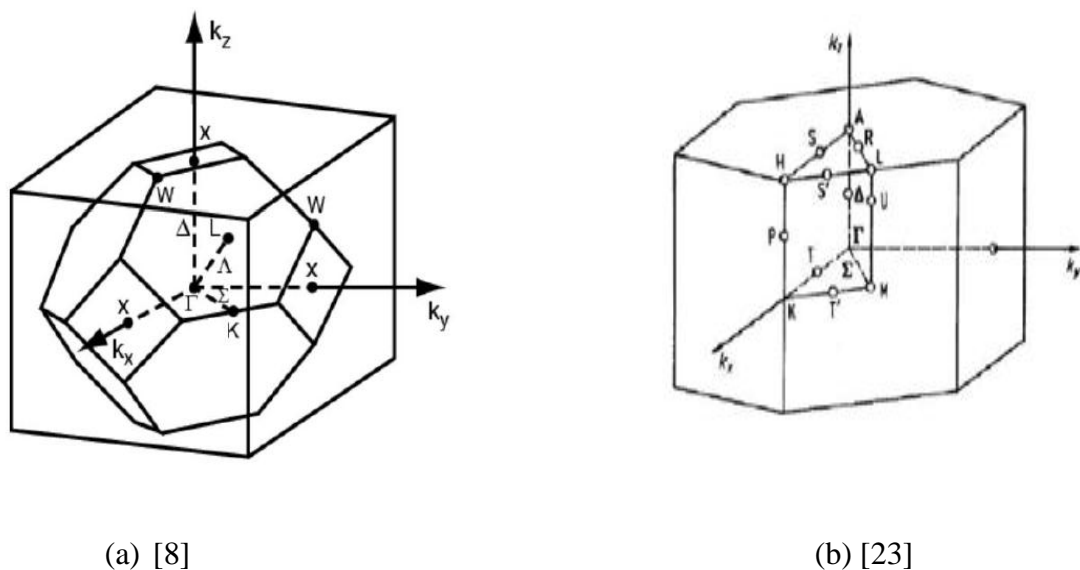


**Figure 1.2** Mailles zinc-blende à gauche, et wurtzite à droite [19].

### 1.3.3 Zone de Brillouin et réseau réciproque

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [20]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [21]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque représente le plus petit volume.

Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (*Figure 1.3*), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté :  $\Gamma$ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont :  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [22].



**Figure 1.3 :** Les zones de Brillouin des deux structures : (a) zinc blende, et (b) Wurtzite

Avec: Point  $\Gamma$  : centre de zone.

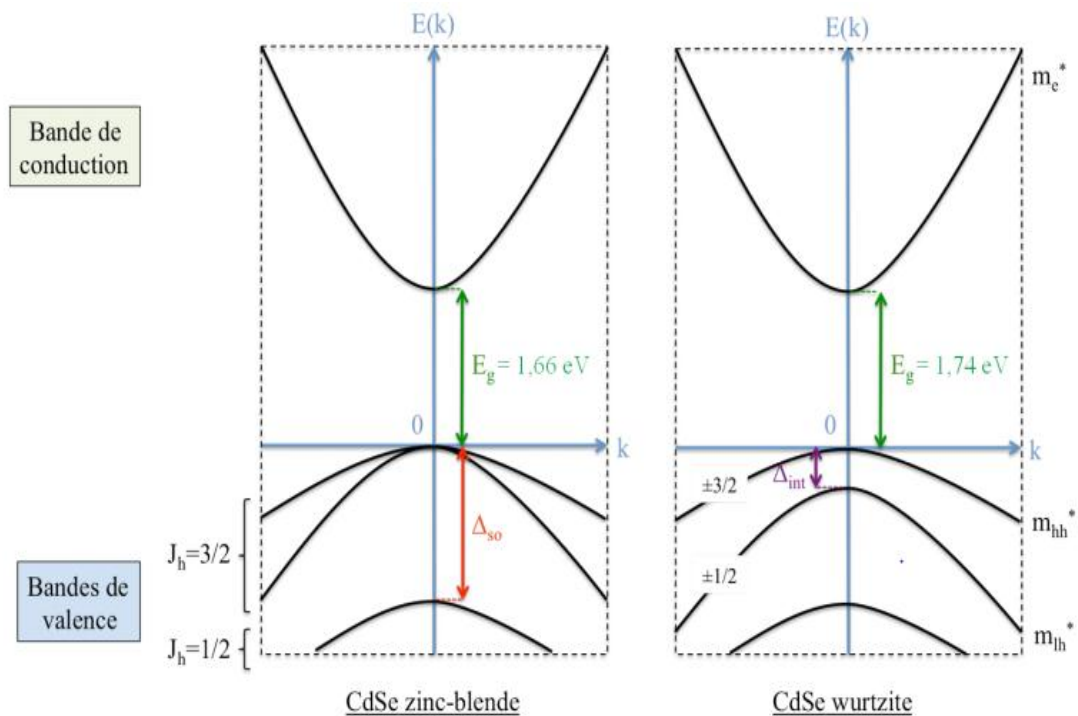
$\Delta$  : cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : c'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$  : cette ligne est la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre

## 1.4 Structure de bande

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elle se décompose en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [24]. Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin (Figure 1.4) [1].



**Figure 1.4** Structure de bande du CdSe massif de structure zinc-blende (à gauche) et wurtzite (à droite) près de  $k=0$ . Les bandes de valence et de conduction sont approximées par des paraboles dont la courbure correspond aux différentes masses effectives.  $E_g$  correspond à la largeur de bande interdite [4].



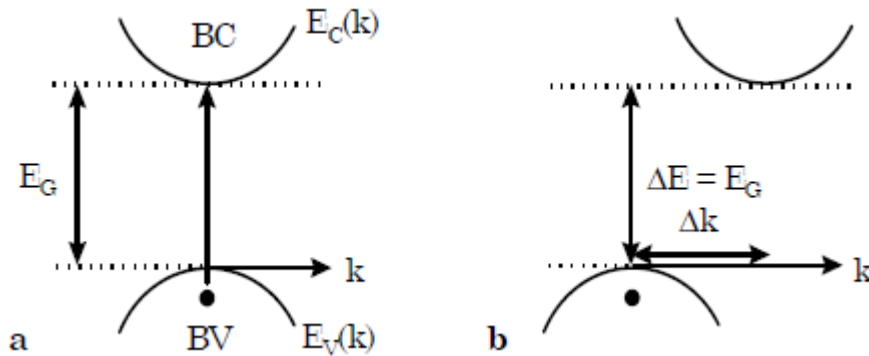
## 1.5 Gap direct et gap indirect

### 1.5.1 Gap direct

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde  $k$ . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de  $k$ , on dit que le semi-conducteur est à gap direct (Figure 1.5 (a)) [12].

### 1.5.2 Gap indirect

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à des valeurs de  $k$  différentes, on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium (Figure 1.5 (b)) [12].



**Figure 1.5** Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b) [6].

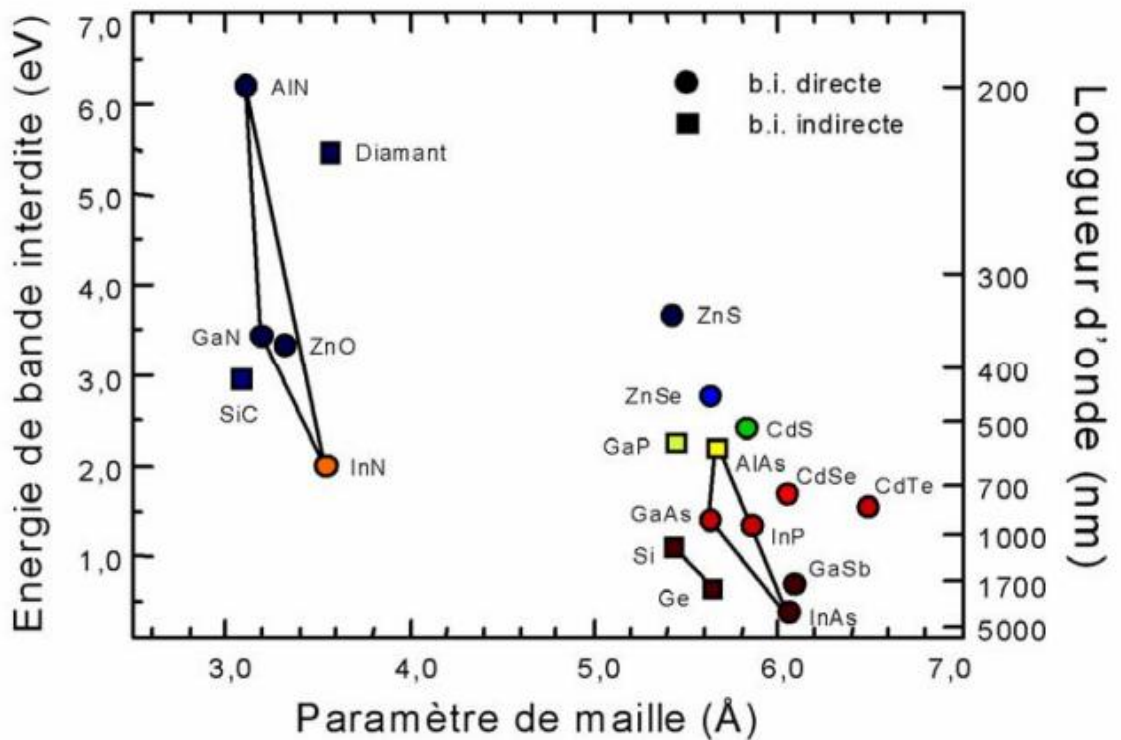
Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et le vecteur d'onde (relation vectorielle) [12].

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [12].

## 1.6 Paramètre de maille

Le paramètre de maille « a » est égal à la distance entre deux atomes dans un cristal (Figure 1.6). Lorsqu'un atome étranger est introduit dans un réseau cristallin, il provoque en général une variation du paramètre cristallin qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau, en fonction de la taille des atomes. On dit que la variation de « a » obéit à la loi de Vegard si elle est linéaire avec le taux de substitution x (interpolation linéaire entre les binaires impliqués) [25].



**Figure 1.6** : Énergie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille [26].

## 1.7 Caractéristiques des matériaux CdSe et CdS

Le séléniure de cadmium (CdSe) est un semi-conducteur direct dont l'énergie de bande interdite séparant le haut de la bande de valence (v) du bas de la bande de conduction (c) est  $E_g = 1,74$  eV, dans le cas d'une structure cristallographique wurtzite à température ambiante [4].

Le cadmium est un métal lourd toxique et des précautions appropriées doivent être prises lors de sa manipulation et celle de ses composés. Les séléniures sont toxiques en grande quantité. Le séléniure de cadmium est une substance cancérigène connue pour les humains et l'attention médicale doit être recherchée en cas d'ingestion ou si le contact avec la peau ou les yeux se produit [27].

Le développement de synthèses de nano-cristaux de CdSe reproductibles et permettant d'obtenir des populations mono-dispersés de nano-cristaux de taille variant de 2 à 15nm de diamètre est un préalable indispensable à la maîtrise des structures cœur/coquille. Le CdSe étant le matériau qui a été le plus étudié ces 15 dernières années [28, 29, 30].

La croissance d'une coquille de ZnS sur de nombreux matériaux comme CdSe peut être fortement limitée à cause de sa différence de paramètre de maille avec le matériau du cœur (12 % pour CdSe) [13].

Dans les hétéro-structures de matériaux massifs, les contraintes dues aux différences de paramètre de maille ne peuvent en général pas être tolérées et provoquent des dislocations au niveau de l'interface. Dans les matériaux nanométriques, la maille cristalline est plus flexible. En fonction des différences de paramètre de maille entre les matériaux, il est possible de faire croître une coquille d'un matériau sur un autre matériau, de façon épitaxie (sans apparition de défauts à l'interface) jusqu'à une certaine épaisseur critique. Ceci est possible car les deux mailles cristallines peuvent relaxer leurs contraintes en se déformant [31]. Par exemple, il n'est pas possible de déposer plus de 0,5 nm de ZnS sur un nanocristal de CdSe de 4 nm de diamètre sans faire "craquer la coquille" du nanocristal [32, 33].

Par contre, nous pouvons faire croître plusieurs dizaines de nanomètres de CdS sur CdSe de façon épitaxiale [34, 35].

## 1.8 Les hétérostructures

L'idée des hétérostructures a été proposée dans le but d'observer les oscillations de Bloch des électrons, et par la suite d'obtenir des générateurs et amplificateurs de micro-ondes [36]. Il a donc été suggéré d'avoir recours à des modulations de composition d'alliage ou de dopage [37]. Grâce au développement de la croissance, il est devenu possible d'élaborer des structures de types super-réseaux, cristaux photoniques et des puits quantiques. Par ces propriétés optiques et électroniques fort intéressantes, cette dernière variété a suscité un intérêt considérable et a été l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies.

Une hétérostructure à puits quantique est constituée d'un matériau B pris en « Sandwich » entre deux barrières d'un matériau A (Figure 1.7). La dénomination quantique intervient quand il y a confinement des porteurs, c'est-à-dire pour des épaisseurs de puits inférieures typiquement à 300 Å. Selon le confinement des porteurs, il existe différents types de structures quantiques [38].

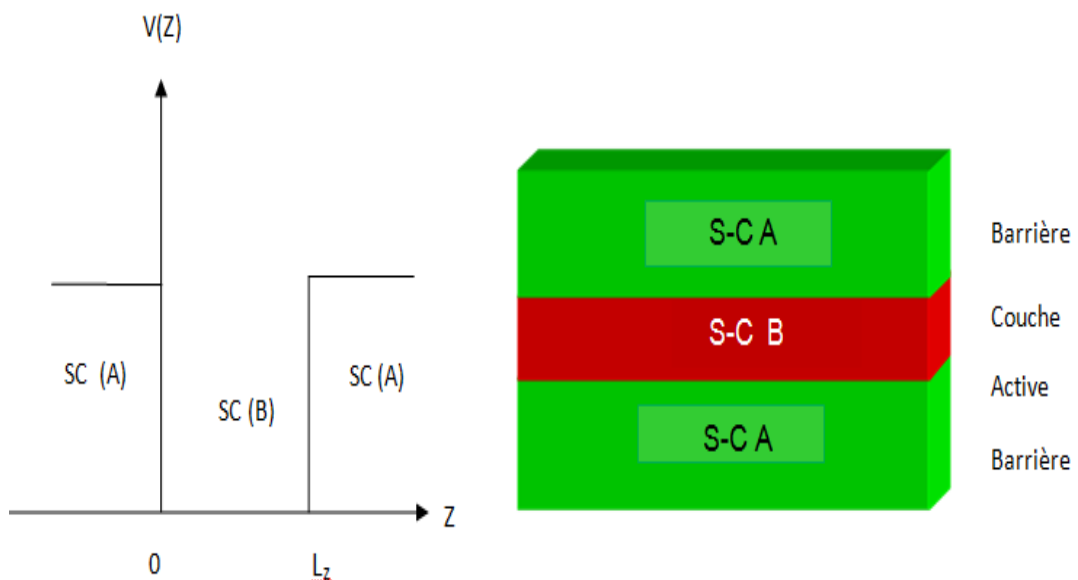
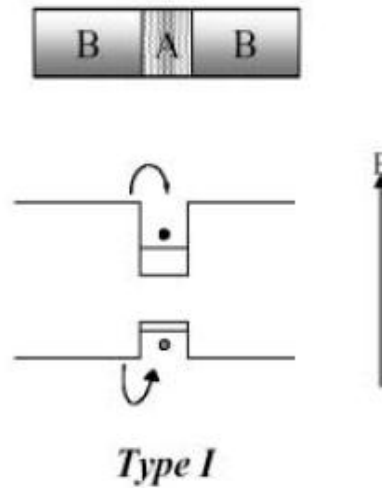


Figure 1.7 Structure schématique d'un puits quantique [39].

### 1.8.1 Hétérostructure type I

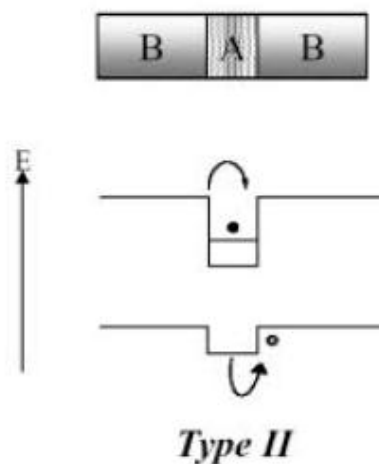
Dans le cas d'une structure de type I, les électrons et les trous sont confinés dans le puits représenté par le semi-conducteur A (Figure 1.8) [38].



**Figure 1.8** Alignement des bandes de conduction et de valence dans une hétérostructure de type I [38].

### 1.8.2 Hétérostructure type II

Dans le cas d'une structure de type II, les électrons et les trous sont spatialement séparés (Figure 1.9) [38].



**Figure 1.9** Alignement des bandes de conduction et de valence dans une hétérostructure de type II [38].

## 1.9 Du matériau massif aux structures cœur/coquille

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est réduit à l'échelle nanométrique suivant au moins une dimension de l'espace, ses propriétés électroniques et optiques sont modifiées et dépendent alors fortement de leur taille par des effets de confinement quantique. Lorsque le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace, nous les appelons des "quantum dots", mais de façon générale nous parlerons de nano-cristaux de semi-conducteur (confinement de 1D à 3D) [4].

### 1.9.1 Matériau massif

Pour les matériaux massifs, ou encore 3D, les porteurs sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace (Figure 1.10) [40].

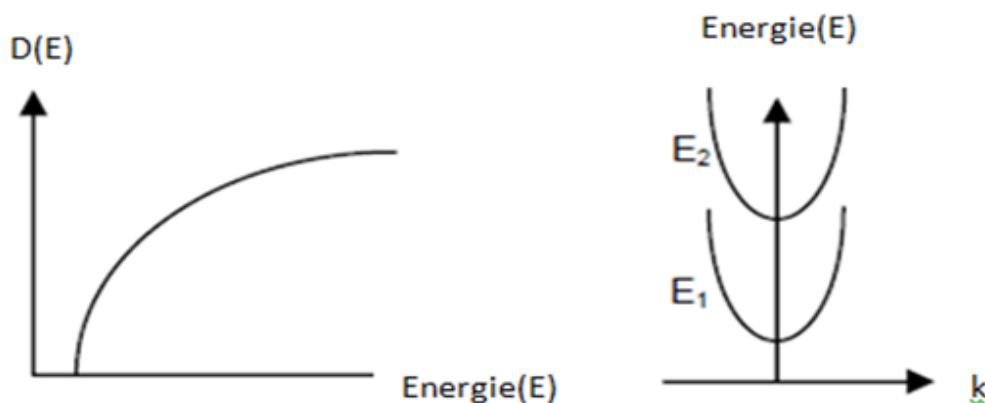
La densité d'état 3D s'exprime selon :

$$D(E) \propto \sqrt{E} \quad (1.1)$$

L'énergie des électrons dans ces structures est alors du type :

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

$m^*$  : masse effective.

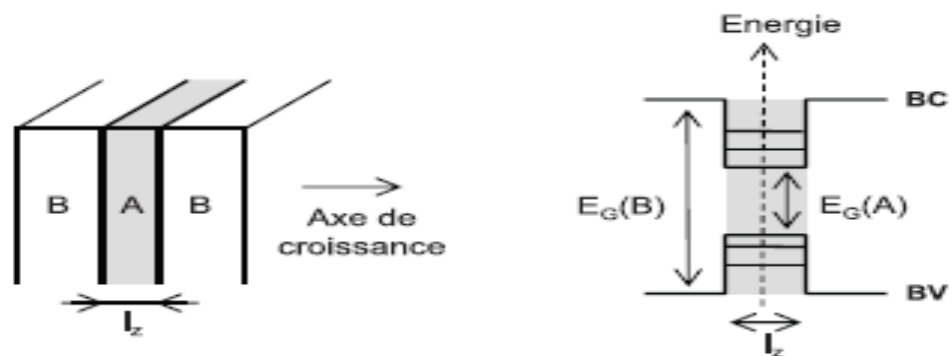


**Figure 1.10** densité d'état de volume de semi conducteur (matériau massif) [39].

## 1.9.2 Puits quantique

Un puits quantique désigne également une hétérostructure de semi-conducteurs qui est la plus proche réalisation pratique des puits de potentiel étudiés dans les cours de mécanique quantique. Dans ce cas, le puits quantique s'obtient en réduisant la dimension du solide dans une des directions de l'espace à une valeur proche de la longueur d'onde de De Broglie de la particule (typiquement quelques dizaines de nanomètres). Le mouvement des électrons et des trous est alors confiné dans une direction de l'espace et libre dans les deux autres directions (confinement 1D). Le mouvement des porteurs dans la direction du confinement est discrétisé, donnant lieu à des bandes d'énergie [41].

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté  $z$ ) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits (Figure 1.11). La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres [41].



**Figure 1.11** Description structurale et schéma de bandes en  $k=0$  d'un puits quantique [39].

L'énergie totale des électrons dans ces structures est alors du type :

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_1 d^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_1} \quad (1.3)$$

$n$  : nombre quantique.

Où  $K_{\parallel}$  le vecteur d'onde dans le plan de croissance.

La densité d'états, dans un système 2D, est une fonction en marche d'escalier (Figure 1.12) dont l'expression est la suivante :

$$D(E) = \sum_n D_n(E) = \sum_n \theta(E - E_{nz}) \quad (1.4)$$

Où  $\theta(E - E_{nz})$  est la fonction échelon

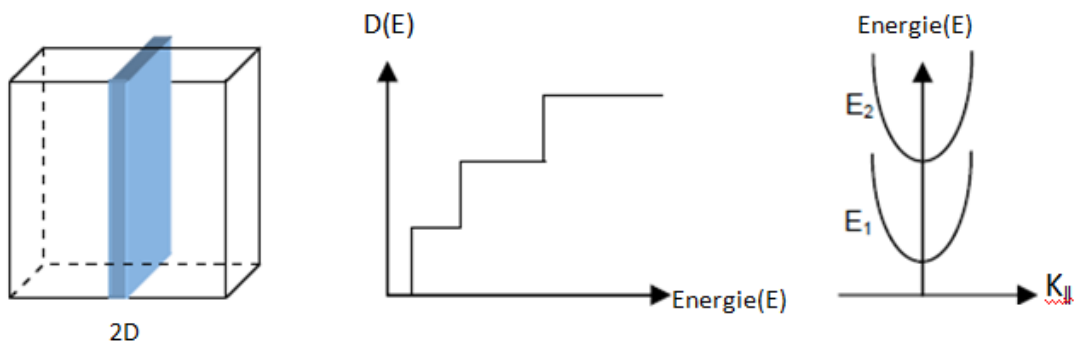


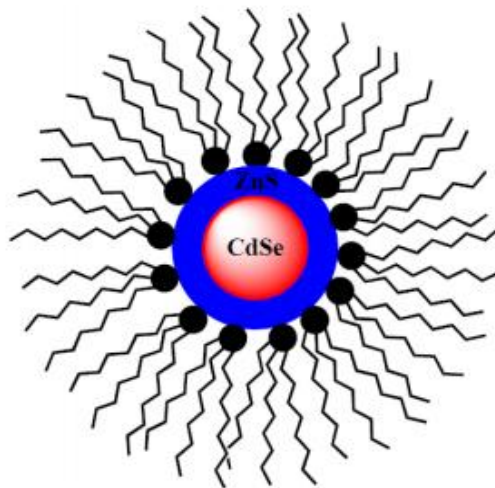
Figure 1.12 densité d'états de puits quantique [39].

### 1.9.3 Les nanostructures de type Cœur/Coquille

Dans la dernière décennie, et grâce au développement technologique, les boîtes quantiques (QD) ont progressivement été remplacées par des nanostructures de type Cœur/Coquille (Core/Shell) appelées aussi structures à point quantique-puits quantique (Quantum dot quantum well structures ou QDQW). Ces nanostructures sont obtenues principalement via des processus chimiques de fabrication par l'enrobage d'une boîte quantique semi-conductrice par une coquille sphérique d'un autre semi-conducteur. Cette coquille peut aussi être entourée par une couche sphérique organique ou inorganique. Le rôle de cette dernière couche est la passivation de la surface de la boîte quantique et la désactivation des liaisons pendantes susceptibles d'altérer les propriétés optiques de la boîte [7].



Les hétérostructures de type Cœur/Coquille sont des particules cristallines de semi-conducteur ou de métal de forme sphérique dont la dimension est nanométrique, le diamètre de toute la structure pouvant varier de 1 à 10 nm. Elles sont constituées d'un noyau inorganique d'un matériau semi-conducteur (cœur), il est recouvert par une couche d'un autre matériau semi-conducteur (coquille). Le rôle de la coquille est la protection du cœur photo-actif et l'amélioration de ses propriétés photo-physiques. L'ensemble peut être recouvert d'un matériau semi-conducteur ou tout simplement entouré par des molécules organiques (ligands) qui assurent la stabilisation chimique des nanoparticules via la passivation de leurs surfaces et empêchent ainsi leur dégradation physique ainsi que la perte de leurs propriétés optiques. La figure suivante montre une représentation simplifiée de cette nanostructure [7].



**Figure 1.13** Représentation schématique d'un nanocristal de semiconducteur de type Cœur/Coquille. Le cœur est à base de CdSe, la coquille est à base de ZnS et la surface est stabilisée par la tri-n-octylphosphine (TOP) [7].

#### 1.9.4 Les différents types de structures Cœur/Coquille

Dans les nanocristaux à structure Cœur/Coquille, l'alignement des bandes de conduction et de valence dépend des énergies de bande interdite des matériaux du cœur et de la coquille ainsi que de leur positions relatives. Les différents alignements des bandes mènent à différents régimes de localisation des porteurs de charges.

Nous pouvons distinguer trois types de structures selon l'alignement des bandes : les structures de type I, de type I inversé, et de type II (Figure 1.14) [7].

#### ***a. Nanostructures de type I***

Dans les nanostructures de type I, la bande interdite du matériau de la coquille est plus grande que celle du matériau du cœur et les bords des bandes de conduction et de valence du cœur se trouvent à l'intérieur de la bande interdite de la coquille. Les porteurs de charges (électron et trou) sont piégés dans le cœur de la boîte quantique. Ce type de structures est souvent utilisé dans les applications en biologie pour le marquage des cellules biologiques ou en télécommunications optiques pour la fabrication des diodes électroluminescentes [42].

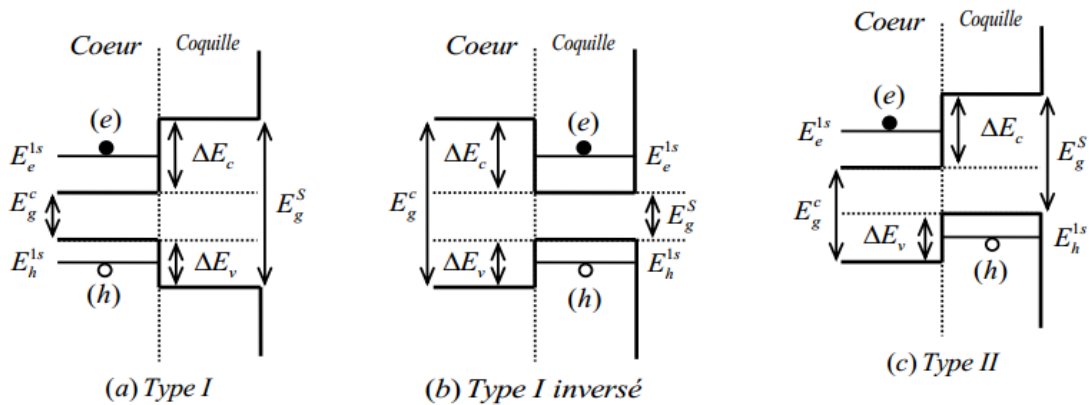
#### ***b. Nanostructures de type II***

Dans les nanostructures de type II, le bord de la bande de conduction du cœur est dans la bande interdite de la coquille tandis que le bord de la bande de valence de la coquille est dans la bande interdite du cœur ou vice versa. L'électron et le trou sont séparés spatialement, si l'un est piégé dans la coquille alors l'autre est localisé dans le cœur. L'alignement des bandes fait que la bande interdite effective est plus petite que chacune des deux bandes interdites des matériaux du cœur et de la coquille. Ce type de nanostructure présente un avantage par rapport aux autres types car il est possible de jouer et de modifier l'épaisseur de la coquille pour avoir des longueurs d'onde d'émission qui sont inaccessibles dans d'autres matériaux [43].

Les boîtes quantiques de type II comme le CdTe/CdSe ou CdSe/ZnTe ont été développées en particulier pour l'émission dans le proche infra-rouge (700 ou 800nm). La séparation spatiale des porteurs de charges les rend également attractifs pour les applications liées au photovoltaïque [43].

### C. Nanostructures de type I inversé

Dans les systèmes de type I inversé, la bande interdite du matériau de la coquille est plus petite que celle du matériau du cœur. Les porteurs de charges (électron et trou) sont piégés dans la coquille. La croissance de la coquille induit un décalage significatif de la fluorescence vers le rouge, typiquement de plusieurs dizaines de nanomètres pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse [42].



**Figure 1.14** Représentation schématique de l'alignement des bandes dans des nanostructures Cœur/Coquille de Type I (a), Type I inversé (b) et Type II (c) [7].

Selon le décalage des bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs qui constituent la nanostructure, la nano-sphère enrobée peut être de type I lorsque les électrons et les trous sont confinés dans le cœur de la nanostructure, c'est le cas des couples CdSe/CdS [44], CdSe/ZnSe [45], ou bien de type I inversé si les électrons et les trous sont confinés dans la coquille de la nano-sphère, c'est le cas des couples CdS/CdSe [46], ZnSe/CdSe [47], ou bien de type II quand les électrons et les trous sont confinés respectivement dans le cœur et dans la coquille de la boîte quantique, c'est le cas des couples CdTe/CdSe [48], CdS/ZnSe [49] ou vice versa.

## 1.10 Masse effective

### 1.10.1 Masse effective des électrons

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui représente la somme d'ondes de Bloch d'orbitale anti liante. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge  $e^-$  et de masse  $m_e^*$  qu'on appelle masse effective de l'électron. La masse effective des électrons est inversement proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de dispersion de l'énergie dans l'espace  $\vec{k}$ .

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad (1.5)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, la bande de conduction est univallée, centrée en  $k_0=0$  et isotrope au voisinage de  $k_0$ . Si on appelle  $E_c$  l'énergie minimum, l'expression  $E(k)$  s'écrit :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2} \frac{d^2E(k)}{dk^2} k^2 \quad (1.6)$$

Ou, compte tenu de la définition de la masse effective (équation (1.11))

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.7)$$

Ainsi l'électron au voisinage du minimum de la bande de conduction se comporte comme un électron libre de masse  $m_e^*$ .

Dans la mesure où la courbure de la bande de conduction varie peu au voisinage du minimum, la masse effective est constante et par suite l'énergie  $E(K)$  varie quadratiquement en fonction du vecteur d'onde  $K$ .

Cette loi de variation constitue ce que l'on appelle l'approximation des bandes paraboliques. Lorsque l'énergie cinétique des électrons devient très importante, l'électron s'éloigne de  $E_c$  dans l'espace des énergies, sa masse varie et l'approximation parabolique n'est plus justifiée.

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, la bande de conduction est multi vallée et anisotrope avec plusieurs minima équivalents situés en différents points de la zone de Brillouin. Les surfaces d'énergies constantes au voisinage des minima  $K_0$  sont des ellipsoïdes. Les expressions des masses effectives sont données par :

$$m_l^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad m_t^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad (1.8)$$

Avec :  $m_l^*$  : masse effective de l'électron de la vallée considérée, dans son mouvement suivant l'axe de révolution de l'ellipsoïde, appelée aussi masse effective longitudinale.

$m_t^*$  : masse effective de l'électron dans son mouvement dans le plan perpendiculaire à l'axe de révolution, appelée aussi masse effective transversal [41].

### 1.10.2 Masse effective des trous

La masse effective des trous est définie comme celle des électrons, mais la bande de valence des semi-conducteurs cubique est composée de deux branches dégénérées en  $K=0$ .

Les énergies des trous sont comptées positivement vers le bas. La bande de plus grande courbure, bande inférieure, correspond à des trous de masse effective inférieure (bande des trous légers) et la bande de plus faible courbure, bande supérieure, correspond à celle des trous lourds.

$$m_{hh} = \frac{m_{hh}^*}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \quad m_{lh} = \frac{m_{lh}^*}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \quad (1.9)$$

$\gamma_1$  et  $\gamma_2$  paramètre de Luttinger.

Les expressions (1.9) permettent de définir des masses effectives isotropes. Ils ont été calculés pour la plupart des semi-conducteurs [41].

## **1.11 Utilisation des nanocristaux cœur/coquille**

Aujourd'hui, les nanostructures de semi-conducteur présentent de très nombreux intérêts. Grâce à leurs propriétés électroniques et optiques exceptionnelles, et suite au progrès technologiques réalisés dans les méthodes de fabrication et de synthèse, ces structures peuvent être facilement intégrées dans de nombreux dispositifs optoélectroniques principalement dans le domaine des télécommunications optiques, tels que les diodes Lasers, les amplificateurs optiques, les absorbants saturables et les photo-détecteurs. Ils peuvent aussi être utilisés pour la réalisation de cellules photovoltaïques et de diodes électroluminescentes [7].

Dans le domaine de la biologie, les équipes de P. Alivisatos (Berkeley) et S. Nie (Indiana) furent les premières à proposer l'utilisation des nanocristaux semi-conducteurs fluorescents comme sondes pour le marquage de cellules. Ces nanocristaux sont des fluorophores inorganiques plus brillants que les fluorophores organiques. Ils peuvent les remplacer dans plusieurs applications car ils ont un caractère résistif au photoblanchiment et ils présentent la possibilité de visualiser plusieurs couleurs simultanément [7].

Le principe de cette technique de détection est basé sur la possibilité que ces nanostructures soient solubles dans des milieux aqueux. Une fois dans le tissu vivant, ces structures peuvent s'accrocher à des molécules biologiques telles que des protéines ou des acides nucléiques (ADN et ARN). L'analyse des propriétés de ces molécules peut alors se faire en détectant la fluorescence des nanocristaux après leur excitation soit par un laser ou par une lampe UV d'un microscope. Les nanocristaux ont un rôle très important dans l'analyse biologique et le diagnostic médical [7].

## **1.12 Fabrication des nanocristaux cœur/coquille**

Nous distinguerons deux approches différentes permettant la synthèse de nanocristaux cœur/coquille : les protocoles mettant en œuvre un goutte à goutte des précurseurs de la coquille et le protocole SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) [28, 50].

### **1.12.1 Croissance goutte à goutte.**

La manière la plus simple de réaliser une coque sur un cœur de CdSe est simplement d'injecter lentement, dans un ballon contenant un solvant et les nanocristaux de cœurs, une solution des précurseurs de la coque. Température et vitesse d'injection sont optimisées de manière à n'avoir aucune nucléation secondaire du matériau de coque. Cette méthode est très facile à mettre en œuvre mais présente l'inconvénient de ne pas conserver, en général, la mono-dispersité de l'échantillon de cœurs initial [35].

### **1.12.2 Croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction)**

Afin de pallier à la dégradation de la mono-dispersité de l'échantillon durant la croissance d'une coquille, ce qui indique une croissance non homogène de celle-ci, une nouvelle approche a été développée. Celle-ci propose, non pas de réaliser la croissance de la coquille en injectant des précurseurs de manière continue, mais de déposer le matériau de la coquille séquentiellement, monocouche atomique par monocouche atomique [28]. Cette méthode nécessite tout d'abord de connaître la concentration et la taille moyenne des nanocristaux de CdSe, ce qui peut être déduit du spectre d'absorbance de l'échantillon. Un calcul de la quantité de précurseurs à injecter pour déposer une monocouche est alors effectué. La synthèse revient à injecter successivement les précurseurs de cations puis d'anions, autant de fois que nécessaire pour déposer le nombre de couches désiré, et à laisser le système réagir entre chaque injection [50].

Cette méthode, tout d'abord développée pour les nanocristaux cœur/coquille CdSe/CdS a ensuite été adaptée à des systèmes multicoques tels que CdSe/CdS/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/ZnS [50]. Le succès de ce type de protocole est effectivement l'excellente mono-dispersité du cœur/coquille final, l'utilisation de précurseurs peu toxiques et peu réactifs, le rendement quantique élevé des nanocristaux obtenus ainsi que l'excellente résistance de leur fluorescence aux échanges de ligands (dans le cas des cœurs/multicoques) [35].

### **1.13 Conclusion**

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des semi-conducteurs et les caractéristiques des matériaux binaires II-VI en insistant spécialement sur les notions de leur cristallographie ainsi que les notions sur leurs structures de bande d'énergie.

Nous avons présenté par la suite, les hétérostructures semi-conductrices à puits quantique et les structures cœur/coquille : leurs propriétés, les domaines d'utilisation et les techniques de fabrication.



### 2.1 Introduction

A la fin des années 60, Léo Esaki a réalisé la première hétéro-structure de semi-conducteurs. Cette structure artificielle exotique a valu à son inventeur le prix Nobel de Physique en 1973. Depuis, les études théoriques et expérimentales traitant le thème de la basse dimensionnalité ont évolué des structures semi-conductrices bidimensionnelles telles que les puits quantiques, les super-réseaux vers les structures à zéro-dimension appelées aussi boîtes quantiques ou points quantiques [7].

Dans ce chapitre on décrira les conditions d'obtention de l'effet quantique et on étudiera les notions théoriques fondamentales nécessaires à la compréhension des structures à puits quantiques.

### 2.2 Les conditions d'apparition de l'effet quantique

Les effets quantiques se manifestent, sous certaines conditions, par une quantification des états d'énergie qui provoquent des modifications des paramètres macroscopiques du matériau (propriétés optique, résistivité...) en fonction de l'épaisseur de la couche active (mince).

Le principe de l'effet quantique fut étudié d'un point de vue théorique avant qu'il ne soit encore possible de mettre expérimentalement en évidence le phénomène, les conditions d'apparition de cet effet sont telles que :

- 1- l'épaisseur de la couche active dans laquelle apparaît le phénomène doit être comparable à la longueur de « De Broglie » qui s'écrit :

$$\lambda_F = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^*E_F}} \quad (2.1)$$

Où :

$m^*$  : est la masse effective de l'électron.

$E_F$  : est l'énergie de Fermi.

$h$  : constante de Planck avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

2- Si  $E_n$  et  $E_{n+1}$  sont les états d'énergie quantifiés, il faut vérifier la condition suivante :

$$E_{n+1} - E_n > \frac{h}{\tau} \quad (2.2)$$

$\tau$  : est la constante de temps prenant en compte toutes les diffusion.

3- une autre condition est nécessaire, en effet, il faut que l'écart soit plus grand que la distribution de Fermi due à la température :

$$E_{n+1} - E_n > KT \quad (2.3)$$

K : constante de Boltzmann

T : température absolue

## 2.3 Modèle du puits de potentiel profond

### 2.3.1 La fonction d'onde

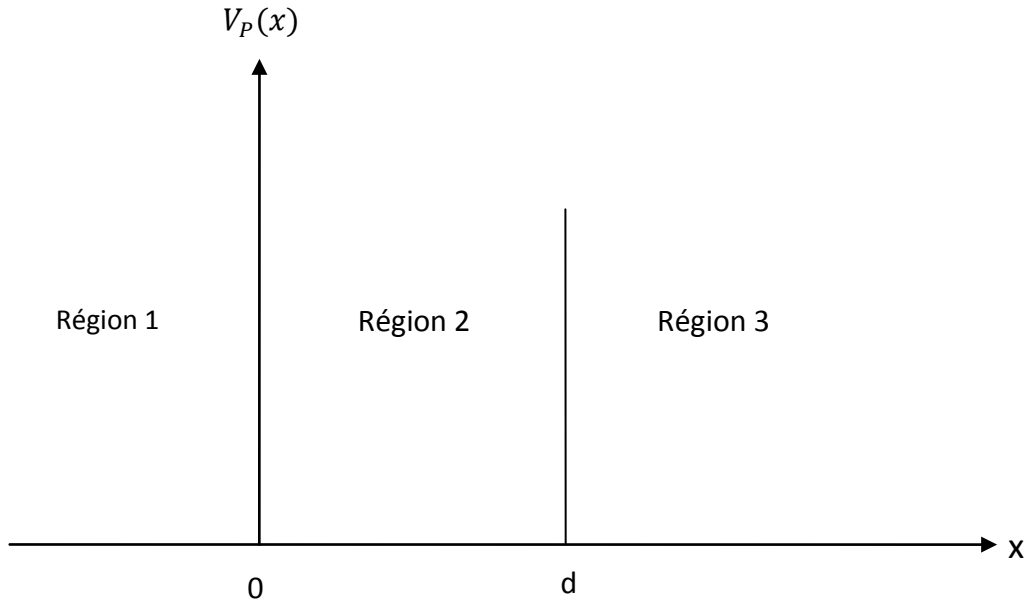
Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron [51].

Dans cette partie, on va étudier le comportement d'une particule dans un puits de potentiel unidimensionnel, de largeur « d » selon la direction  $ox$ .

Le potentiel «  $V_p$  » est nul à l'intérieur, et la hauteur du puits est infinie (figure 2.1).

le produit «  $V_p(x) \cdot \Psi(x)$  » doit rester fini dans les régions (1) et (3) quel que soit  $x$  pour que l'équation de Schrödinger soit partout vérifiée.

Puisque  $V_p(x)$  est infini, ceci n'est possible que  $\Psi(x) = 0$  à l'extérieur du puits, soit  $\Psi_1(x) = 0$  et  $\Psi_3(x) = 0$ .



**Figure 2.1** puits de potentiel rectangulaire infiniment profond.

Dans le puits (région 2), la fonction d'onde  $\Psi_2(x)$  est solution de l'équation de Schrödinger.

$$\frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} + \frac{2m^*E}{\hbar^2} \cdot \Psi_2(x) = 0 \quad (2.4)$$

Posons :  $\alpha = \left[ \frac{2m^*E}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$

$\alpha$  : est un scalaire réel.

L'équation (2.4) a pour solution :

$$\Psi_2(x) = A_1 \cos(\alpha x) + A_2 \sin(\alpha x) \quad (2.6)$$

Finalement

$$\begin{cases} \Psi_1(x) = 0 \\ \Psi_2(x) = A_1 \cos(\alpha x) + A_2 \cos(\alpha x) \\ \Psi_3(x) = 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

### 2.3.2 Les valeurs propres de l'énergie

A partir de la condition de la continuité de la fonction d'onde, «  $A_1$  » Et «  $A_2$  » peuvent être déterminés, pour «  $x=0$  » et «  $x=d$  » soit :

$$\text{Pour } x=0 \quad \Psi_2(0) = \Psi_1(0) = 0 \quad \text{implique} \quad A_1 = 0 \quad (2.8)$$

$$\text{Pour } x=d \quad \Psi_2(d) = \Psi_3(d) = 0 \quad \text{implique} \quad A_2 \sin(\alpha d) = 0 \quad (2.9)$$

$A_2$  ne peut pas être nul, ce qui est incompatible avec la présence de la particule, il reste la solution  $\sin(\alpha d) = 0$  ce qui donne :

$$\alpha d = n\pi \quad (2.10)$$

Avec :

$n$  : entier positif

La valeur  $n=0$  est exclue, puisqu'elle implique  $\Psi_2(x)$  est nulle sur l'intervalle de largeur  $[0, d]$ , la probabilité de présence serait partout nulle dans le puits, ce qui est la encore incompatible avec la présence de la particule.

Les valeurs possibles de l'énergie sont donc telles que  $\alpha d = n\pi$  avec  $n$  entier positif supérieure ou égale à 1 soit en explicitant  $\alpha$  :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m \cdot d^2} \quad (2.11)$$

L'énergie est quantifiée, on appelle état fondamental l'état d'énergie le plus bas qui correspond à  $n=1$ , les états d'énergie supérieur sont appelés états excités.

### 2.3.3 Probabilité de présence dans le puits

La fonction d'onde associée à la valeur propre  $E_n$  de l'énergie est :

$$\Psi_2(x) = A_2 \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \quad (2.12)$$

La densité de probabilité correspondante vaut :

$$|\Psi_2(x)|^2 = A_2^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \quad (2.13)$$

Puisque les états sont liés, il est possible ici de calculer la valeur de «  $A_2$  » en utilisant la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x) dx = \int_0^d \Psi_2^2(x) dx = 1 \quad (2.14)$$

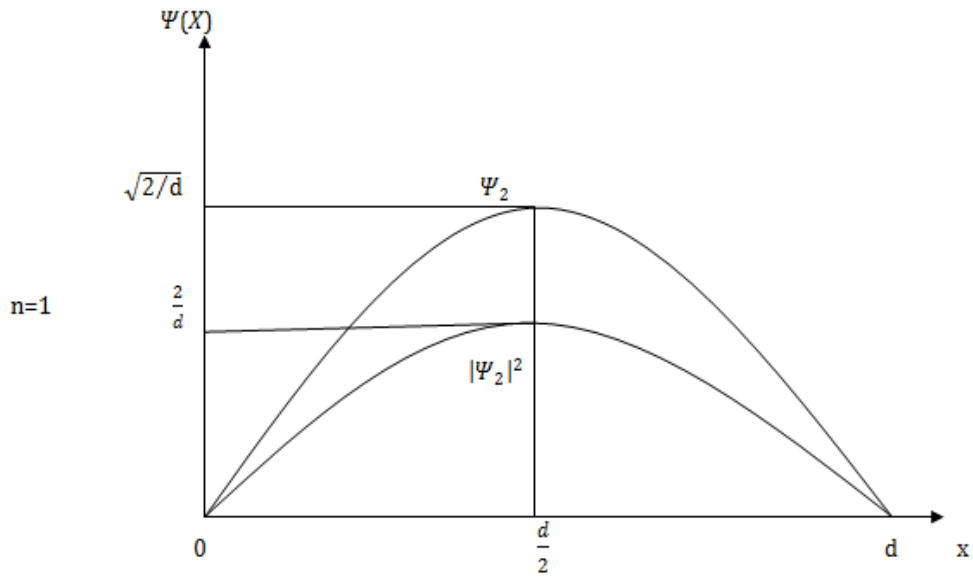
$$A_2 = \sqrt{2/d} \quad (2.15)$$

Finalement :

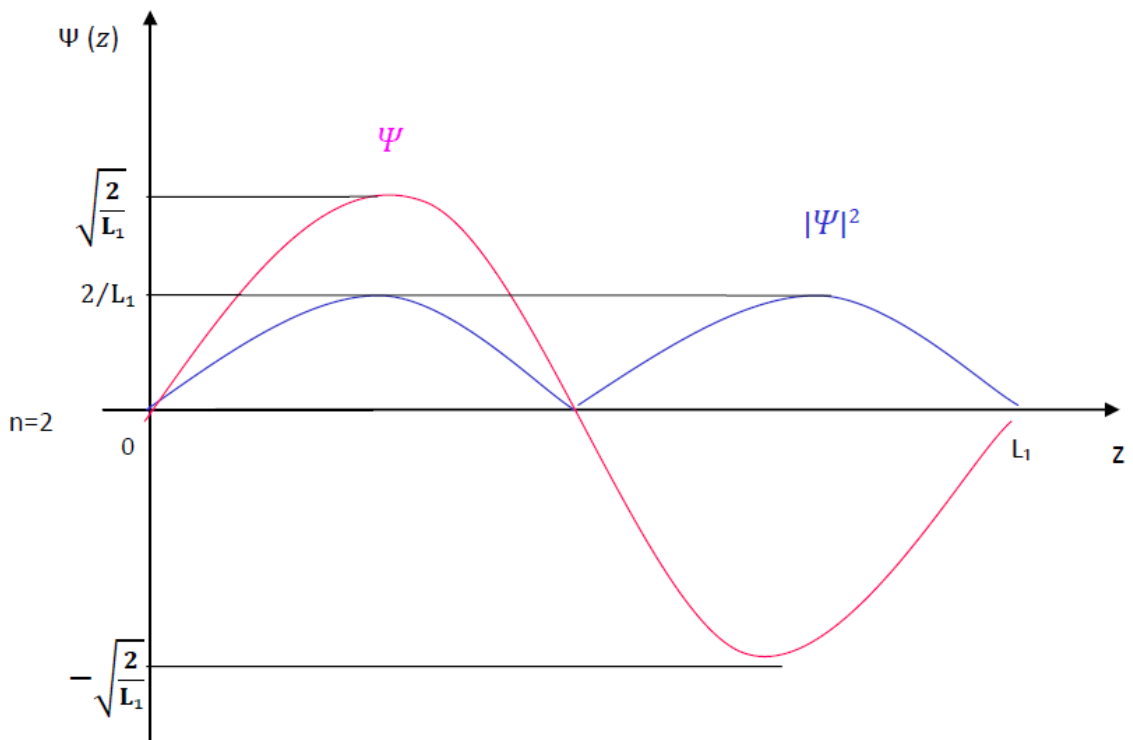
$$\Psi_2(x) = \sqrt{2/d} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \quad (2.16)$$

$$|\Psi_2(x)|^2 = \frac{2}{d} \left[ \sin^2\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \right] \quad (2.17)$$

A titre d'exemple, sont représentés sur la figure (2.2) les allures des fonctions d'onde.



(a)



(b)

**Figure 2.2** Fonction d'onde et probabilité de présence de la particule dans l'état fondamental ( $n=1$ ) (a), et l'état excité le plus bas ( $n=2$ ) (b).

## 2.4 Puits de potentiel de profondeur finie

On considère un modèle unidimensionnel de direction  $ox$  dans lequel un puits de potentiel a la forme représentée sur la figure (2.3).

On va s'intéresser aux états d'énergie  $E$  associés aux particules confinées dans le puits tel que  $E < V_0$ .  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les scalaires réels positifs tels que :

$$\begin{cases} \alpha^2 = \frac{2m_2^*E}{\hbar^2} \\ \beta^2 = 2m_1^*(V_0 - E)/\hbar^2 \end{cases} \quad (2.18)$$

Où :

$m_1^*$  est la masse effective de la particule dans la région (1) et (3).

$m_2^*$  dans la région (2).

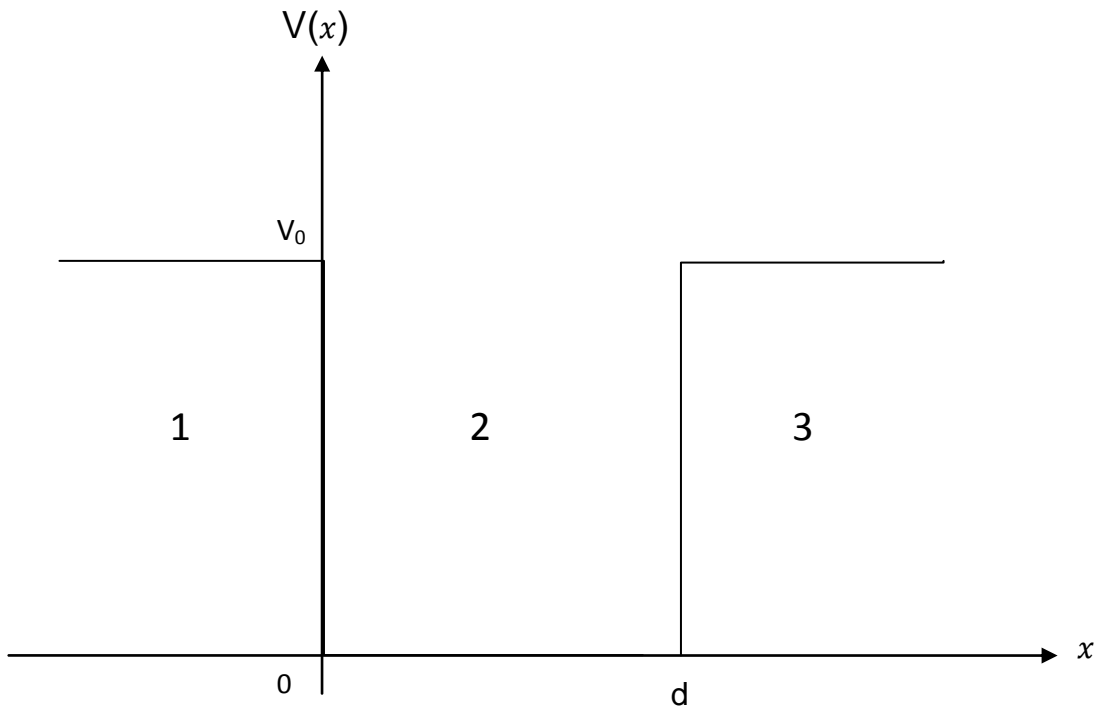
$V_0$  est la profondeur du puits et  $\hbar$  constante de Planck.

Les équations de Schrödinger relatives aux trois régions et la solution correspondante  $\Psi_1(x)$ ,  $\Psi_2(x)$ ,  $\Psi_3(x)$  sont :

$$\begin{cases} (d^2\Psi_1/dx^2) - \beta^2\Psi_1 = 0 \\ (d^2\Psi_2/dx^2) - \alpha^2\Psi_2 = 0 \\ (d^2\Psi_3/dx^2) - \beta^2\Psi_3 = 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= A_1 e^{\beta x} + B_1 e^{-\beta x} \\ \Psi_2 &= A_2 e^{j\alpha x} + B_2 e^{-j\alpha x} \\ \Psi_3 &= A_3 e^{\beta(x-d)} + B_3 e^{-\beta(x-d)} \end{aligned} \quad (2.20)$$



**Figure 2.3** puits de potentiel à profondeur finie

D'abord, on écrit que la fonction d'onde est partout finie :

- 1-  $\Psi_2(x)$  est finie sur l'intervalle  $[0, d]$ , lorsque  $x \rightarrow -\infty : \Psi_1(x) \rightarrow +\infty$  à cause du terme  $B_1 e^{-\beta x}$ , on doit donc choisir  $B_1=0$
- 2- Il faut que  $A_3$  soit nul pour des raisons analogues, donc le système d'équations (2.20) s'écrit

$$\begin{cases} \Psi_1 = A_1 e^{\beta x} \\ \Psi_2 = A_2 e^{j\alpha x} + B_2 e^{-j\alpha x} \\ \Psi_3 = B_3 e^{-\beta(x-d)} \end{cases} \quad (2.21)$$

Les conditions de continuité aux niveaux des interfaces ( $x=0$ ) et ( $x=d$ ) s'écrivent :

$x=0$

- $\Psi_1(0) = \Psi_2(0)$
- $(1/m_1^*) \cdot d\Psi_1(x)/dx = (1/m_2^*) \cdot d\Psi_2(x)/dx$



$x=d$

- $\Psi_2(d)=\Psi_3(d)$
- $(1/m_2^*) \cdot d\Psi_2(x)/dx = (1/m_1^*) \cdot d\Psi_3(x)/dx$

Lorsqu'on Les applique le système devient :

$$\begin{cases} A_1 - A_2 - B_2 = 0 \\ A_2 e^{j\alpha d} + B_2 e^{-j\alpha d} - B_3 = 0 \\ (\beta/m_1^*) \cdot A_1 - j(\alpha/m_2^*) \cdot A_2 + j(\alpha/m_2^*) \cdot B_2 = 0 \\ j\left(\frac{\alpha}{m_2^*}\right) \cdot A_2 e^{j\alpha d} - j\left(\frac{\alpha}{m_2^*}\right) \cdot B_2 e^{-j\alpha d} + \left(\frac{\beta}{m_1^*}\right) \cdot B_3 = 0 \end{cases} \quad (2.22)$$

Ce système linéaire et homogène n'a de solution non nulle que si son déterminant est nul.

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 \\ \beta/m_1^* & -j\alpha/m_2^* & 0 & j\alpha/m_2^* \\ 0 & e^{j\alpha d} & -1 & e^{-j\alpha d} \\ 0 & j(\alpha/m_2^*)e^{j\alpha d} & \beta/m_1^* & -j(\alpha/m_2^*)e^{-j\alpha d} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.23)$$

La méthode de calcul consiste à se ramener le plus rapidement possible au calcul « classique » d'un déterminant de troisième ordre.

Ce qui donne après simplification de l'équation (2.23) :

$$\sqrt{2m_2^*E_n/\hbar^2} \cdot d = n \cdot \pi + 2\text{Arc tan}\left[\sqrt{m_2^*(V_0 - E_n)/m_1^*E_n}\right] \quad (2.24)$$

A partir de l'équation (2.24), ainsi appelée équation aux valeurs propres, les valeurs propres  $E_n$  correspondantes à chaque entier  $n$  sont déterminées [15].

## **2.5 Conclusion**

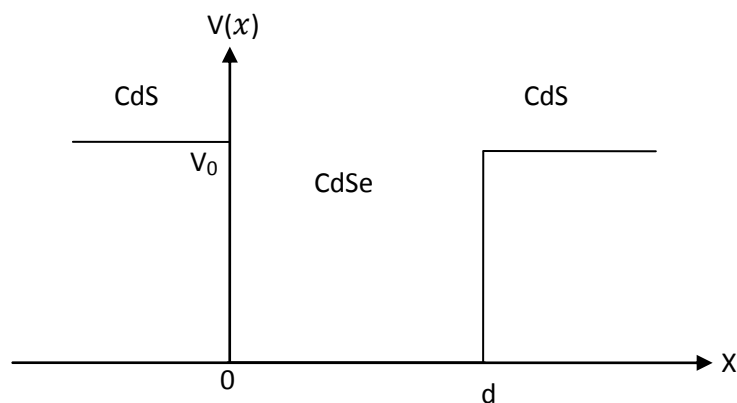
Dans ce deuxième chapitre, nous avons rappelé en premier lieu les conditions nécessaires à l'apparition du phénomène de quantification d'énergie. Ensuite, nous avons présenté un calcul théorique des niveaux d'énergie associés aux particules confinées pour un modèle du puits à potentiel infini et à potentiel fini.

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va aborder la première partie de simulation en utilisant un programme développé d'une façon à nous permettre de calculer les niveaux d'énergie de quantification et la longueur d'onde d'émission d'une structure CdS/CdSe/CdS à puits en faisant varier la largeur de puits, ensuite une structure cœur/coquille à deux dimensions et à trois dimensions et cela en faisant varier le rayon du cœur et l'épaisseur de la coquille.

### 3.2 Étude du puits quantique

Nous avons choisie la structure de puits quantique suivante :



**Figure 3.1** structure à puits quantique CdS /CdSe /CdS.

- **Par la résolution de l'équation aux valeurs propres**

### 3.2.1 Calcul de l'énergie de quantification dans le puits

On utilise le logiciel MATHCAD pour calcul des énergies de quantification des particules (électrons, trous) est basé sur la relation appelée « équation aux valeurs propres (équation (2-24)) ».

l'organigramme de la figure (3.2) montre le processus de calcul des valeurs d'énergie quantifiée dans le puits quantique, compte tenu des paramètres d'entrée telle que la largeur du puits  $d$ .

Il faut introduire les modifications suivantes sur le même organigramme pour calculer l'énergie de quantification dans la bande de valence:

- la barrière «  $V_c$  » sera remplacée par «  $V_v$  » .

$V_c$  : barrière de potentiel dans la bande de conduction.

$V_v$  : barrière de potentiel dans la bande de valence.

avec :  $V_c = 0,1 \text{ eV}$

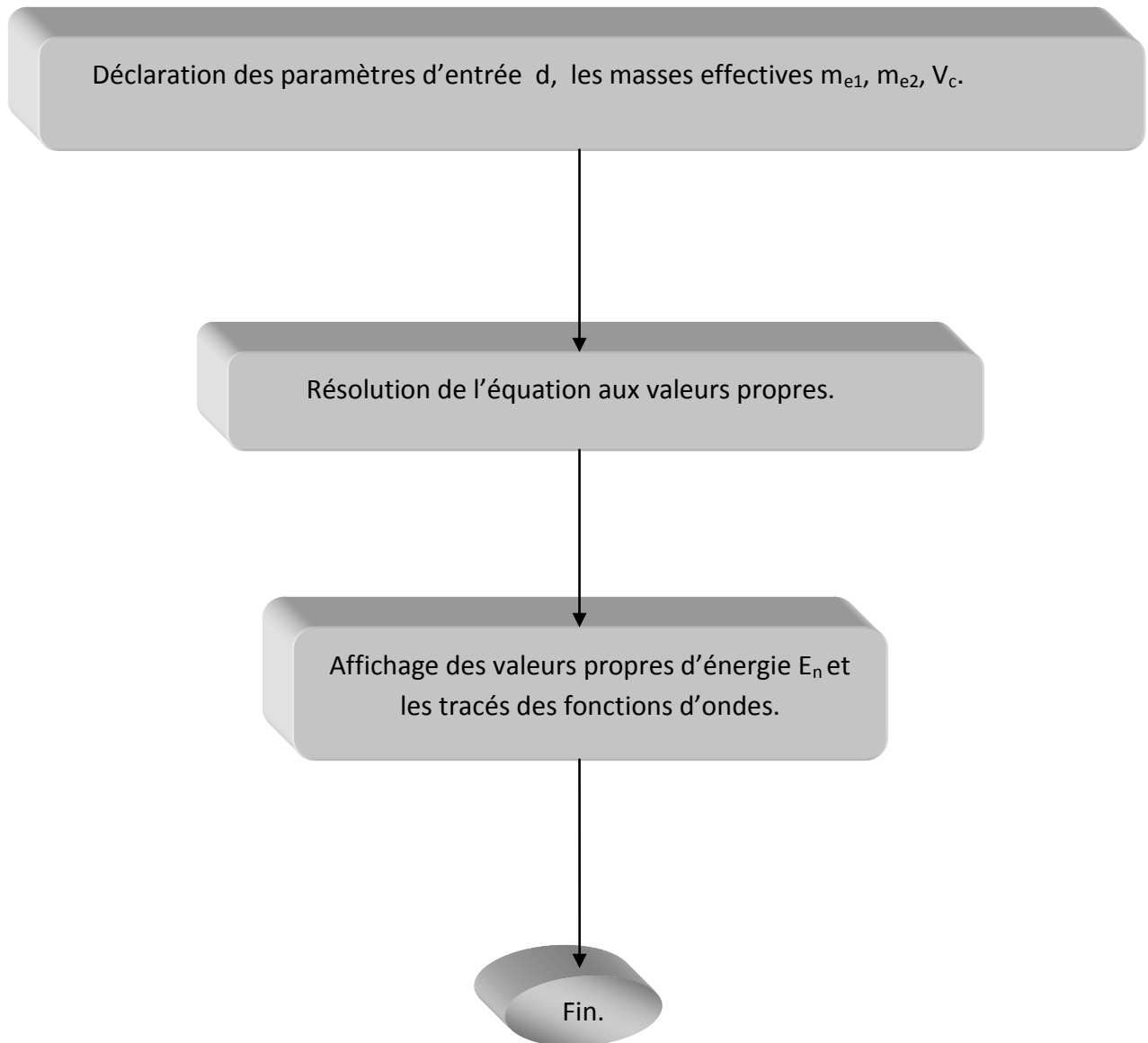
$V_v = 0,78 \text{ eV}$

- la masse effective des électrons  $m_e^*$  sera remplacée par la masse effective des trous  $m_h^*$  .

pour le CdSe  $\left\{ \begin{array}{l} m_e^* = 0.13. m_0 \\ m_h^* = 0.45. m_0 \end{array} \right.$

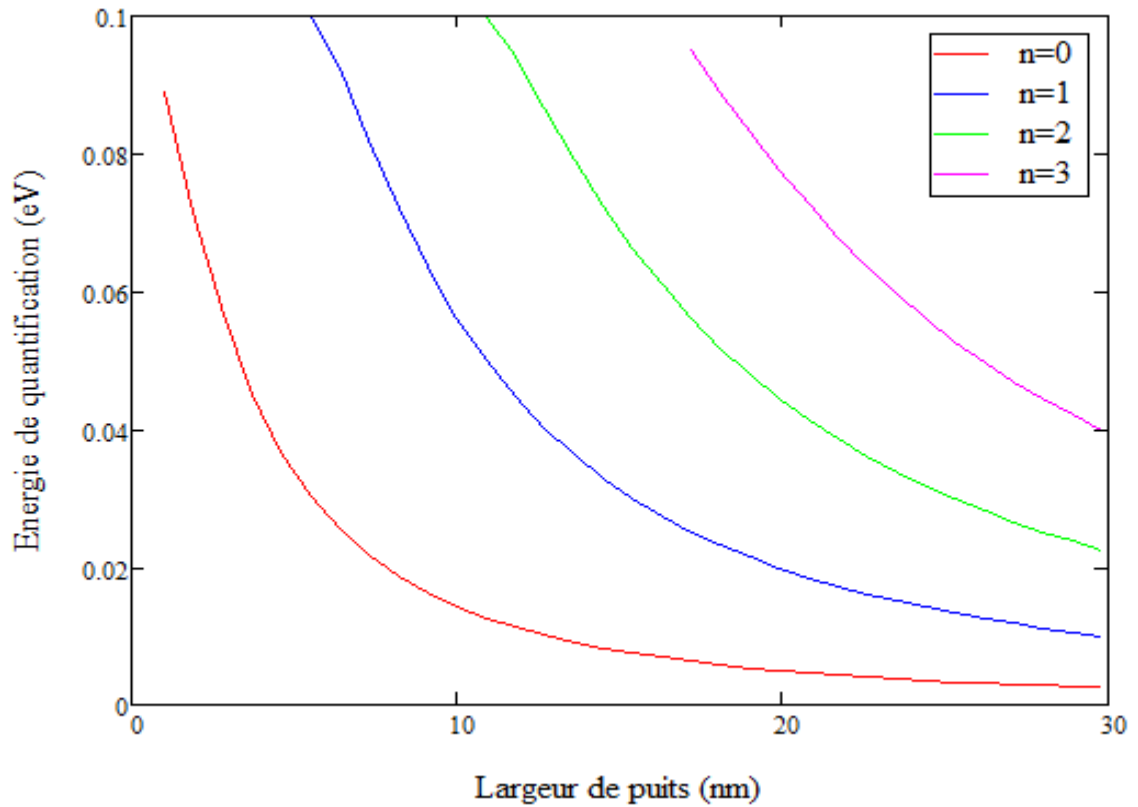
pour le CdS  $\left\{ \begin{array}{l} m_e^* = 0.2. m_0 \\ m_h^* = 0.7. m_0 \end{array} \right.$

où :  $m_0 = 9,1. 10^{-31} \text{ kg}$ .



**Figure 3.2** Organigramme du calcul de l'énergie de quantification dans le puits quantique.

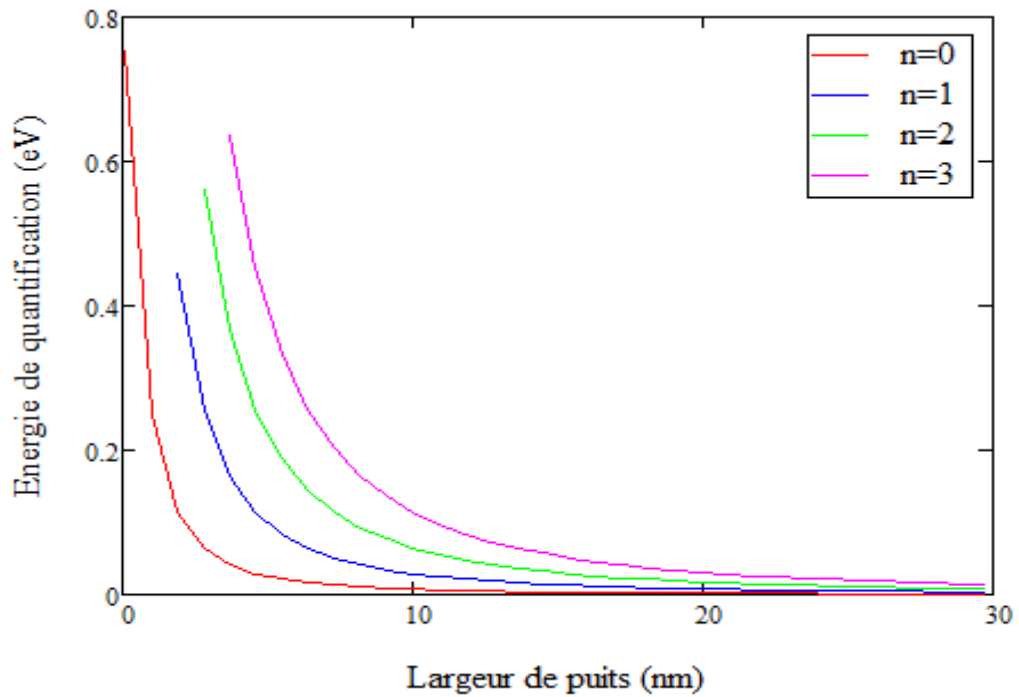
**a- Energie de quantification dans la bande de conduction**



**Figure 3.3** les niveaux d'énergie de quantification des électrons en fonction de la largeur de puits.

La figure (3.3) représente les niveaux d'énergie des électrons en fonction de la largeur du puits quantique. On remarque que l'énergie de quantification des électrons suit une évolution décroissante en fonction de la largeur du puits et se rapprochent de zéro autour de 30 nm, où le matériau devient massif.

**b- Energie de quantification dans la bande de valence**



**Figure 3.4** les niveaux d'énergies de quantification des trous en fonction de la largeur du puits.

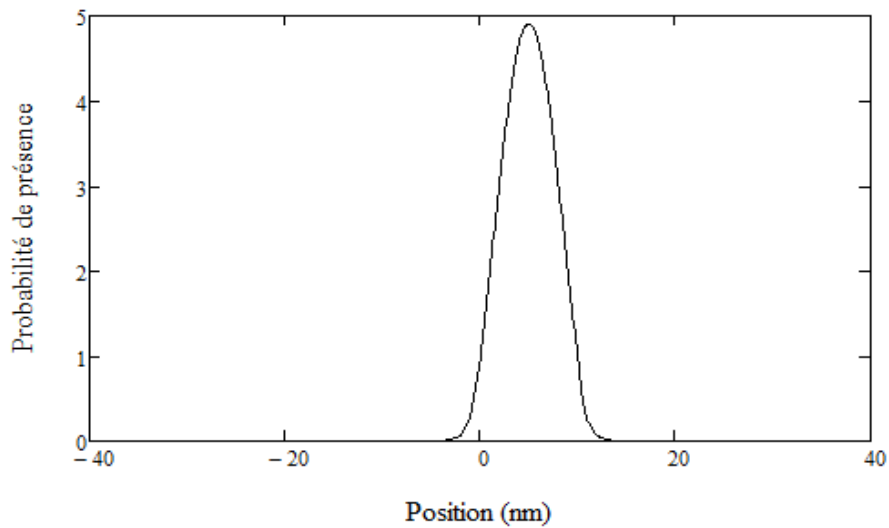
La figure (3.4) montre les niveaux d'énergie des trous en fonction de la largeur du puits quantique. On constate que l'énergie de quantification des trous est décroissante en fonction de la largeur du puits et se rapprochent de zéro autour de 30 nm.

On remarque aussi que le nombre des niveaux augmente lorsque la largeur de puits augmente. D'autre part, les niveaux se rapprochent entre eux lorsque la largeur de puits augmente.

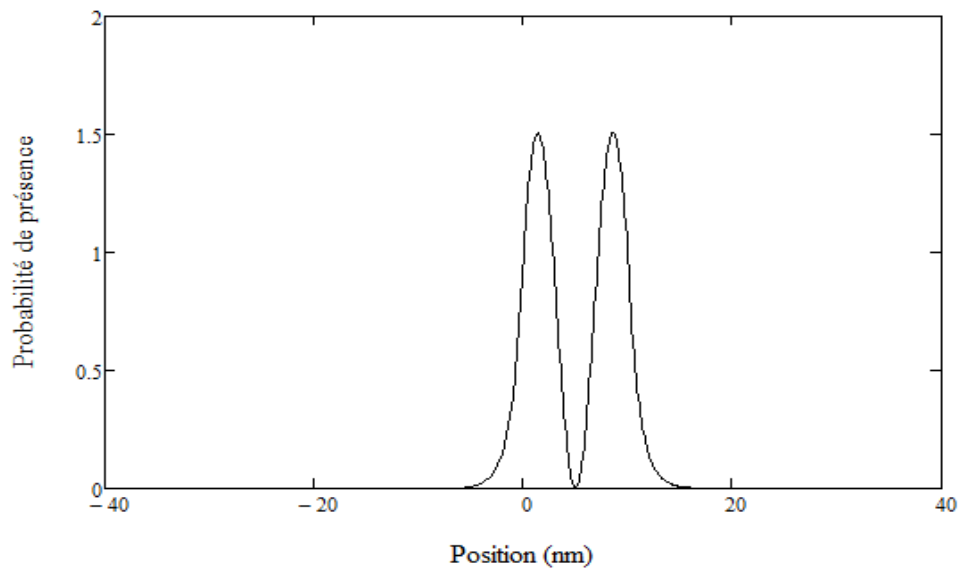
### 3.2.2 Probabilité de présence

#### a- probabilité de présence dans la bande de conduction

La probabilité de trouver une particule (trou ou électron) à une position est donnée par la norme au carré de la fonction d'onde ( $|\Psi|^2$ ).

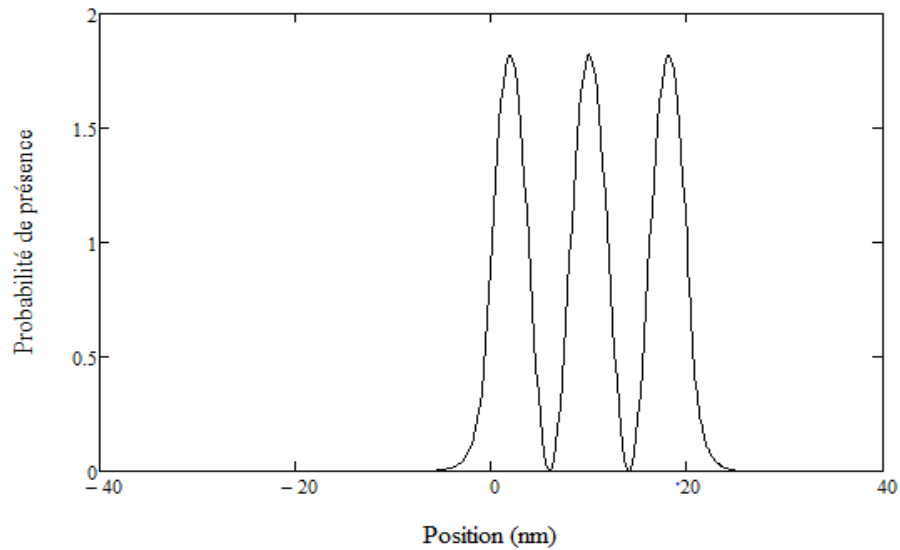


**Figure 3.5** la densité de probabilité de présence relative des électrons dans le puits pour le niveau fondamental ( $n=0, d=10\text{nm}$ ).



**Figure 3.6** la densité de probabilité de présence relative des électrons dans le puits pour le niveau excité ( $n=1, d=10\text{nm}$ ).

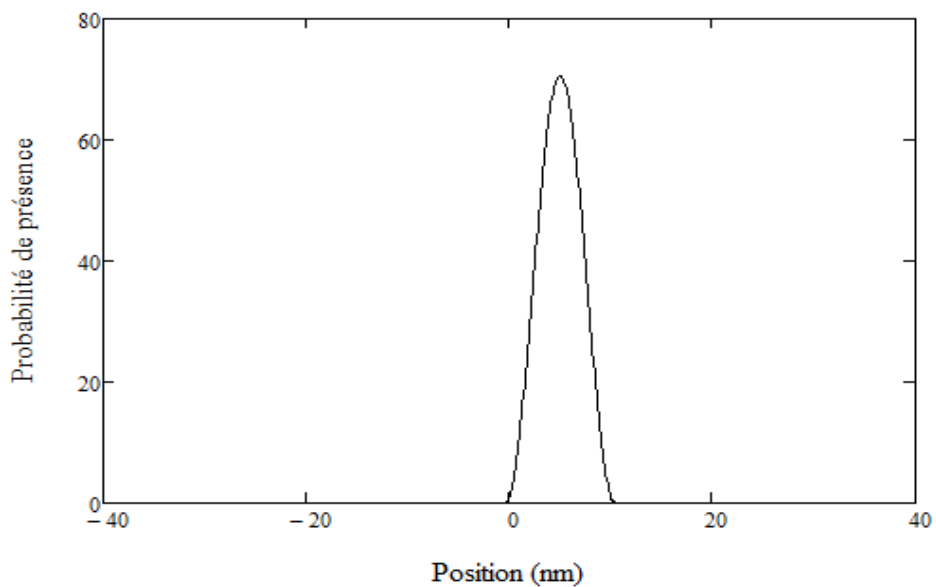




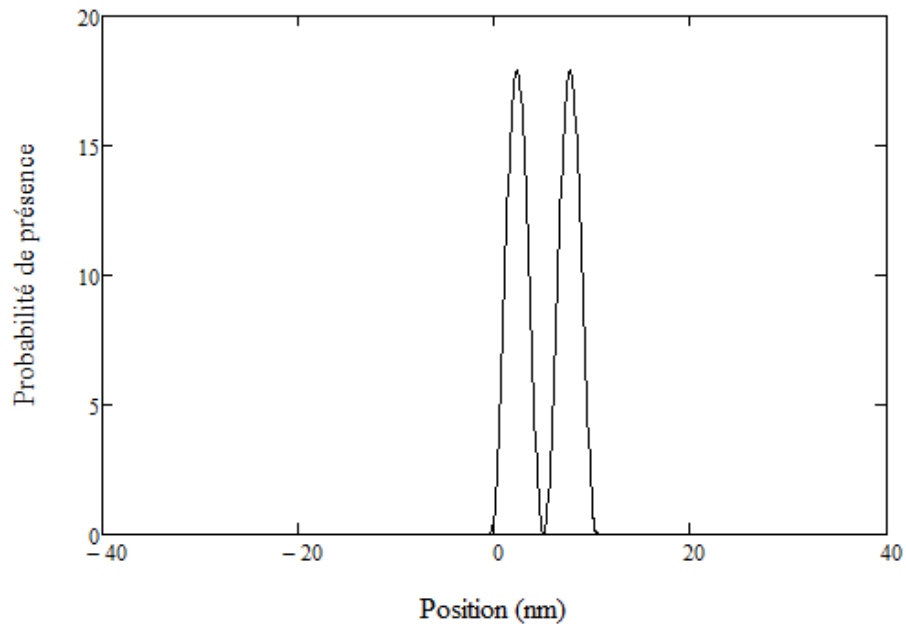
**Figure 3.7** la densité de probabilité de présence relative des électrons dans le puits pour le niveau excité ( $n=2$ ) ( $d=10\text{nm}$ ).

Les figures (3.5), (3.6) et (3.7) montrent la probabilité de présence des électrons dans le puits, on voit bien, à partir de ces figures que la probabilité de présence des électrons dans le niveau fondamental ( $n=0$ ) (figure (3.5)) est localisée dans le puits.

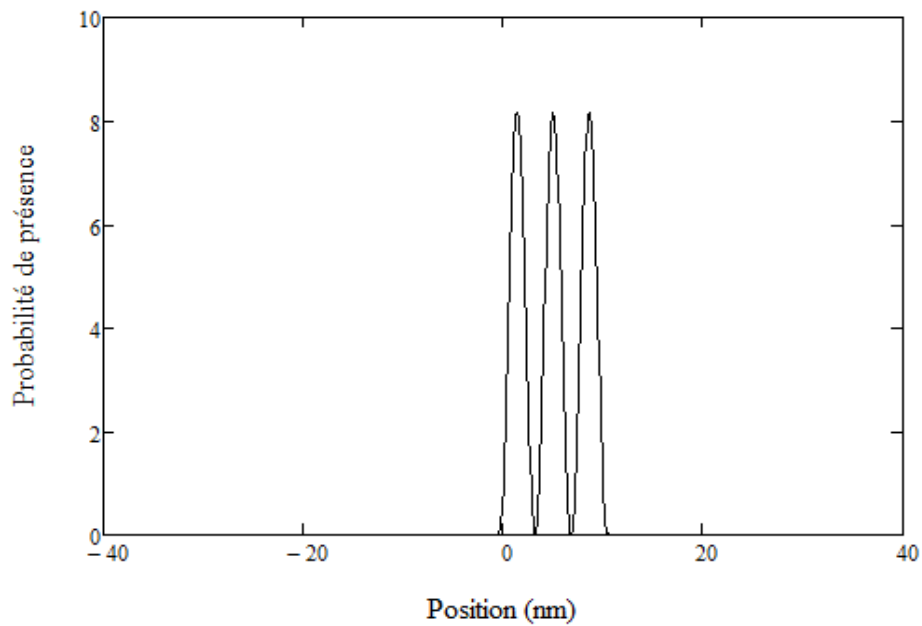
***b - La probabilité de présence dans la bande de valence***



**Figure 3.8** la densité de probabilité de présence relative des trous dans le puits pour le niveau fondamental ( $n=0, d=10\text{nm}$ ).



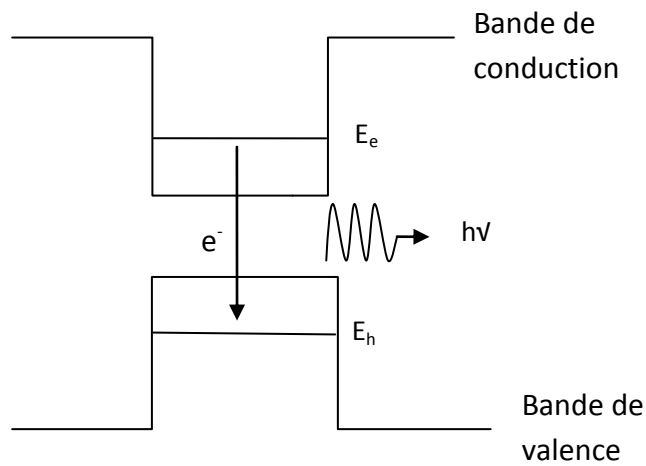
**Figure 3.9** la densité de probabilité de présence relative des trous dans le puits pour le niveau excité ( $n=1, d=10\text{nm}$ ).



**Figure 3.10** la densité de probabilité de présence relative des trous dans le puits pour le niveau excité ( $n=2, d=10\text{nm}$ ).

A partir des figures (3.8), (3.9), (3.10) on peut déduire la même remarque que pour les électrons, la probabilité de présence des trous est confinée dans le puits pour le niveau fondamental.

### 3.2.3 Energie de transition

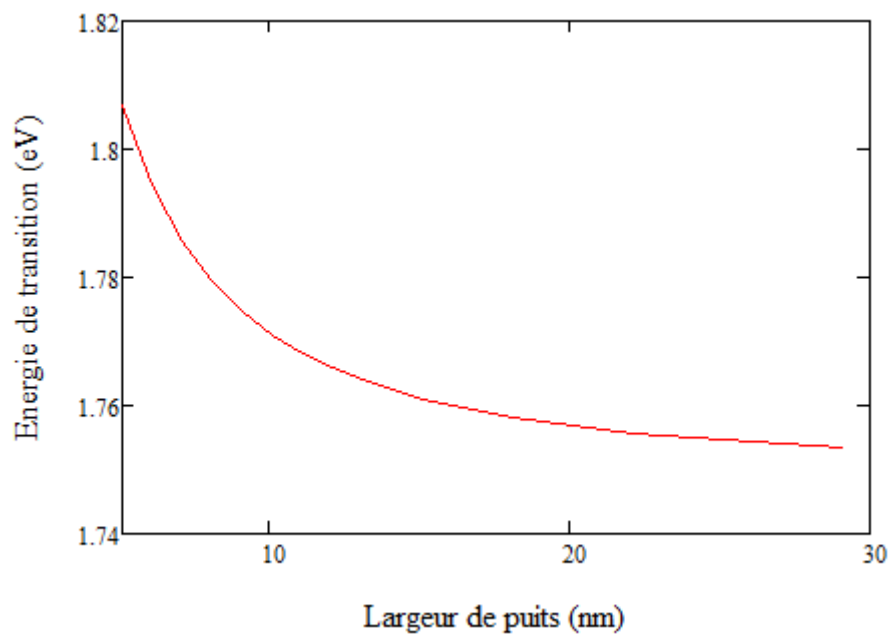


**Figure 3.11** transition des électrons.

L'expression de l'énergie de transition s'écrit comme suit :

$$E_{tr} = E_g + E_e + E_h \quad (3.1)$$

Où :  $E_e$  est l'énergie de quantification des électrons,  $E_h$  est l'énergie de quantification des trous et  $E_g$  est l'énergie de gap.



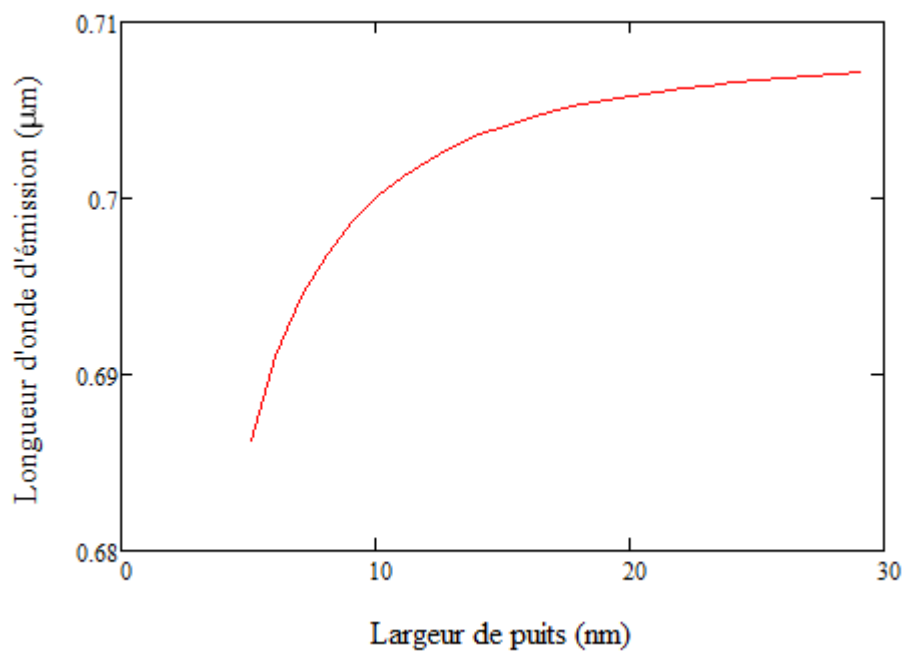
**Figure 3.12** Energie de transition des électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.

La figure (3.12) représente l'énergie de transition électron-trou en fonction de la largeur du puits. On remarque que l'énergie de transition électron-trou suit une évolution décroissante en fonction de la largeur du puits quantique.

### 3.2.4 Longueur d'onde d'émissions

L'expression de la longueur d'onde s'écrit comme suit :

$$\lambda = \frac{1.24}{E_{tr}} \quad (3.2)$$



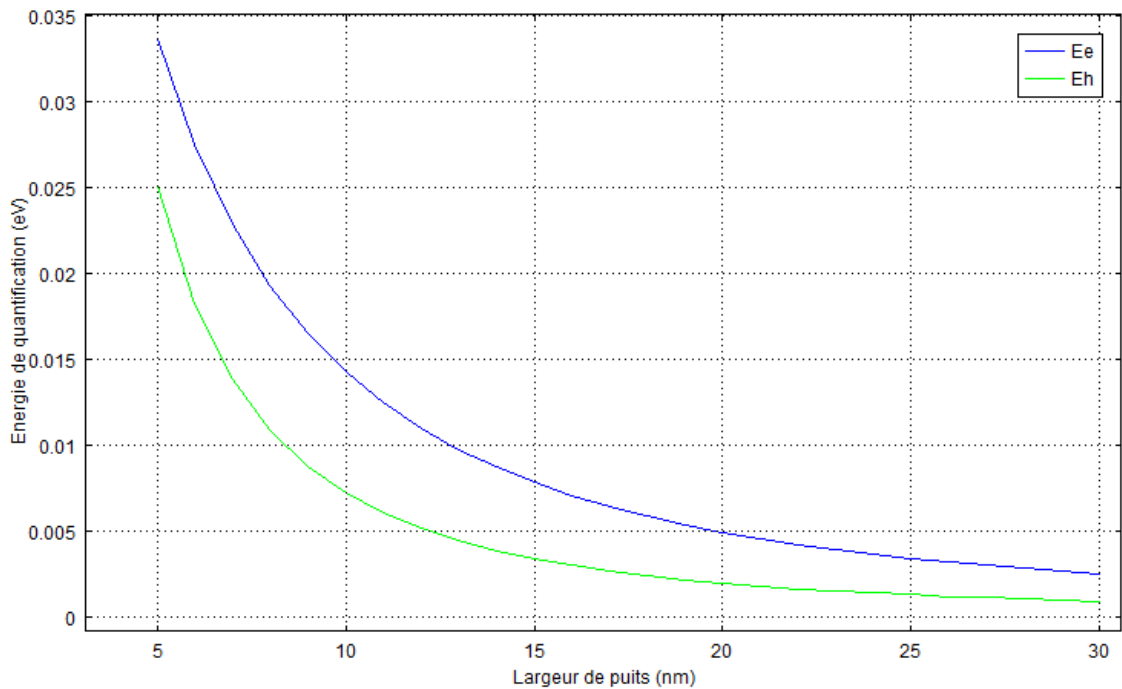
**Figure 3.13** variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits.

La figure (3.13) montre la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique. On voit bien que la longueur d'onde d'émission augmente avec l'augmentation de la largeur de puits quantique mais après 10 nm, on remarque que cette longueur d'onde devient stable.

- **Par la résolution de l'équation de Schrödinger par les éléments finis**

On utilise le logiciel COMSOL qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger par les éléments finis. La résolution de cette équation donne la fonction d'onde d'un électron ou d'un trou avec les valeurs d'énergie, et pour cela nous devons définir plusieurs constantes et paramètres tels que les masses effectives des électrons et des trous pour les deux matériaux (barrière : CdS ; puits : CdSe) et les barrières de potentiel entre ces deux matériaux.

### 3.2.5 Energie de quantification dans la bande de conduction et la bande de valence



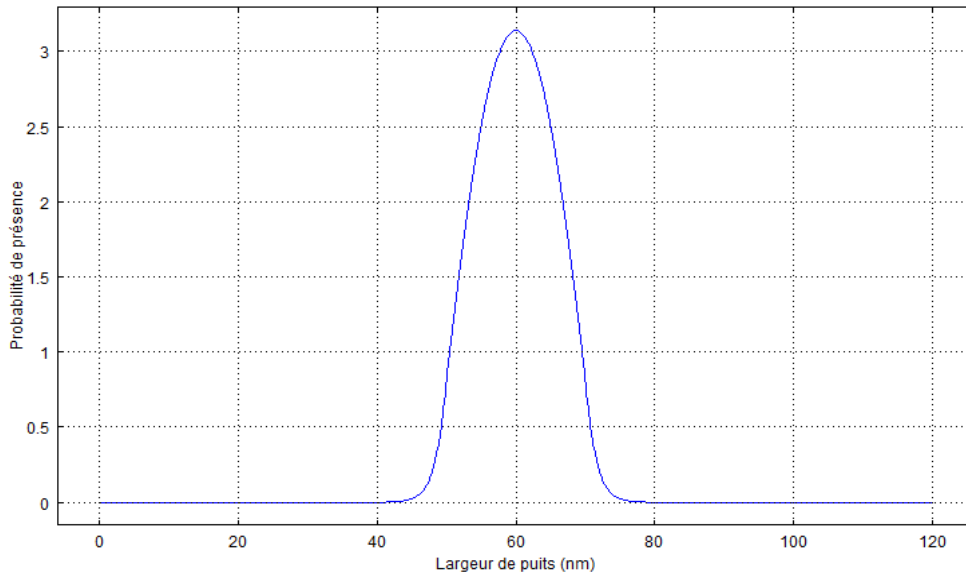
**Figure 3.14** Energie de quantification des électrons et des trous en fonction de la largeur de puits ( $n=0$ ).

La figure (3.14) représente l'énergie de quantification des électrons et des trous du niveau fondamental en fonction de la largeur du puits quantique.

On constate que les énergies de quantification des électrons et des trous suivent une évolution décroissante en fonction de la largeur du puits quantique et se rapprochent de zéro autour de 30 nm.

L'énergie de quantification des électrons présente un grand décalage par rapport à celle des trous.

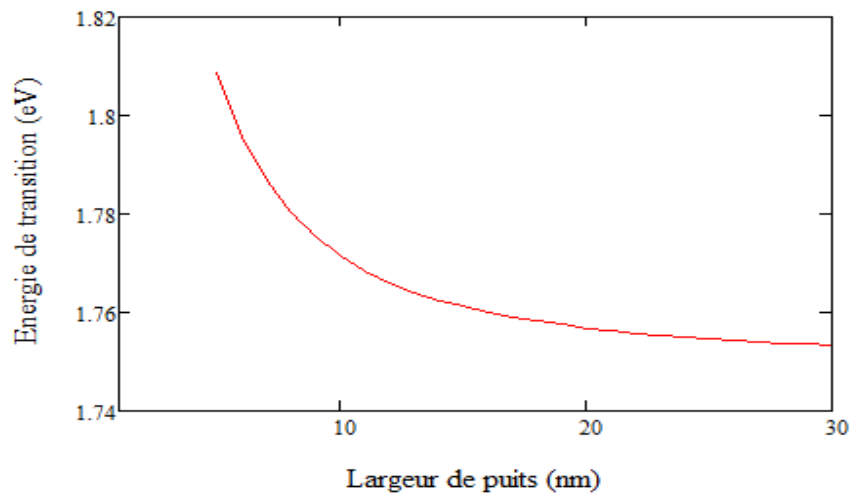
### 3.2.6 Probabilité de présence



**Figure 3.15** la probabilité de présence des électrons dans le puits quantique pour l'état fondamental ( $d=20\text{nm}$ ).

On remarque à partir de la figure (3.15), que la probabilité de présence des électrons est confinée dans le puits quantique pour l'état fondamental .

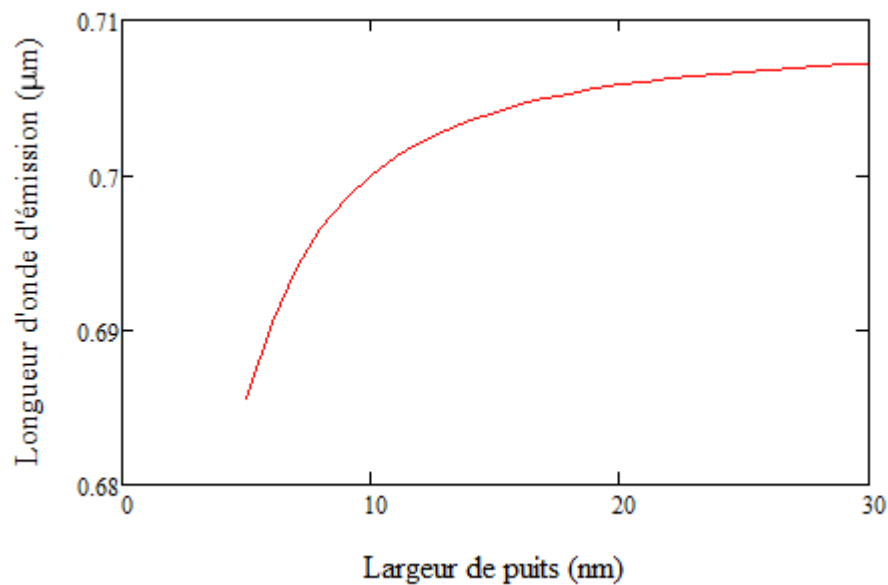
### 3.2.7 Energie de transition



**Figure 3.16** Energie de transition électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.

La figure (3.16) représente l'énergie de transition électron-trou en fonction de la largeur du puits. On constate que l'énergie de transition électron-trou décroît lorsque la largeur du puits quantique augmente.

### 3.2.8 Longueur d'onde d'émission



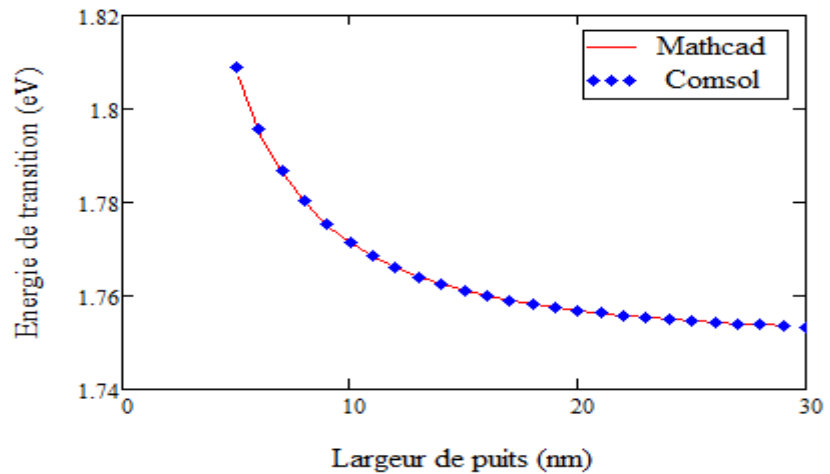
**Figure 3.17** Variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique.

La figure (3.17) montre la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique. On voit bien que la longueur d'onde d'émission croît en fonction de la largeur de puits.

### 3.2.9 Comparaison entre les deux méthodes

Les figures suivantes montrent que les résultats obtenus par les deux méthodes (la résolution de l'équation aux valeurs propres et la résolution de l'équation de Schrödinger par les éléments finis) sont très concordants.

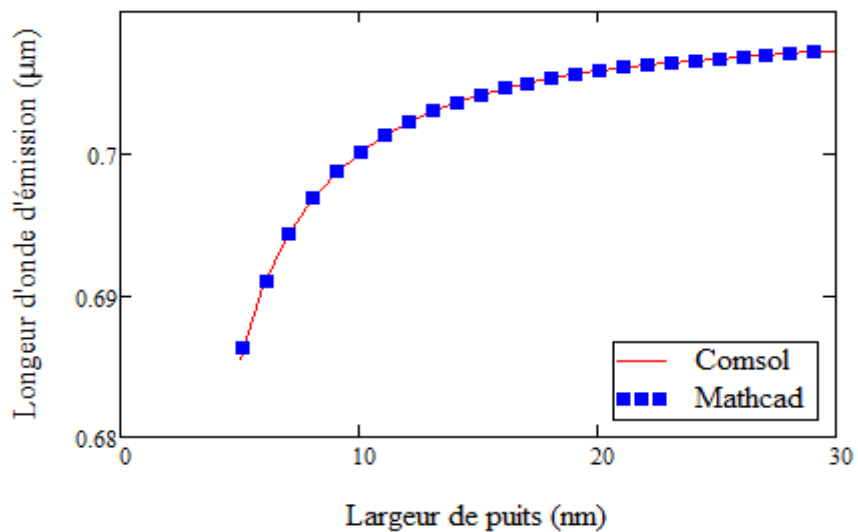
**a- Energie de transition**



**Figure 3.18** Energie de transition électrons-trous en fonction de la largeur de puits quantique.

La figure (3.18) montre l'énergie de transition électron-trou en fonction de la largeur du puits quantique. On constate que l'énergie de transition diminue avec l'augmentation de la largeur du puits quantique et les deux méthodes (Comsol et Mathcad) donnent les mêmes valeurs de l'énergie de transition.

**b- Longueur d'onde d'émission**

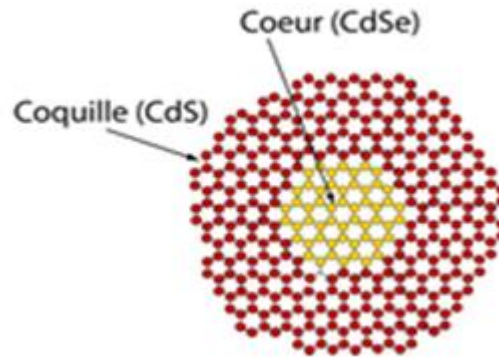


**Figure 3.19** Variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique.



La figure (3.19) représente la variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la largeur du puits quantique. On remarque que la longueur d'onde d'émission augmente avec l'augmentation de la largeur du puits quantique.

### 3.3 Etude de la structure cœur/coquille à 2 dimensions

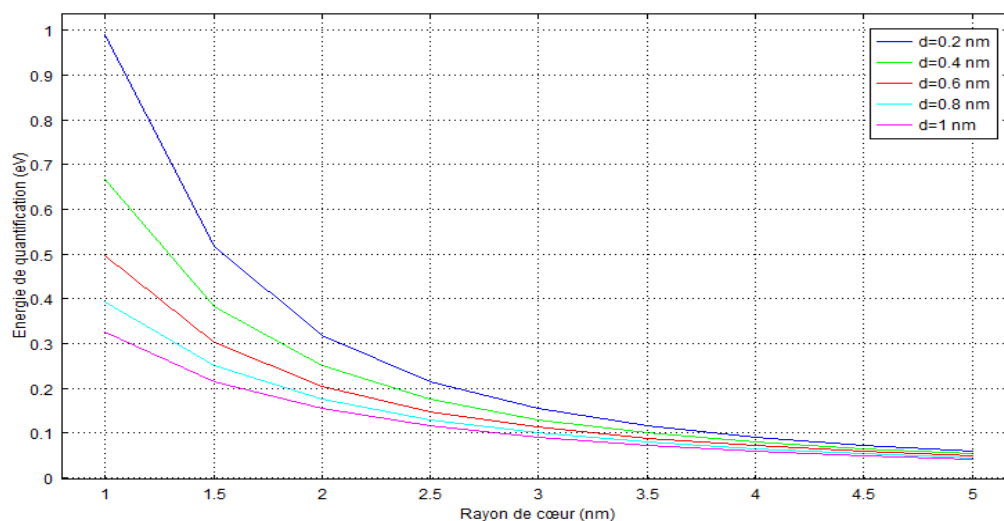


**Figure 3.20** représentation schématique d'un nanocristal CdSe/CdS

La figure (3.20) représente une Hétéro-structures composées d'un cœur et d'une coquille de forme sphérique. Le cœur est à base de CdSe et la coquille à base de CdS.

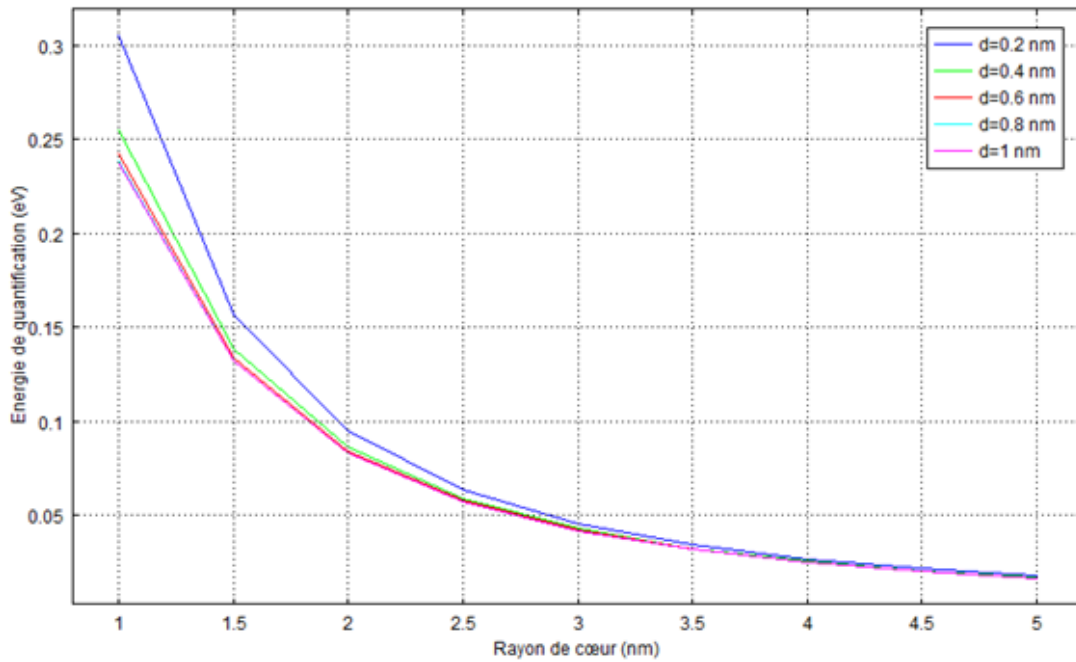
#### 3.3.1 Energie de quantification dans la bande de conduction et la bande de valence

##### *a- Energie de quantification dans la bande de conduction*



**Figure 3.21** Energie de quantification des électrons en fonction du rayon de cœur pour différentes épaisseur de la coquille.

**b- Energie de quantification dans la bande de valence**



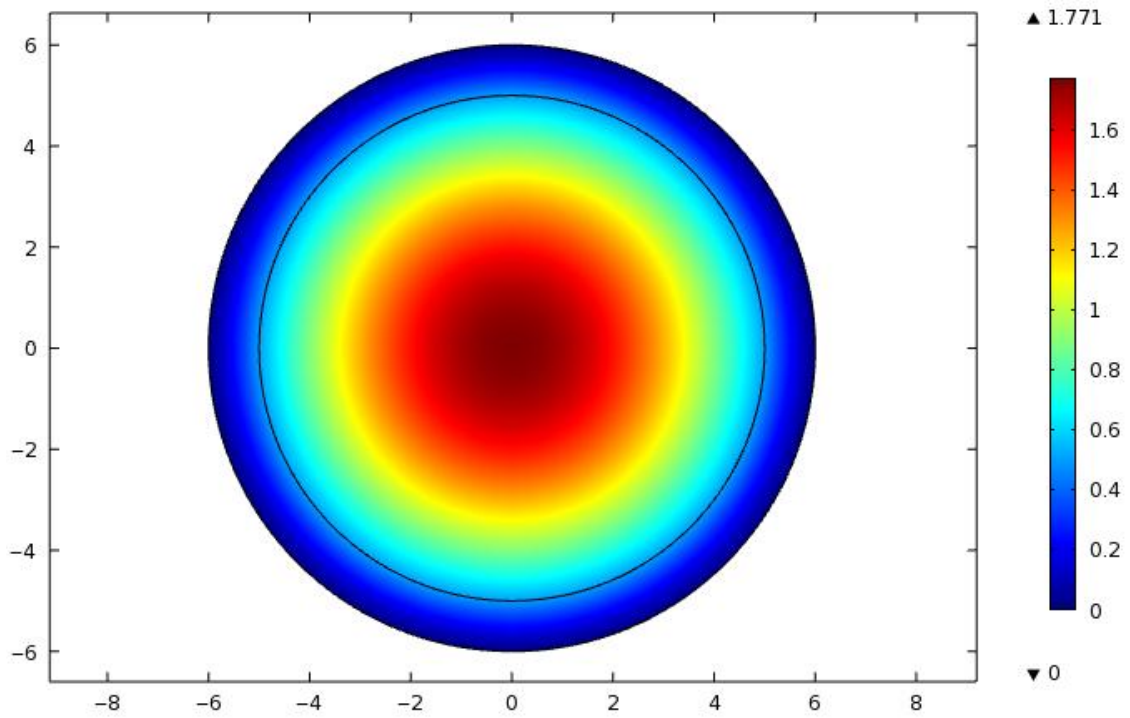
**Figure 3.22** Energie de quantification des trous en fonction du rayon de cœur pour différentes épaisseurs de la coquille.

Les figures (3.21) et (3.22) montrent l'énergie de quantification des électrons et des trous du niveau fondamental, pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction du rayon de cœur.

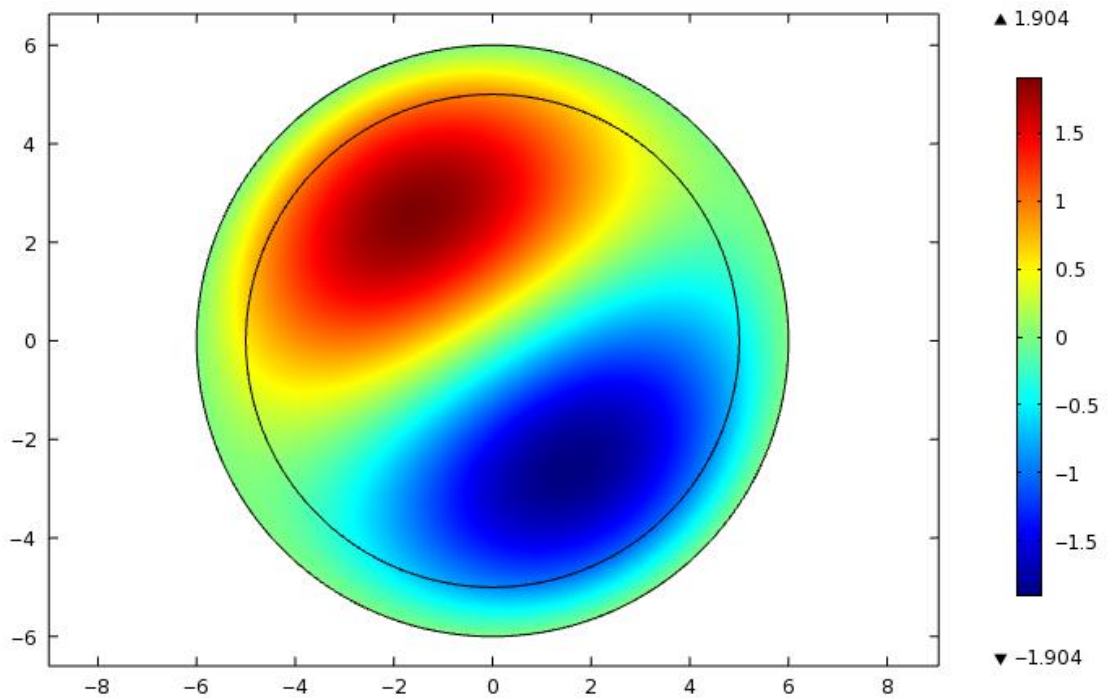
On voit bien que l'énergie de quantification des électrons et des trous diminuent avec l'augmentation du rayon de cœur et de l'épaisseur de la coquille, et se rapprochent de zéro pour un rayon de cœur autour de 5 nm.

On remarque aussi que l'énergie de quantification des électrons représente un grand décalage par rapport à celle des trous.

### 3.3.2 Probabilité de présence



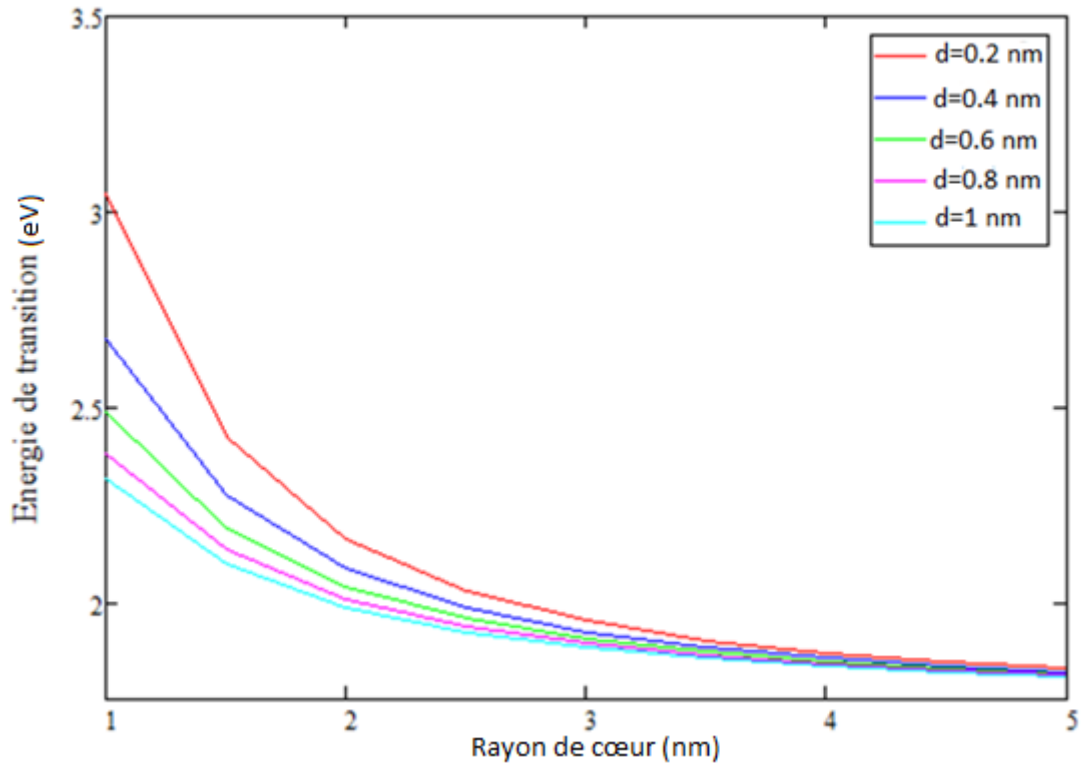
**Figure 3.23** probabilité de présence des électrons pour le niveau fondamental ( $n=0$ ,  $r=5\text{nm}$ ,  $d=1\text{nm}$ ).



**Figure 3.24** probabilité de présence des électrons pour le niveau excité ( $n=1$ ,  $r=5\text{nm}$ ,  $d=1\text{nm}$ ).

Les figures (3.23) et (3.24) montrent la probabilité de présence des électrons. A partir de ces figures on peut déduire que la probabilité de présence d'un électron dans le niveau fondamental ( $n=0$ ) (figure (3.23)) est confinée dans le cœur.

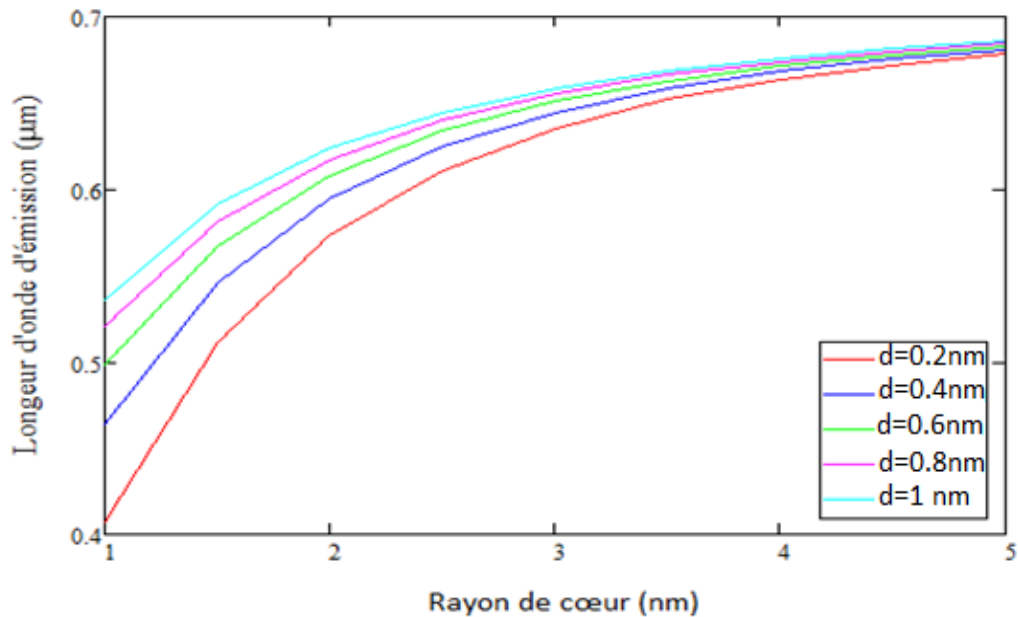
### 3.3.3 Energie de transition



**Figure 3.25** Energie de transition des électrons - trous en fonction du rayon de cœur pour différentes épaisseurs de la coquille.

La figure (3.25) montre l'énergie de transition électron-trou en fonction du rayon de cœur pour différentes épaisseurs de la coquille. On voit bien que l'énergie de transition électron-trou décroît en fonction du rayon de cœur et de l'épaisseur de la coquille.

### 3.3.4 Longueur d'onde d'émission

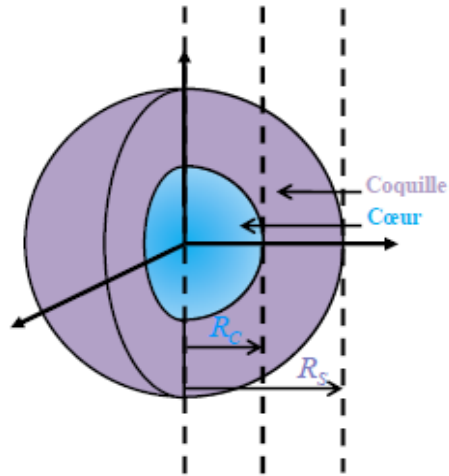


**Figure 3.26** Variation de la longueur d'onde d'émission on fonction du rayon de cœur pour différentes épaisseur de la coquille.

La figure (3.26) représente la longueur d'onde d'émission pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction du rayon de cœur. On remarque que la longueur d'onde d'émission suit une évolution croissante en fonction du rayon de cœur et de l'épaisseur de la coquille.

## 3.4 Etude de la structure cœur/coquille à 3 dimensions

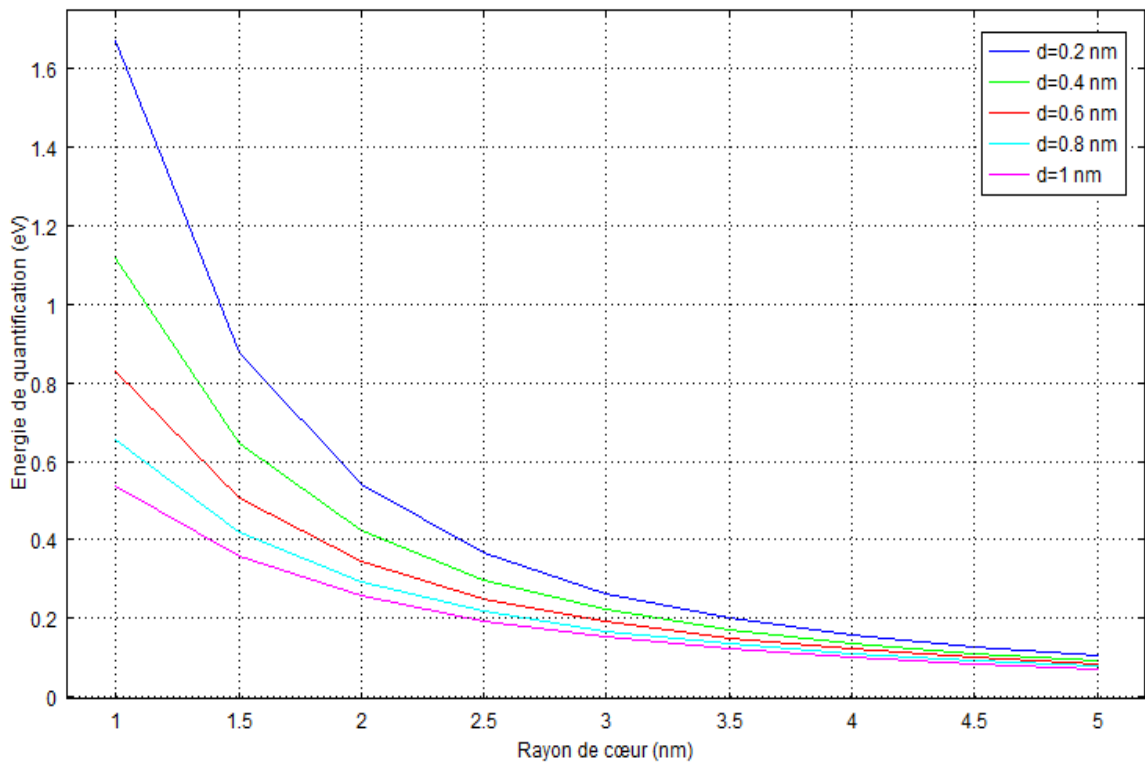
La figure ci-dessous (Figure 3.27) représente une structure cœur-coquille à trois dimensions. Cette nano-sphère est constituée d'un cœur de rayon  $R_C$  fabriqué à base d'un semi-conducteur (A) à petit gap. Il est enrobé dans une couche mince d'épaisseur  $R_S - R_C$  d'un semi-conducteur (B) à grand gap.



**Figure 3.27** structures cœur/coquille à 3 dimensions.

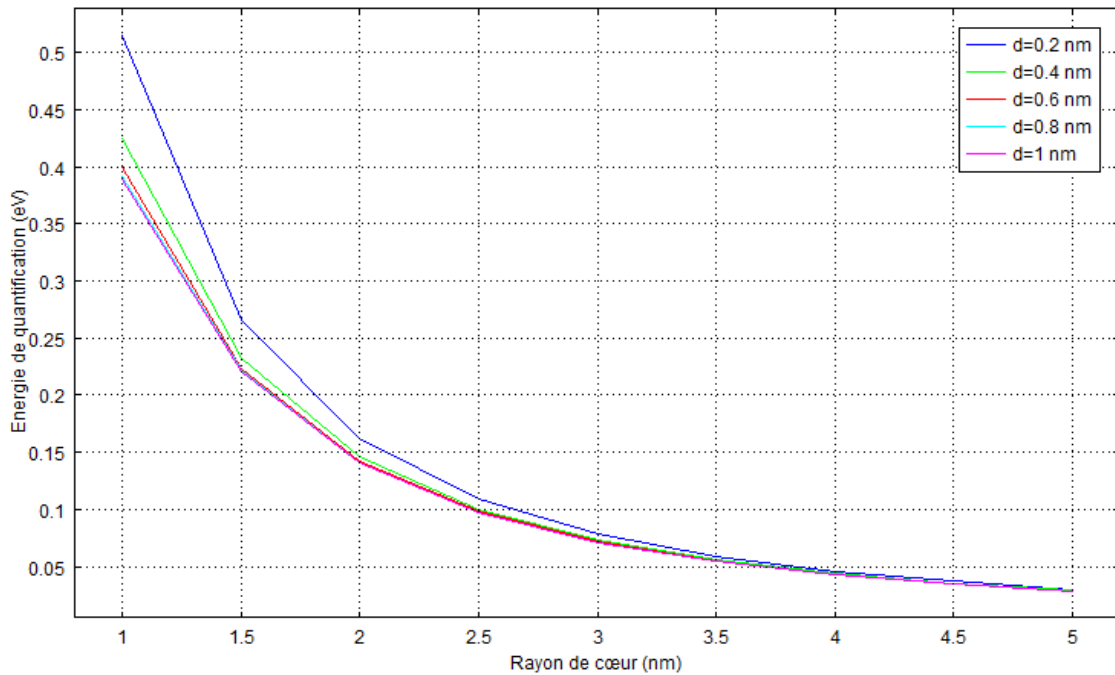
### 3.4.1 Energie de quantification

#### *a-* Energie de quantification dans la bande de conduction



**Figure 3.28** Energie de quantification des électrons en fonction du rayon de cœur.

**b- Energie de quantification dans la bande de valence**



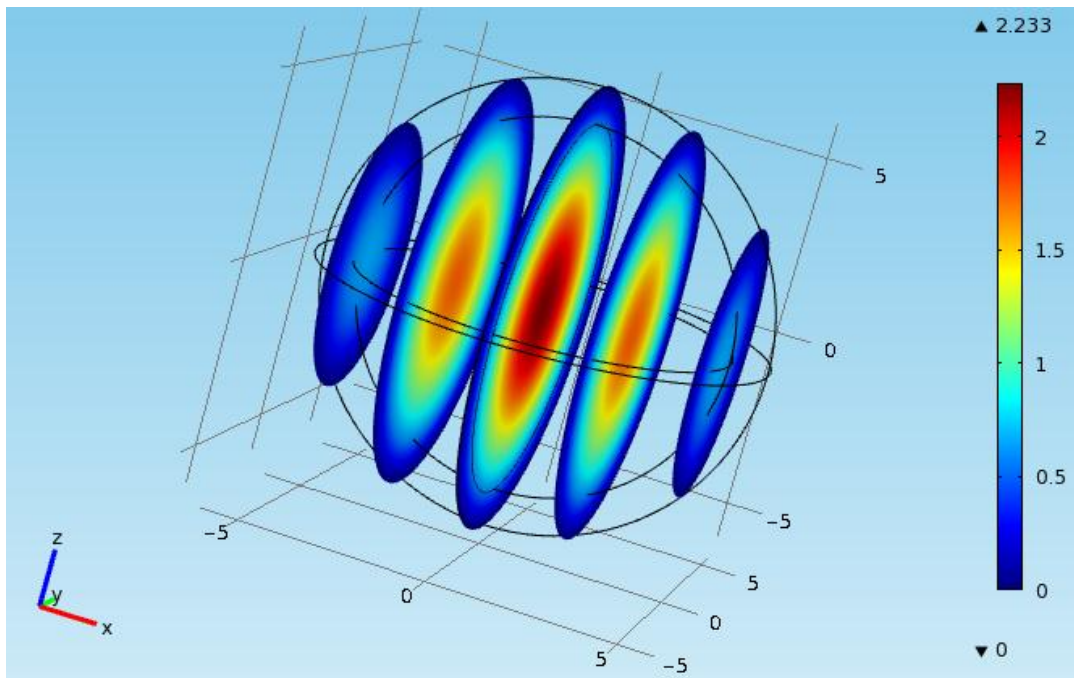
**Figure 3.29** Energie de quantification des trous en fonction du rayon de cœur pour le niveau fondamental.

Les figures (3.28) et (3.29) montrent l'évolution de l'énergie de quantification des électrons et des trous pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction du rayon de cœur.

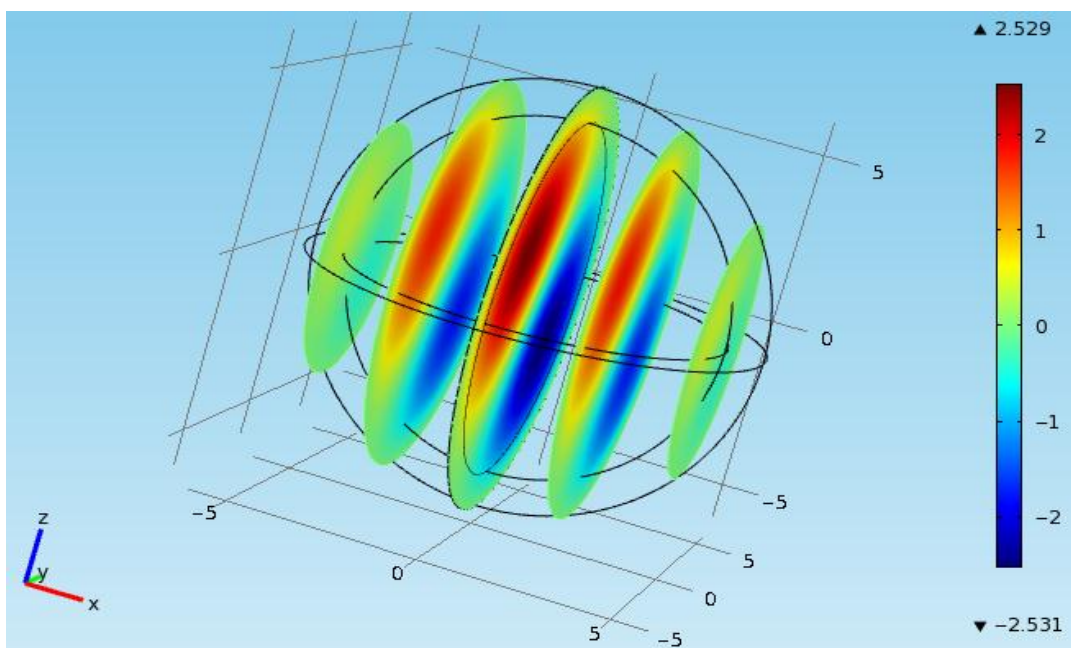
On voit bien que les énergies de quantification des électrons et des trous suivent une évolution décroissante pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction du rayon de cœur et se rapprochent de zéro autour de 5 nm.

L'énergie de quantification des électrons présente un grand décalage par rapport à celle des trous.

### 3.4.2 La probabilité de présence



**Figure 3.30** probabilité de présence des électrons pour le niveau fondamental  
( $n=0$ ,  $r=5\text{nm}$ ,  $d=1\text{nm}$ )

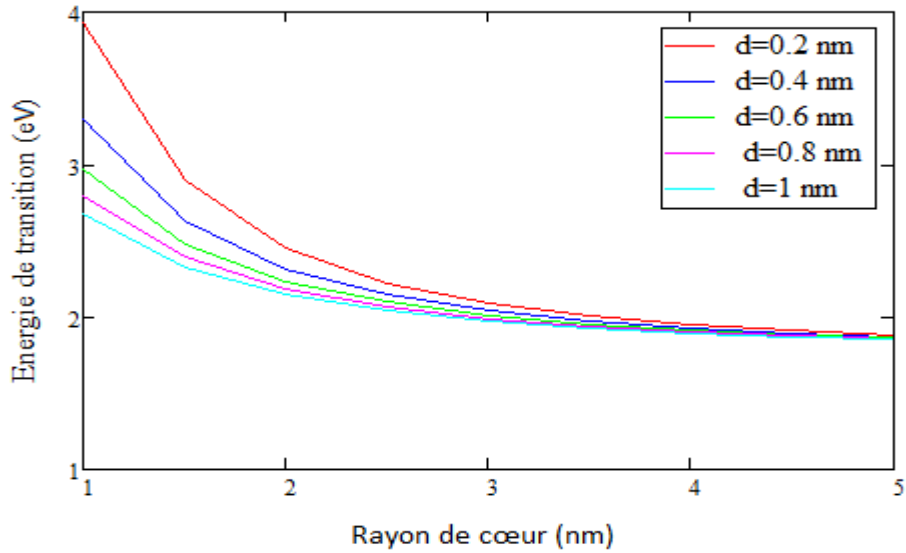


**Figure 3.31** probabilité de présence des électrons pour le niveau excité  
( $n=1$ ,  $r=5\text{nm}$ ,  $d=1\text{nm}$ )



Les figures (3.30), (3.31) montrent la probabilité de présence des électrons. A partir de ces figures on peut déduire que la probabilité de présence d'un électron dans le niveau fondamental ( $n=0$ ) (figure (3.30)) est confinée dans le cœur.

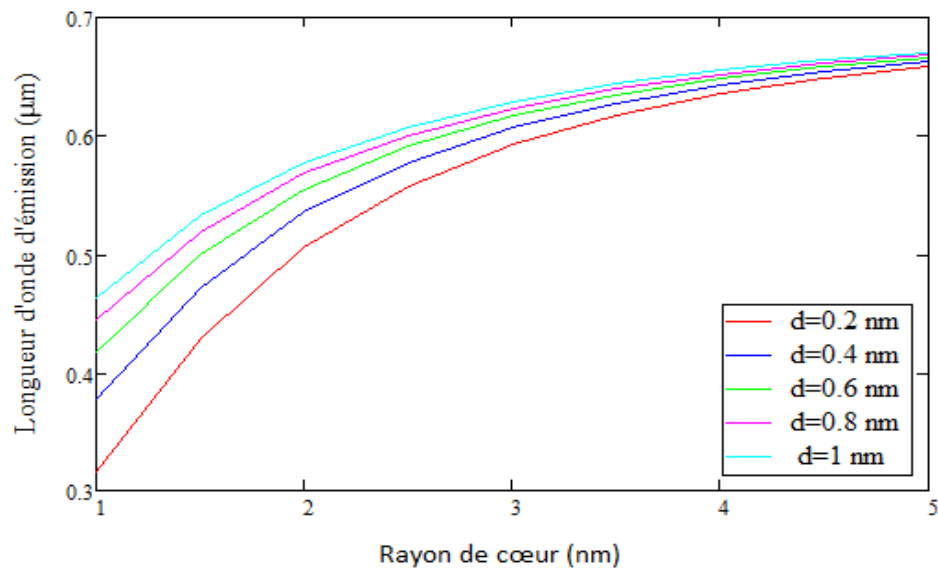
### 3.4.3 Energie de transition



**Figure 3.32** Energie de transition électron-trou en fonction du rayon de cœur.

La figure (3.32) montre que l'énergie de transition électron-trou suit une évolution décroissante pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction du rayon de cœur.

### 3.4.4 Longueur d'onde d'émission



**Figure 3.33** Variation de la longueur d'onde d'émission on fonction du rayon de cœur.

La figure (3.33) montre que la longueur d'onde d'émission suit une évolution croissante pour différentes épaisseurs de la coquille, en fonction de rayon de cœur.

### 3.5 Conclusion

A partir des résultats obtenus, qui ont fait l'objet de ce dernier chapitre, on peut déduire que :

- ✓ Le nombre de niveaux des états confinés est plus élevé dans un puits quantique plus large.
- ✓ Les sous-bandes de conduction et de valence présentent des énergies qui décroissent lorsque la largeur du puits ou le rayon de cœur augmentent.
- ✓ L'énergie de quantification des électrons et des trous augmente en allant des puits quantiques vers les structures cœur/coquille à trois dimensions en passant par les structures cœur/coquille à deux dimensions.
- ✓ L'énergie de transition augmente avec la quantification lorsque la largeur de puits ou le rayon de cœur diminue et la longueur d'onde d'émission augmente lorsque la largeur ou le rayon de cœur augmente.
- ✓ Pour les deux méthodes : la résolution de l'équation aux valeurs propres et la résolution de l'équation de Schrödinger par les éléments finis, nous avons obtenu les mêmes résultats pour le puits quantique.

## Conclusion générale

---

Ce modeste travail porte principalement sur l'étude d'une structure à puits, et les structures cœur/coquille à deux dimensions et à trois dimensions. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi en particulier la structure CdS/CdSe/CdS.

Les composées binaires ont acquis une importance considérable. Ils sont à la base de tous les composants optoélectroniques directement ou indirectement. (Source et Photo-détecteurs).

Pour les trois structures, nous avons déterminé les énergies de quantification des porteurs, la probabilité de présence, l'énergie de transition et la longueur d'onde d'émission. Les résultats de simulations montrent que les dimensions de la structure jouent un rôle très important.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes, il peut être poursuivi par l'étude des alliages plus complexes tel que les ternaires et les quaternaires et l'étude des structures à multi-puits constituées par des puits ou des boites quantiques couplés. De nos jours, ces structures trouvent des applications très intéressantes dans plusieurs domaines tels que les lasers, le photovoltaïque, ...et ont un avenir très prometteur.

## Bibliographie

---

- [1] A.S. Povarenikh , "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [2] C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
- [3] I. Mallek-Zouari : « Propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS déposés sur des nanostructures métalliques », thèse de doctorat, l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, juin 2011.
- [4] E. Cassette : « Nano cristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur/coque », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, thèse de doctorat, octobre 2012.
- [5]<http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml>. 05/05/2014. 20:30
- [6] A.Chovet et P.Masson : «cours physique des semi-conducteurs », école polytechnique universitaires de Marseille département micro-électronique et télécommunication ,2004/2005.
- [7]A. Ibral : «Effets de la polarisation diélectrique sur les propriétés optiques et électroniques des nanostructures enrobées de semi-conducteur de type cœur/coquille », thèse de doctorat, université Chouaib Doukkali ,21/03/2015.
- [8] A.Boumaza : «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments ii-vi », thèse de doctorat, Université d'Annaba, 2014.
- [9] J. K. Furdyna « Preparation of the Nitrides of Al and Ga » J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).
- [10] B. Sermage, S. Petiot, C. Tanguy, L. S. Dang, and R. Andre « Observation of St

Coupling Effects in a Diluted Magnetic Semiconductor  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$  » J. Appl. Phys.83, 7903 (1998).

[11] N. Brahim : «Construction et exploitation d'une base de données sur les semi conducteurs magnétiques dilués», mémoire de magister en physique de la matière condensée et des semi-conducteurs, université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2011.

[12] M. Labidi : «Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires», thèse doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba2011.

[13] W. Bahi : « les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique », mémoire de master, université kasdi Merbah Ouargla, 2014.

[15] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 670.

[14] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.

[16] Y. R. Lee, A. K. Ramdas, L. A. Kolodziejski, and R. L. Gunshor « Piezo- and photomodulated reflectivity spectra of ZnSe/GaAs and CdTe/InSb epilayers »Phys. Rev. B 38,13143 (1988).

[17] D. Pereda Cuban, M. Haddad, R. André, R. Frey, G. Roosen, J. L. Arce Diego, and C Flytzanis « Photoinduced magneto-optic Kerr effects in asymmetric semiconductor microcavities » Phys. Rev. B 67, 045308 (2003).

[18] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second édition .springer

[19] F. Boutaïba : « Polytypisme dans les composées II-VI: Etude de premier principe» université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf (USTO-MB) 21/06/2015.

[20] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).

[21] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.

[22] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.

[23] I.Y.Taleb : « Etude des propriétés de quelques nitrures : application aux photodiodes», mémoire de magister, université Abou-Bekr Belkaid, juin 2012.

[24] N. Baghdadli : «Etude des propriétés optoélectronique des semi-conducteur III-V a base de Gallium», thèse magister, Tlemcen 2009.

[25] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).

- [26] D. Selmane : «Modélisation et optimisation des lasers à puits quantiques à base de nitrures et de matériaux ii- vi utilisant des hétérostructures de l'ordre de l'angström», mémoire de magister, Université Hassiba Benbouali Chleff ,26/04/2009.
- [27]« [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Sélénure\\_de\\_cadmium&oldid=106628120](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Sélénure_de_cadmium&oldid=106628120) ».
- [28] J. J. LI, Y. A.WANG, W. Z. GUO, J. C. KEAY, T. D. MISHIMA, M. B. JOHNSON, AND X. G.PENG. Large-Scale synthesis of nearly mono-disperse cdse/cds core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *j. am.chem. soc.*, 125(41):12567\_12575, 2003.
- [29] Y. A. YANG, H. M. WU, K. R. WILLIAMS, AND Y. C. CAO. Synthesis of cdse and cdte nanocrystals without precursor injection. *Angewandte chemie-international edition*, 44(41):6712\_6715, 2005.
- [30] M.B. MOHAMED, D. TONTI, A. AL-SALMAN, A. CHEMSEDDINE, AND M. CHERGUI. Synthesis of high quality zinc blende cdse nanocrystals. *j. phys. chem. b*, 109(21):10533\_10537,2005.
- [31] Smith, A. M. and Nie, S., "Semiconductor nanocrystals : structure, properties, and band gap engineering." *Accounts of chemical research*, Vol. 43, No. 2, Feb. 2010,pp. 190–200.
- [32] Dabbousi, B. O. Rodriguez-Viejo, J. Mikulec, F. V. Heine, J. R. Mattoussi, H.Ober, R. Jensen, K. F. and Bawendi, M. G, "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites,"*The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, No. 46, Nov. 1997,pp. 9463–9475.
- [33] Ithurria-Lhuillier, S., Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées, Ph.D. thesis, Paris VI-UPMC, 2010.
- [34] Mahler, B. Spinicelli, P.Buil, S. Quelin, X. Hermier, J.-P, and Dubertret, B, "Towards non-blinking colloidal quantum dots." *Nature matériels*, Vol. 7, No. 8, Aug. 2008, pp. 659–64.
- [35] M. MAHLER Benoît : « Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure cœur/coque Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission», université pierre et marie curie, le 19 novembre 2009.
- [36] H. Jones et C. Zener, *Proc Roy Soc A* 144, 101 (1934).
- [37] L. Esaki et R. Tsu, *IBM J Res Dev* 14, 61 (1970).

- [38] T. BOURAGBA : « Propriétés optiques de puits quantiques GaInAsN/GaAs », université Blaise Pascal, 12 mai 2006.
- [39] Z. KHELIFI et S. MOUAICI : « Etude et simulation des boîtes quantiques à base de InAs/GaAs », mémoire de projet de fin d'études, université Saad Dahlab de Blida 2013-2014.
- [40] Z. ZHOUR : « Modélisation des structures Photodétecteur infrarouge à base des boîtes quantiques InAs /GaAs », mémoire de PFE, Université de Monastir, 2006.
- [41] B. Hadda : « Modélisation et étude d'un puits quantique contraint à base de GaInAs/GaAs et calcul du courant de seuil », mémoire Magister, Université de Blida, juillet.
- [42] C. Javaux, "Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI", (2012).
- [43] S. S. Lo, T. Mirkovic, C.-H. Chuang, C. Burda et G. D. Scholes, Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures, *Advanced Materials*, 23 (2), 180–197, (2011).
- [44] Marceddu, M. Saba, F. Quochi, A. Lai, J. Huang, D. V. Talapin, A. Mura et G. Bongiovanni, *Nanotechnology* 23, 15201 (2012).
- [45] S. Rawalekar, M. V. Nikhil Raj et H. N. Ghosh, *Science of Advanced Materials*, 4 (5-6), 637-642 (6), DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1331> (2012).
- [46] Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua et X. Zhong, *ACS Nano*, 6 (5), 3982-3991, DOI: 10.1021/nn300278z (2012).
- [47] L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann et V. I. Klimov, *Nano Letters*, 4 (8), 1485-1488, DOI: 10.1021/nl049146 (2004)
- [48] S.A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Werder Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder et V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11708-11719 (2007).
- [49] M. Schmidt, M. Grün, S. Petillon, E. Kurtz et C. Klingshirn, *Appl. Phys. Lett.* 77, 85, DOI: 10.1063/1.126885, (2000).
- [50] R. G. Xie, U. Kolb, J. X. Li, T. Basche, and A. Mews. Synthesis and characterization of highly luminescent cdse-core cds/zn<sub>0.5</sub>cd<sub>0.5</sub>s/zns multishell nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(20) :7480\_7488, 2005.

[51] M.Benaïcha : «Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque», mémoire de magister université colonel hadj Lakhdar Batna (Algerie), 31/10/2007.