



HAL
open science

Nanostructures d'oxydes métalliques et les études de leur application dans la conversion d'énergie

Aleksandra Apostoluk

► **To cite this version:**

Aleksandra Apostoluk. Nanostructures d'oxydes métalliques et les études de leur application dans la conversion d'énergie. Matériaux. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; Université Claude Bernard Lyon1, 2024. tel-04695727

HAL Id: tel-04695727

<https://hal.science/tel-04695727v1>

Submitted on 12 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et l'Université Claude Bernard LYON I

Nanostructures d'oxydes métalliques et les études de leur
application dans la conversion d'énergie

SPECIALITE :

par
Apostoluk Alexandra

Soutenue le 19/07/2024 devant la Commission d'examen

(par ordre alphabétique)

Andraud Chantal Directrice de recherche CNRS
Danièle Stéphane Professeur des universités
Kaminski-Cachopo Anne Professeure des universités
Masenelli Bruno Professeur des universités
Mizera Jaroslaw Professeur des universités
Rinnert Hervé Professeur des universités

Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

*A Papa qui m'a donné envie de faire tout ça, à mon Marseillais
et à quatres Elfes à fourrure: Arwen, Galadriel, Aragorn et Elrond, pour leur joie de vivre
C'est grâce à vous
A mes collaborateurs, mes étudiants, ma famille et mes amis – un grand merci*

Table des matières

Introduction	7
Chapitre I	11
1. Thèse et post-doctorat	11
1.1. Travaux de thèse	11
1.2. Post-doc effectué dans le cadre du projet européen MOLYCELL.....	14
1.2.1. Concept d'orientation moléculaire et la mesure de son degré par la generation du deuxième harmonique.....	15
1.2.2. Les études réalisées.....	16
1.2.3. Caractéristiques des matériaux à considérer.....	18
1.2.4. Recherche de matériaux.....	19
1.2.5. Mise en œuvre des matériaux et tests d'orientation.....	21
1.2.6. Conclusions et perspectives.....	27
Chapitre II	29
2.1. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques	31
2.1.1. Les capteurs résistifs de gaz à base d'oxydes métalliques.....	33
2.1.2. Les capteurs optiques de gaz à base de fluorophores d'oxydes métalliques.....	38
2.2. Oxydes métalliques comme catalyseur dans les piles à combustible.....	49
2.2.1. Perspectives.....	58
2.3. Nanofils de ZnO comme couche active pour application dans les photodétecteurs...60	
Chapitre III	65
3.1. ZnO comme couche de down shifter luminescent dans les cellules solaires.....	65
3.1.1. Simulations du comportement d'une couche des nanoparticules de ZnO comme down shifter luminescent dans les cellules solaires.....	71
3.1.2. Fabrication des nanoparticules de ZnO par LECBD pour les applications de down shifting dans les cellules solaires.....	81
3.1.3. Fabrication des nanoparticules de ZnO par la méthode sol-gel pour les applications de down-shifting dans les cellules solaires.....	86
3.1.3.1. Synthèse de NPs de ZnO par co-précipitation.....	86
3.1.3.2. Synthèse de NPs de ZnO par l'hydrolyse de diéthyle de zinc.....	95
3.1.3.3. Synthèse de NPs de ZnO par la méthode d'électrochimique.....	102
Chapitre IV	109
4.1. Phosphors persistants comme down shifters pour les cellules solaires.....	109
4.2. Matériaux pour les WLEDs et les OLEDs.....	122
4.2.1. Nanoparticules de ZnO fabriquées par sol-gel pour les diodes blanches	122
4.2.2. Matériaux pour les LEDs inorganiques-organiques et pour les OLEDs.....	132
Chapitre V	139
Perspectives	139
5.1. Piles à craquage d'eau et le down shifters.....	139
5.2. Matériaux à gap ajustable.....	142
Annexe I	147
Curriculum Vitae	149
Production scientifique	165

Introduction

Les nanomatériaux suscitent un intérêt considérable dans de nombreux domaines scientifiques et industriels ces dernières décennies. Leur importance réside dans la capacité à varier leurs propriétés physiques, chimiques et même biologiques par rapport à des matériaux conventionnels (massifs), ouvrant ainsi la voie à une multitude d'applications innovantes et prometteuses. De l'électronique à la médecine et à de l'énergie aux matériaux de construction, les nanomatériaux offrent un potentiel révolutionnaire pour permettre de répondre aux certains des défis les plus pressants de notre époque et pour créer des technologies avancées aux performances inespérées. Cette introduction se propose d'explorer l'importance et les implications des nanomatériaux dans divers secteurs, mettant en lumière comment ils façonnent notre avenir technologique et scientifique. Moi non plus, je n'ai pas su résister à leur charme et depuis ma thèse de Master j'y consacre mon activité.

Dans mon parcours dans la recherche, j'ai eu la possibilité de m'investir dans les activités liées à l'interaction lumière-matière et plus particulièrement les matériaux à l'échelle nanométrique. Après ma formation d'ingénieur de génie de matériaux (Ecole Polytechnique de Wroclaw en Pologne) et ma thèse de Master en interaction laser-matériaux polymères, j'ai effectué une thèse dans le domaine de conversion de l'énergie dans les matériaux polymères. Plus particulièrement, j'ai travaillé sur la conversion de fréquences dans les couches minces polymères. Ce travail a été effectué à l'Université d'Angers et au CEA de Saclay sous la direction du Prof. Jean-Michel Nunzi. A la fin de ma thèse j'ai souhaité de poursuivre mon activité dans les polymères et développer mes connaissances dans le domaine des polymères semiconducteurs. Je voulais travailler sur les aspects électroniques et sur les dispositifs optoélectroniques, tout en tirant avantage de mes compétences dans le domaine d'optique acquises tout au long de mes études Master et ma thèse de doctorat. Du 1^{er} décembre 2003 au 31 août 2005 j'ai travaillé en tant que post-doc au Laboratoire Composants et Cellules du CEA de Saclay, dans une équipe mêlant les physiciens, électroniciens et chimistes. Cette équipe travaillait depuis longtemps déjà dans le domaine des dispositifs optoélectroniques à base de semiconducteurs organiques. J'ai travaillé dans le cadre du projet européen MOLYCELL ("Molecular Orientation, Low band gap and new hybrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS"). Le sujet de ce projet concernait la "Réalisation et exploitation des expériences en photophysique pour la caractérisation et l'optimisation des cellules solaires à base de polymères" (ang. *Realisation and exploitation of the experiments in photophysics for characterisation and optimisation of the polymer based solar cells*). Mon travail consistait en amélioration des propriétés de transport électronique par structuration par le champ électrique ou par la lumière des nouveaux polymères pour les couches actives de cellules solaires organiques. Cette propriété reposait sur des caractéristiques nanométriques de ces couches polymériques, mais à la fin influençait le rendement de la cellule solaire.

Depuis mon intégration de LPM au 1^{er} septembre 2006 (l'INL depuis 01/01/2007) en qualité de maître de conférences, mon activité de recherche au sein de l'équipe "Matériaux Fonctionnels et Nanostructures" concerne la caractérisation spectroscopique des semiconducteurs inorganiques. En capitalisant sur la maîtrise que j'ai obtenue dans l'étude de nanostructures à base de matériaux organiques et des cellules photovoltaïques organiques, j'ai entrepris d'étudier le potentiel des nanoobjets (nanoparticules et nanofils) de ZnO comme convertisseurs de photons pour les cellules photovoltaïques. Plus particulièrement, mon activité concerne l'étude et le contrôle à l'échelle nanométrique de la présence, de la nature et de la répartition des défauts structuraux et impuretés pouvant améliorer le rendement de conversion photovoltaïque et l'activité photocatalytique de ces nanoobjets. La méthode de LECBD (sur la plateforme PLYRA de l'UCBL Lyon 1) nous a permis faire les dépôts de nanoparticules (NPs)

de ZnO de stœchiométrie contrôlée, donc de concentration des défauts contrôlée, elle aussi. Grâce aux lacunes d'oxygène délibérément créées dans la structure cristalline du ZnO, on peut obtenir l'émission lumineuse dans la gamme de longueurs d'onde 500-600 nm, après l'absorption de l'UV. LECBD permet aussi de réaliser des études au laboratoire, à petite échelle. Cependant, le passage du laboratoire à l'échelle industrielle, qui reste une étape cruciale, si on envisage des applications dans les dispositifs réels, demande l'utilisation d'autres méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO, permettant la montée en échelle (ang. scaling up). De ce fait nous collaborons avec l'équipe du Prof. Stéphane Danièle de CPE (anciennement l'IRCELyon) qui utilise la synthèse chimique sol-gel. La synthèse chimique nous donne une grande flexibilité au niveau de choix des taux de dopage, de la nature de l'atome dopant à l'introduire dans l'oxyde, ainsi que des surfactants. Les nanoparticules que nous étudions grâce à cette collaboration émettent de façon très efficace dans le visible (rendement quantique de luminescence de 70 % et stable dans le temps), et nous développons depuis 2015 leur application dans des cellules photovoltaïques et diodes luminescentes. De plus, la motivation est de faire des couches de down-shifter qui puissent se substituer aux phosphors YAG:Ce, donc sans terres rares. On limite ainsi l'impact environnemental et surtout la dépendance à l'approvisionnement chinois en ces matières. En 2022, la Chine a extrait 58 % de la production mondiale et raffiné 89 % de terres rares, alors la recherche des nouveaux matériaux sans ces métaux reste toujours d'actualité.

Ensuite, l'expérience acquise lors de mes travaux sur l'oxyde de zinc et ses propriétés luminescentes m'a motivée de m'intéresser à la variation de la luminescence des oxydes métalliques en présence des différents gaz en vue de leur application dans des capteurs optiques des gaz. J'ai obtenu un financement d'un post-doc iMUST de 18 mois sur cette thématique. Avec sa maîtrise des techniques de fabrication et de caractérisation optique, notre équipe avait une carte importante à jouer sur ce sujet de recherche nouveau. Nous avons étudié la réponse en photoluminescence des nanofils des oxydes tels que MgO, TiO₂, Indium Tin Oxide (ITO), SnO₂ en présence des principaux polluants d'air, tels que NO₂ – le gaz d'échappement, les composés organiques volatils (les alcools, etc.), CO et NH₃. La détection rapide et sensible même aux faibles quantités de ces composés est un enjeu sociétal, car ils ont un impact direct sur la santé humaine et certains sont même cancérigènes. En plus, en raison de l'absence du signal électrique, ce type de capteurs peut être appliqué dans les milieux hautement explosifs. Nous avons collaboré sur ce sujet avec le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'INP de Grenoble, avec l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon) et avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Lyon sur la réponse optique des nanofils des oxydes métalliques en présence des gaz et sur leur activité catalytique en vue de leur application pour la décomposition des composés volatils. Cependant, le principal problème que nous avons rencontré était la sélectivité et le temps de réponse de ce type de capteurs. Une autre partie de mes activités concernait aussi les catalyseurs à base de métaux non-nobles pour des applications dans les piles à combustible à éthanol directes. Cette étude était motivée par mon intérêt pour les enjeux environnementaux et à la transition énergétique mondiale et les montées potentielles de prix des métaux nobles à l'avenir donc la nécessité de trouver les alternatives moins chères.

Dans la suite de mes travaux sur les matériaux polymères semiconducteurs et pour continuer mes recherches dans le domaine des diodes luminescentes, je travaille en collaboration avec l'Université de Torun en Pologne sur l'application des NPs de ZnO et les dérivés d'aluminium 8-hydroxyquinoléine comme couche active des LEDs organiques-inorganiques.

Les thématiques évoquées dans cette introduction sont décrites de façon suivante. Le chapitre I introduit brièvement les matériaux organiques et leurs applications pour la génération de

deuxième harmonique et dans les cellules photovoltaïques. Il présente aussi mes travaux en vue d'optimisation de la couche active de ces dernières.

Chapitre II présente mes activités sur les capteurs de gaz résistifs et optiques à base d'oxydes métalliques utilisant la technique de photoluminescence, les travaux sur les nanoparticules des oxydes métalliques comme catalyseurs pour les piles à combustible et les nanofils d'oxydes pour les applications dans les photodétecteurs UV. Chapitre III synthétise les travaux effectués plus spécifiquement sur l'oxyde de zinc et son application comme convertisseur de fréquence (down-shifter) dans les cellules solaires et diodes luminescentes, en variant les conditions de synthèse des nanostructures de ZnO. Chapitre IV présente une autre approche de fabrication des couches de down-shifters pour le photovoltaïque – utilisation des fluorophores persistants disponibles dans le commerce. De cette façon on a une source d'approvisionnement sûre et constante. Une autre et nouvelle application est aussi présentée – celle dans les WLEDs et OLEDs utilisant les nanostructures de ZnO. Nous avons étudié les propriétés de ZnO à l'échelle nano et les paramètres des dispositifs fabriqués à partir des couches actives contenant ces nanomatériaux.

Chapitre V présente une nouvelle thématique que nous avons commencé à développer sur les matériaux à gap ajustable, quelques travaux préliminaires, des perspectives des travaux futurs envisagés.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués aussi lors de thèses que j'ai co-encadrées:

Mme Yao Zhu “ZnO Nanoparticles as a Luminescent Down-Shifting Layer for Solar Cells”, soutenue le 08/10/2015 à l'INSA de Lyon,

M. Yu Zhang, “Fabrication, structural and spectroscopic studies of wide bandgap semiconducting nanoparticles of ZnO for application as white light emitting diodes”, soutenue le 30/06/2020 à l'INSA de Lyon,

M. Ahmad Ahmadi Daryakenari, “Electrophoretic deposition of carbon nanostructured catalyst supports for anode electrodes used in direct ethanol fuel cells”, thèse soutenue le 12/06/2015 à Tokyo University, Tokyo, Japon,

Mme Aleksandra Sosna-Glebska, “Wavelength-shifting layers for UV enhanced photodetection”, soutenue le 06/07/2023 à Lodz University of Technology à Lodz en Pologne,

Mme Malgorzata Sypniewska, “Wytwarzanie i charakterystyka cienkich warstw zawierających związki cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi do zastosowań w optoelektronice”, (en polonais “Préparation et caractérisation de couches minces contenant des composés de zinc et d'aluminium 8-hydroxyquinoléine et de ses dérivés pour applications en optoélectronique”), à l'Université de Torun en Pologne, thèse qui sera soutenue au mois de septembre 2024.

J'étais responsable scientifique des projets PHC Polonium suivants:

1. New solutions for solar cells down converters (2012-2013)
2. Solar cells with energy converters based on ZnO nanoparticle layers (2015-2016)
3. Ultraviolet light converting glass for the applications in health and environment protection (2020-2021)
4. Study and applications of photo-active structures based on hybrid organic-inorganic compounds containing a styrylquinoline group (2022-2023)

J'ai participé au projet ANR P2N "MAD-FIZ (Mastering the doping of semiconductor nanowires : the case of zinc oxide)".

Chapitre I

1. Thèse et post-doctorat

Je vais introduire les principaux résultats de mes travaux de thèse et de mon post-doctorat car ils m'ont permis d'acquérir les savoirs et compétences mis en jeu depuis mon recrutement à l'INL et l'INSA de Lyon en 2006.

1.1. Travaux de thèse

Au cours de ma thèse à l'Université d'Angers, intitulée « Dynamique de la polarisation tout-optique de molécules organiques présentant un photochromisme rapide en phase polymérisée », j'ai eu l'occasion de bénéficier d'une formation approfondie dans le domaine de la physique et plus particulièrement de l'optique des matériaux organiques en vue du développement d'une méthode d'orientation originale basée sur des interactions purement optiques.

Lorsque les molécules organiques sont soumises à une interférence entre faisceaux aux fréquences fondamentale (ω) et harmonique (2ω), elles subissent une excitation sélective en orientation qui permet, après relaxation de l'excitation, d'induire une non-centrosymétrie permanente dans le matériau. Le processus optique non-linéaire qui est à la base de ce phénomène, ainsi que les étapes clef du processus d'orientation tout-optique sont schématisées sur la Figure 1 ci-dessous.

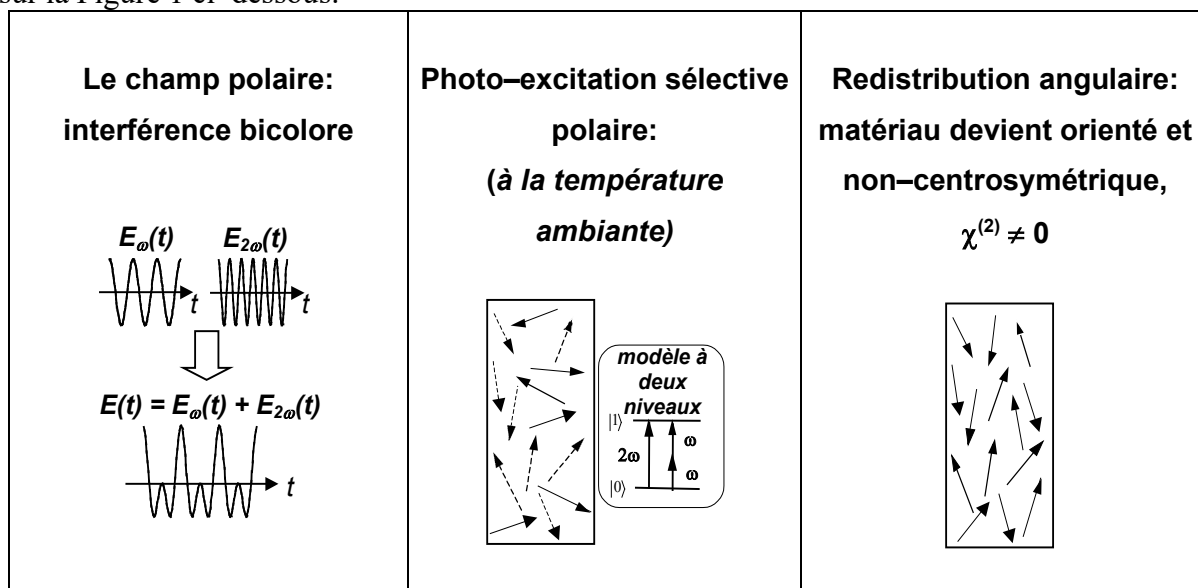


Figure 1. Schéma de l'origine physique de l'orientation polaire photo-induite. Les flèches représentent les moments dipolaires de molécules; les flèches en trait plein et pointillé représentent, respectivement, les états fondamentaux et excités de la molécule.

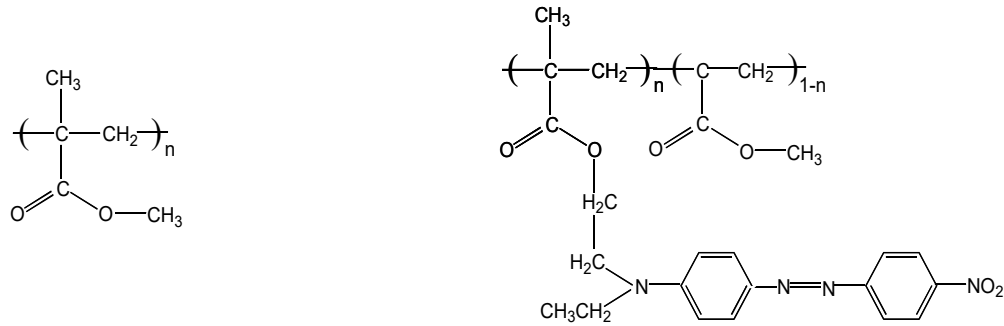


Figure 2. Structure chimique du PMMA (à gauche) et du Disperse Red 1 greffé sur PMMA (à droite); n indique la concentration molaire des chromophores. Dans le cas de nos échantillons, $n = 0,35$.

Il a été démontré que la superposition cohérente de deux faisceaux optiques aux fréquences fondamentale et second harmonique permet de briser la centrosymétrie du milieu et induire une orientation polaire des molécules photochromiques au sein du matériau. L'expérience consiste en deux phases: l'écriture et la lecture. L'écriture correspond à l'irradiation d'un échantillon par deux faisceaux se propageant colinéairement, respectivement à la fréquence fondamentale (1,06 μm) et à la fréquence de la seconde harmonique (532 nm) provenant d'un laser Nd:YAG délivrant des impulsions monomodes de 7 ns avec un taux de répétition de 10 Hz. Les échantillons sont des couches minces polymères de Disperse Red 1 greffé à du poly(méthacrylate de méthyle), obtenues par la technique de centrifugation (voir la Figure 2). Lors de l'expérience, une orientation polaire tout-optique induite avec quasi-accord de phase efficace et temporellement stable des molécules de colorant est observée. L'efficacité de l'orientation tout-optique dépend à la fois de l'intensité relative, mais aussi de la phase relative entre les deux faisceaux d'écriture à la fréquence fondamentale (1,06 μm) et seconde harmonique (532 nm).

Une nouvelle méthode originale permettant de s'affranchir de l'influence de la phase relative entre les deux faisceaux d'écriture sur l'efficacité du processus d'orientation tout-optique a été mise en avant. Nous avons présenté une technique originale qui est basée sur la dispersion de l'indice de réfraction des verres et qui permet de négliger l'influence de la phase relative sur le processus de polarisation. Nous avons également montré que cette nouvelle méthode développée dans le cadre de cette étude permet de réaliser le contrôle en temps réel de l'orientation tout optique. Cette technique a été appliquée à plusieurs matériaux polymères possédant des propriétés nonlinéaires intéressantes:

- Un système polymère dopé peu absorbant à la fréquence de second harmonique (2ω), ce qui permet de réaliser des dispositifs convertisseurs de fréquence sans pertes dues à l'absorption. Ceci permet de s'affranchir du problème qui concerne la transparence des dispositifs mais aussi permet d'espérer pouvoir réaliser des dispositifs de modulation électro-optique.
- Un système polymère greffé ayant une haute température de transition vitreuse, une propriété très attractive en vue d'applications pratiques (pour pouvoir les envisager, le coefficient électro-optique doit rester stable dans une gamme de températures comprise entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $+85\text{ }^\circ\text{C}$).
- Un polymère réticulable, ce qui permet d'induire une susceptibilité nonlinéaire optique quadratique permanente, même sous irradiation continue avec un faisceau de lecture à la fréquence fondamentale.

- Des systèmes polymères dopés avec des molécules présentant un photochromisme rapide différent de la « classique » isomérisation *trans– cis* qui intervient dans les azo–benzènes, c'est à dire des molécules bistables.

La nouvelle configuration du dispositif expérimental, avec prisme, a notamment permis d'observer la formation de réseaux de surface dans des films polymères amorphes contenant des molécules azoïques (voir la Figure 2). La configuration particulière utilisant un prisme permet d'observer une diffusion translationnelle photoinduite des molécules azoïques, cette dernière étant à l'origine de la formation des réseaux de surface. Une analyse des réseaux enregistrées avec des polarisations *s* (TE) et *p* (TM) a été effectuée. La formation de ces derniers est attribuée à un transport de matière des régions où le taux d'isomérisation est élevé vers les régions où ce taux est plus faible. Les périodes des réseaux de surface sont égales à la moitié de la période du réseau de susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ induit dans le plan du film polymère (voir la Figure 3 et Figure 4). Ceci indique que la migration moléculaire n'est pas polaire (si elle était polaire, le réseau de surface aurait la même périodicité que le réseau de susceptibilité $\chi^{(2)}$). Notre technique de formation de réseaux de surface *créés en même temps* que les réseaux de susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ possède un avantage majeur par rapport aux autres méthodes: elle est réalisée en une *seule* étape. De plus, les grandes périodes obtenues pour les réseaux de surface peuvent servir pour le couplage d'ondes situées dans l'infrarouge lointain. Ces expériences nous ont permis d'étudier le processus de transport de matière sous ses deux aspects: orientation axiale et orientation polaire. Ceci nous a aussi permis de bien comprendre ce processus du point de vue de l'optique non-linéaire et de la photo-physique moléculaire.

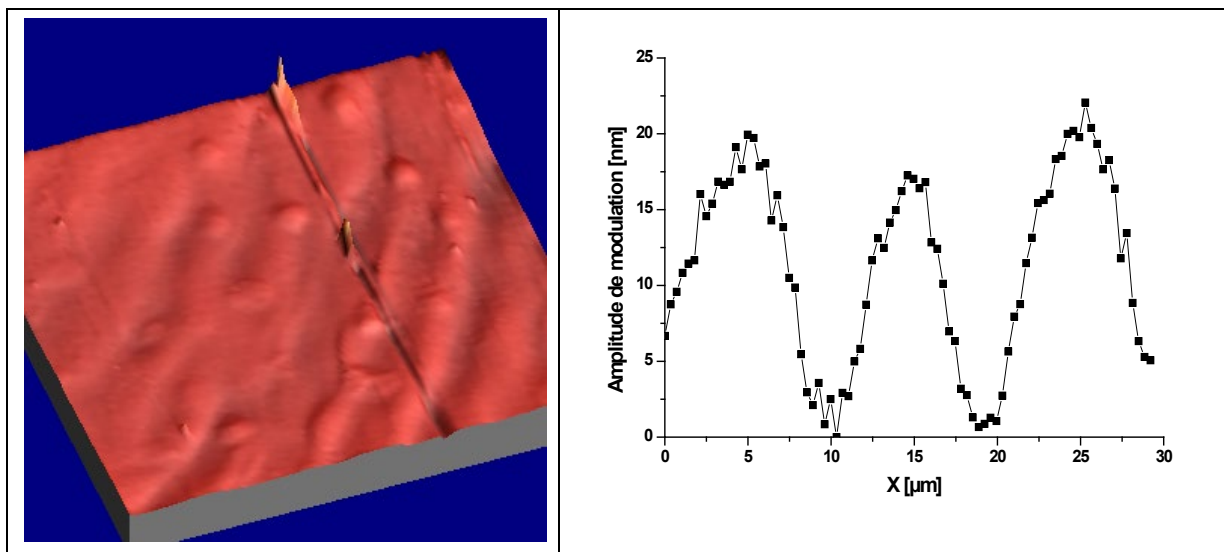


Figure 3. Image AFM et profil de la section transverse d'un réseau de surface induit sur un film mince de DR1–MMA 35/65 (épaisseur de 270 nm) à l'aide de faisceaux d'écriture polarisés en configuration *p–p* (28 heures d'irradiation). La rayure sur la photo est un artefact provenant de l'AFM. Les intensités des faisceaux d'écriture étaient $I_{2\omega} = 1,7 \text{ mW/cm}^2$, $I_{\omega} = 2,8 \text{ W/cm}^2$.

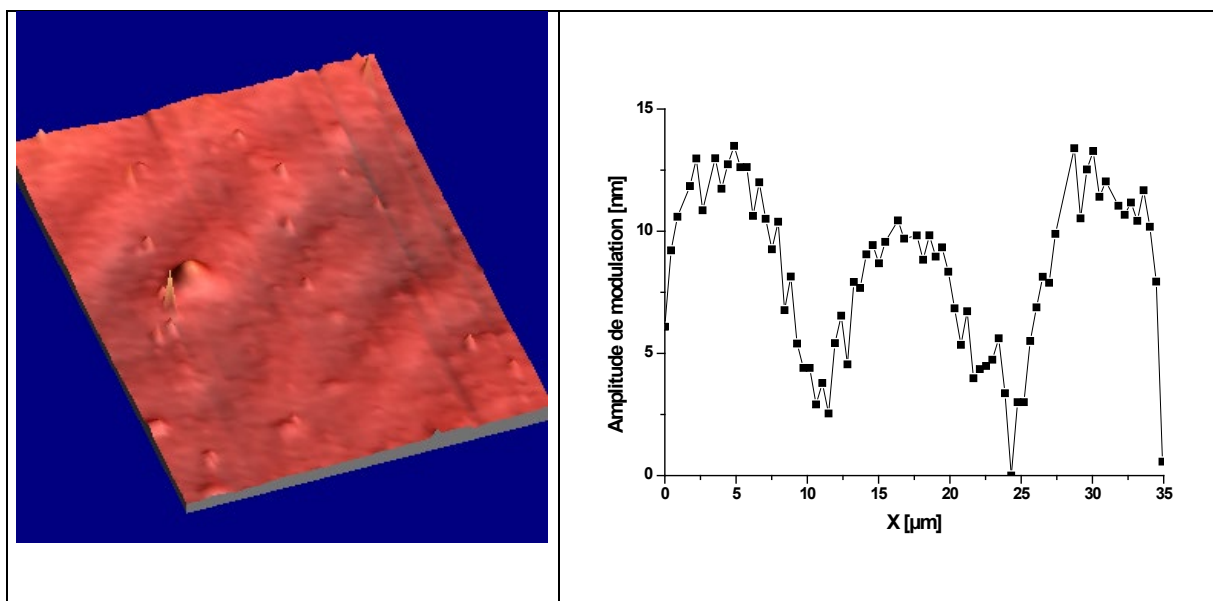


Figure 4. Image AFM et profil de la section transverse d'un réseau de surface inscrit par des interférences bicolores ($\omega+2\omega$) en configuration *s-s* de polarisation des faisceaux d'écriture, après 46 heures d'illumination sur un film de DR1-MMA 35/65 de 230 nm d'épaisseur. Les intensités des faisceaux d'écriture à 2ω et ω étaient égales respectivement à $1,7 \text{ mW/cm}^2$ et $2,8 \text{ W/cm}^2$.

1.2. Post-doc effectué dans le cadre du projet européen MOLYCELL (Molecular Orientation, Low band gap and new hYbrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS), référence du contrat GR704.01277 (SES6-CT-2003-502783), projet de 30 mois, allant de 01/01/2004 au 30/06/2006, « Mise en œuvre et exploitation d'expériences de photophysique en vue de la caractérisation et l'optimisation de cellules solaires à base de polymères »

Le Laboratoire Cellules et Composants (L2C) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) de Saclay travaillait, avant mon arrivée, sur la mise en œuvre de cellules solaires photovoltaïques. Le laboratoire a notamment proposé un concept original de cellules solaires basé sur l'orientation de molécules dipolaires (brevet 97 01485)¹: grâce à ce concept, des augmentations de rendement conséquentes ont pu être démontrées (jusqu'à 2 ordres de grandeur). Cependant, ce concept n'a cependant pu être mis en œuvre que dans le cas de matériaux possédant de très faibles propriétés semi-conductrices. Le principe de ce concept est basé sur l'orientation de molécules possédant un moment dipolaire permanent et distribuées dans les couches organiques. L'orientation des molécules polaires conduit, en effet, à l'induction d'un champ interne statique dans l'épaisseur des matériaux organiques ce qui devrait étendre la zone active (zone de déplétion), localisée dans les structures classiques au niveau des jonctions, à tout le volume du matériau.

L'orientation d'un film polymère initialement centrosymétrique était obtenue par orientation sous champ électrique des molécules polaires contenues dans une matrice polymère². Il en résultait l'induction du champ électrique intense, qui réduit la hauteur des barrières de potentiel pour l'injection ou l'extraction des charges aux électrodes. De plus, une augmentation de la

¹ C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin et J.-M. Nunzi, Dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse et procédé de fabrication d'un tel dispositif, brevet 97 01485 (1997).

² C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, L. Sicot, J.-M. Nunzi, Study of orientation induced molecular rectification in polymer films, Optical Materials 9 (1-4), 1998, 316-322, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00132-8).

mobilité des charges résultait de l'orientation des molécules polaires³. Ceci a également pour effet l'amélioration de l'efficacité des dispositifs photovoltaïques pour lesquels une faible mobilité des charges est un paramètre limitant⁴. L'organisation polaire des diodes moléculaires est équivalente à la création d'une jonction *p-n* distribuée partout dans la couche polymérique unique. Les études effectués dans le cadre de mon post-doc réalisé au sein du laboratoire L2C portaient sur l'optimisation d'une part du processus d'orientation et d'autre part du matériau, c'est à dire du couple molécule polaire-polymère semiconducteur. Par ailleurs, il a été démontré qu'il n'est pas nécessaire que les deux électrodes soient asymétriques, puisque l'induction du champ électrique interne et l'effet de rectification a été réalisé dans une structure parfaitement symétrique (Al/PVK dopé avec 30 % en masse de DRPR et 15 % en masse de PR3072/Al, ou DRPR est le Disperse Red 1 modifié et le PR3072 est le 1,3-bisdicyanovinyl-2-(4-dibutylaminobenzylidene)indane). L'épaisseur du film était égale à 290 nm et l'alignement des molécules a été induit dans la couche polymère par orientation sous champ électrique continu à $T_g = 45$ °C.

1.2.1. Concept d'orientation moléculaire et la mesure de son degré par la génération du deuxième harmonique

Il a été démontré qu'une orientation induite au sein d'une cellule permet de varier la mobilité des charges dans un film polymère⁵. Le film peut être orienté par des techniques électriques (en chauffant simultanément la matrice polymère pour faciliter le mouvement des molécules, voir la Figure 5), photo-assistées ou purement optiques. Lors de l'orientation et sous l'action d'un champ (électrique ou électromagnétique), les molécules s'orientent et sont figées dans une direction privilégiée, idéalement perpendiculairement aux électrodes dans le cadre du concept breveté⁶. Cet alignement des diodes moléculaires induit un champ interne distribué au sein du film polymère, ce qui facilite la séparation des charges photogénérées et leur transport vers les électrodes où elles sont collectées. Il en résulte une nette augmentation du rendement photovoltaïque.

Pour caractériser et mesurer le champ interne stocké dans la structure d'un tel dispositif, un outil original a été mis au point. Il est basé sur des principes d'optique nonlinéaire – le Second Harmonique Généré sous Champ Electric en Phase Solide (ang. Solid Electric Field Induced Second Harmonic Generation, SEFISHG). Le SEFISHG est en fait une technique directe d'évaluation du champ interne. Le principe de la mesure SEFISHG est la mesure de l'intensité du signal de second harmonique (SH) généré par l'échantillon orienté en fonction de la tension appliquée au dispositif. Suite à l'induction de l'ordre moléculaire polaire au sein d'une cellule il en résulte l'apparition d'une susceptibilité nonlinéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$, qui est directement proportionnelle au degré d'orientation des molécules. Le signal deuxième harmonique enregistré en sortie d'échantillon est proportionnel à $\chi^{(2)}$:

$$I_{2\omega} \propto \|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) + \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E\|^2 \quad (1)$$

³ C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.-M. Nunzi, L. Sicot, Molecular rectification in oriented polymers, *J. Chim. Phys.* 95 (6), 1998, 1331-1334, <https://doi.org/10.1051/jcp:1998276>

⁴ C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.-M. Nunzi, Molecular rectification in oriented polymer structures, *Advanced Materials* 9 (10), 809-811, 1997, <https://doi.org/10.1002/adma.19970091009>

⁵ V. Kažukauskas, V. Čyras, L. Sicot, C. Sentein, Effect of Molecular Chain Orientation on Carrier Transport and Trapping in Polymer Blends, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 447 (1), 155/[473]–166/[484], 2006, <https://doi.org/10.1080/15421400500387122>

⁶ C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin et J.-M. Nunzi, Dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse et procédé de fabrication d'un tel dispositif, brevet 97 01485 (1997).

où $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ est la susceptibilité nonlinéaire d'ordre deux et $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ est la susceptibilité nonlinéaire du troisième ordre et E est le champ électrique effectif que « voit » la couche polymère. Cette dépendance de $I_{2\omega}$ en fonction du champ électrique est utilisée pour déterminer le champ interne stocké dans la structure.

Initialement (avant orientation) le matériau polymère est centrosymétrique et la distribution des molécules polaires est isotrope. Dans ce cas $\chi^{(2)} \equiv 0$ et $I_{2\omega}$ est proportionnel seulement au champ électrique, ($E_{appliqué}$) et la différence des travaux de sortie entre deux électrodes (E_{ddp}):

$$I_{2\omega} \propto \left\| \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)(E_{appliqué} + E_{ddp}) \right\|^2 \quad (2)$$

On observe donc une parabole centrée sur E_{ddp} pour des cellules non-orientées. De cette façon, la mesure du minimum d'une parabole $I_{2\omega} = f(V)$ permet de déterminer la valeur de E_{ddp} . De ce fait la méthode SEFISHG donne une mesure directe de différence de travail de sortie entre deux électrodes. A partir de ces mesures on peut aussi calculer la valeur de $\chi^{(3)}$.

Après orientation une susceptibilité nonlinéaire quadratique $\chi^{(2)}$ permanente apparaît dans le matériau et le champ électrique est induit. On a alors:

$$I_{2\omega} \propto \left\| \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) + \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)(E_{appliqué} + E_{int} + E_{ddp}) \right\|^2 \quad (3)$$

où E_{int} est le champ interne induit après orientation moléculaire. Cette dépendance du signal harmonique en fonction du champ électrique statique permet de remonter directement au champ électrique induit dans la structure après orientation.

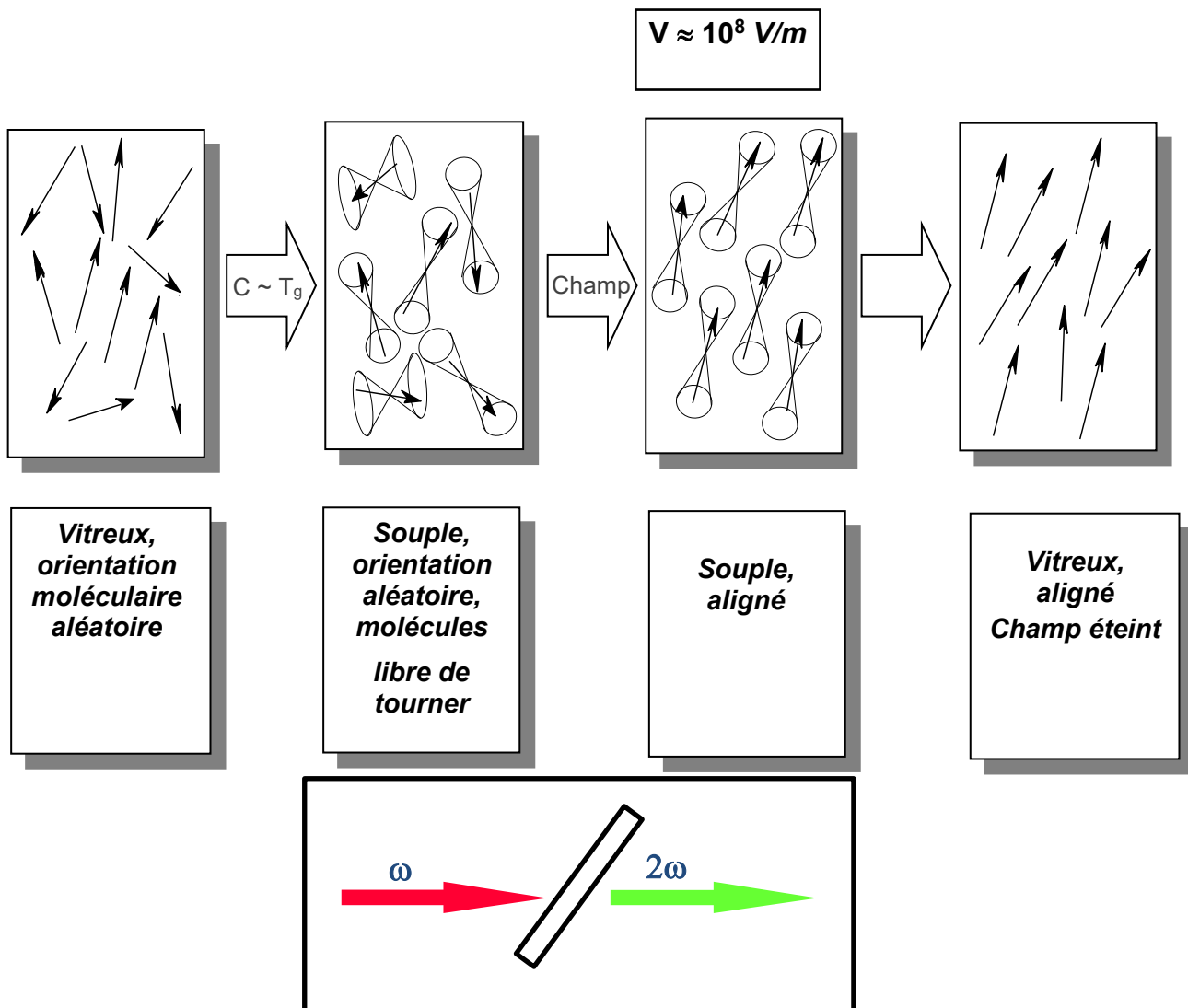


Figure 5. Procédure d'orientation par champ électrique. Les flèches représentent les moments dipolaires des molécules. Le chauffage permet la rotation des molécules, représentées schématiquement par un sablier. C – chauffage, R – refroidissement, T_g – température de transition vitreuse. L'image présente la configuration de l'échantillon avec le faisceau laser à la fréquence fondamentale ω lors de l'enregistrement de l'intensité du signal de second harmonique après l'orientation par champ électrique.

1.2.2. Les études réalisées:

L'orientation de la structure initialement symétrique est réalisée en portant l'échantillon à une température proche de sa température de transition vitreuse et en appliquant entre les électrodes une différence de potentiel. L'orientation est suivie au cours du temps en utilisant la technique de la génération de second harmonique (SEFISHG – *Solid Electric Field Induced Second Harmonic Generation*). Le film polymère est sondé avec le faisceau d'un laser Nd³⁺:YAG délivrant des impulsions de largeur 30 ps à la fréquence fondamentale ($\omega = 1064$ nm) et on mesure le signal généré à la fréquence doublée par l'échantillon. L'augmentation du signal à la fréquence de 2ω avec la tension appliquée aux électrodes témoigne que l'orientation est d'autant plus importante que le champ orientateur est grand. Une fois le signal de 2ω stabilisé, l'échantillon est refroidi alors que la tension reste appliquée. Le principe de cette technique est présenté en Figure 5.

Le champ interne induit est mis en évidence sur les caractéristiques courant-tension où on voit apparaître une rectification induite dans la courbe initialement symétrique⁷. En effet, les molécules orientées induisent un effet rectifiant se comportant comme une jonction répartie sur tout le volume de la couche polymère. En conséquence, l'orientation conduit à un champ interne, qui modifie les propriétés de transport des charges ainsi que les propriétés d'injection et d'extraction.

Les premiers essais ont été effectués sur des cellules constituées d'une couche d'un copolymère, le PMMA (poly(méthyle méthacrylate), greffé avec des molécules polaires de DR1 (DR1-MMA) placée entre une électrode d'ITO et une électrode d'or. La structure chimique du DR1-MMA est présentée en Figure 2 et la structure d'une cellule - en Figure 6. Les mesures de champ interne donnent des valeurs correctes pour les faibles tensions d'orientation. Elles sont inférieures à 1/3 du champ appliqué, ce qui semble correct, sachant que les processus d'orientation permettent au mieux d'orienter 30 % des molécules polaires. Pour les orientations sous des tensions plus importantes, les résultats ne sont plus cohérents avec les prédictions théoriques. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées, un problème de piégeage des charges qui modifierait le champ interne, ou une mauvaise prise en compte des tensions générés aux interfaces (qui agissent, quant à elles, comme des centres de rupture de symétrie). Comme le copolymère de DR1-MMA n'est pas un composé optimisé pour les applications dans les cellules photovoltaïques (le PMMA est un isolant), il est très important d'étudier les polymères aux propriétés semiconductrices.

L'objectif de mes travaux était d'optimiser le champ électrique interne induit dans la structure d'un dispositif photovoltaïque après orientation. Selon les résultats des tests effectués avec différents matériaux, il s'agissait en premier lieu de mieux cerner les paramètres clefs du processus de polarisation (durée d'orientation, température de polarisation, champ électrique appliqué, conditions de refroidissement) et ainsi d'évaluer et optimiser le champ électrique interne induit dans une structure. De ce fait, on pouvait améliorer l'efficacité des matériaux mis en œuvre dans la fabrication des cellules photovoltaïques organiques composées d'un seul film polymère (cellules de type Schottky, voir Figure 6).

⁷ C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.-M. Nunzi, Molecular rectification in oriented polymer structures, *Advanced Materials* 9 (10), 809-811, 1997, <https://doi.org/10.1002/adma.19970091009>

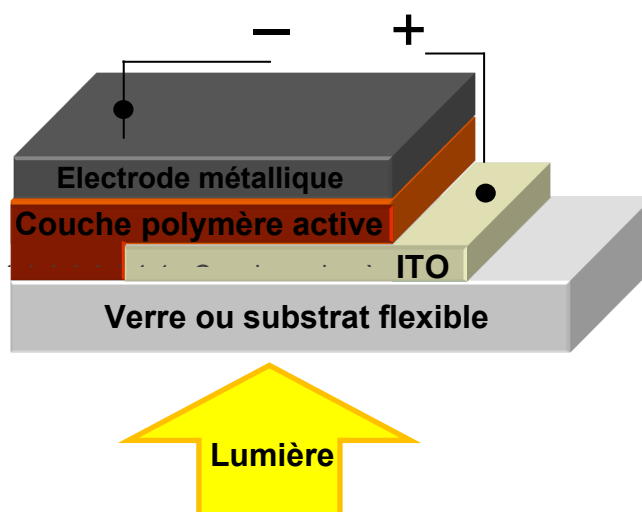


Figure 6. Structure d'une cellule photovoltaïque organique, type « sandwich » (Schottky).

1.2.3. Caractéristiques des matériaux à considérer:

Afin de pouvoir aboutir aux objectifs précédemment décrits, le cahier des charges était le suivant:

1. Nécessité de disposer d'un polymère semi-conducteur, possédant une forte mobilité des charges et sans sites de piégeage.
2. En vue de pouvoir tester la reproductibilité des résultats et à plus long terme d'envisager une exploitation éventuelle de ce type de concept, des voies de synthèse organique menant à des rendements élevés ont été recherchées.
3. Le polymère doit être greffé avec des molécules possédant un fort moment dipolaire. Ces molécules auraient dû être photochimiquement stables.
4. L'orientation polaire induite étant directement liée au nombre de molécules orientées, il sera nécessaire de travailler à l'optimisation du taux de greffage des matériaux afin de réaliser le meilleur compromis entre la concentration en molécules actives et leur proximité (problème d'encombrement stérique gênant l'orientation, et désorientation liée aux interactions inter-moléculaires). Typiquement des concentrations molaires de 30 % en molécules actives ont été visées.
5. Afin de pouvoir aboutir à une orientation moléculaire stable, les polymères greffés doivent posséder des températures de transition vitreuses élevées (typiquement supérieures à 80 °C). Dans la mesure du possible, des systèmes réticulables étaient privilégiés, car ils permettent de figer totalement l'ordre induit par l'induction de liaisons covalentes après orientation des molécules.
6. En vue de s'affranchir de tout problème de désorientation suite à l'éclairement des cellules par le spectre solaire, on veillerait également à ce que les molécules ne possèdent pas ou très peu de mouvements moléculaires photoinduits.
7. Le polymère greffé devra aussi être soluble dans des solvants volatils permettant la réalisation de films minces de bonne qualité optique et de faible rugosité (pour éviter tout problème potentiel de court-circuit lors du dépôt d'électrodes).

1.2.4. Recherche de matériaux:

Suite à une étude approfondie du domaine, il apparaît que les polymères possédant l'ensemble des caractéristiques résumées ci-dessus sont extrêmement peu courants. Pour effectuer les premiers tests, j'ai utilisé des systèmes de polymères possédant un squelette de type poly(phénylène vinylène) (PPV) ou polythiophène.

L'optimisation des matériaux concernait aussi la molécule polaire dopante (fort moment dipolaire μ). Typiquement, il s'agit de molécules de type « push-pull », bien connues en optique non-linéaire. Parmi les systèmes classiquement utilisés, nous avons plus particulièrement identifié les molécules de « Disperse Red 1 » (bien que cette molécule soit le siège de mouvements moléculaires photoinduits potentiellement gênants qui peuvent être à l'origine de perte de l'orientation précédemment générée), les dérivés de type nitro-amino-stilbène, ainsi que la molécule de paranitroaniline.

Dans un premier temps, j'ai effectué plusieurs essais sur des systèmes dopés (mélanges) (polymère semiconducteur + une molécule polaire): ceux-ci n'ont cependant pas donné de résultats satisfaisants tant au niveau de degré d'orientation induit qu'au niveau de la stabilité de l'ordre polaire après le processus de polarisation. Les études de systèmes dopés ont par conséquent finalement été abandonnées, d'autant plus qu'une mauvaise miscibilité des matériaux a pu être constatée: des problèmes de ségrégation de phase ont pu être mis en évidence par des études de microscopie à force atomique (AFM) (voir la Figure 7).

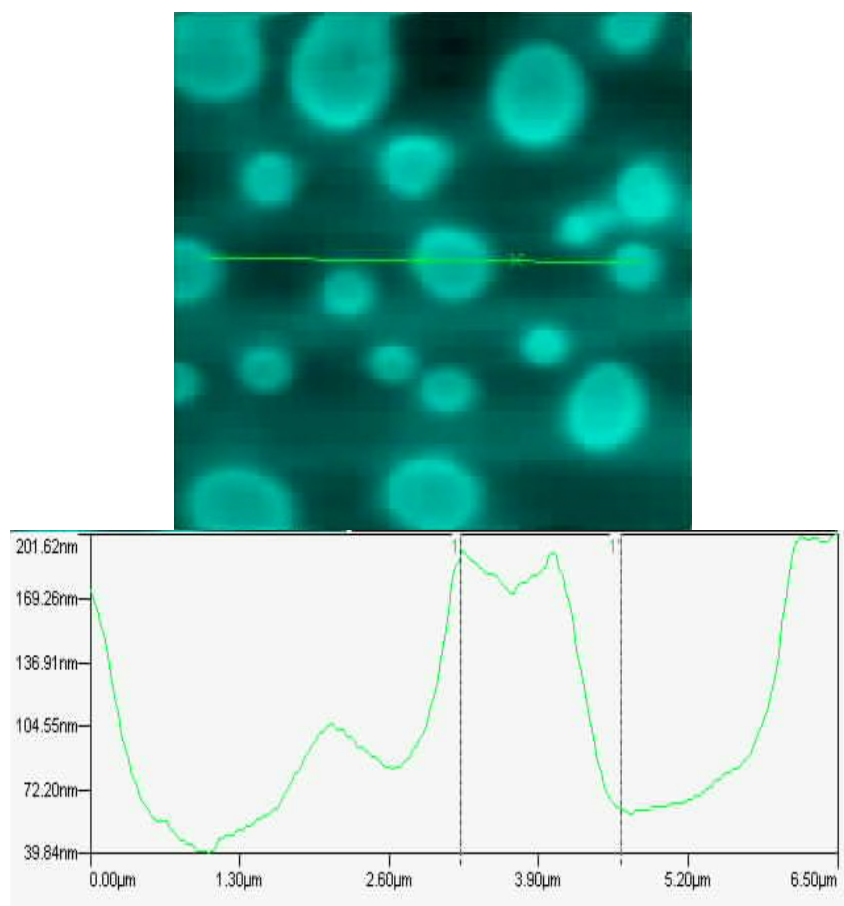


Figure 7. Image AFM de la couche du film polymère constitué de P3OTHT (poly(octyl thiophène) + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (10 mg/10 mg/1 ml), orienté par le champ électrique et son profil d'une section transverse (effectuée selon la ligne représentée sur le scan AFM). L'épaisseur du film est de 185 nm. La taille du scan est de $7 \mu\text{m} * 7 \mu\text{m}$. La séparation de phases est clairement visible.

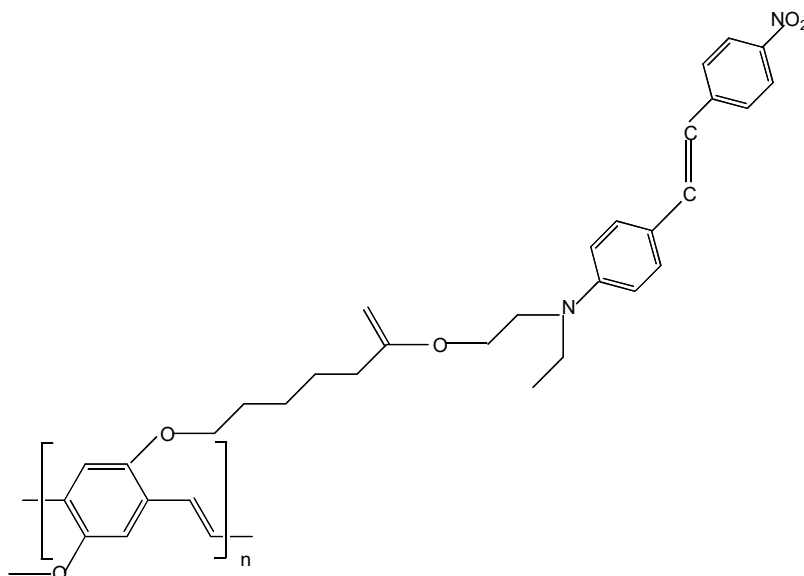


Figure 8. Structure chimique du composé PR3464-PPV. La molécule greffée, notée PR3464, a été synthétisée au laboratoire ($\mu \approx 7$ D).

La recherche et la mise au point de matériaux appropriés à nos études m'ont amenée à explorer en détail le marché des composés chimiques. J'ai pu nouer des collaborations intéressantes et fructueuses avec les laboratoires partenaires du projet CSPVP (Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques) et projet européen MOLYCELL, notamment le laboratoire IMOMEC de l'Interuniversity Microelectronics Center (IMEC), Leuven, Belgique. L'IMOMEC travaillait en particulier sur la synthèse d'un système de PPV greffé avec un dérivé du stilbène (voir la Figure 8 ci-dessus).

En ce qui concerne les matériaux disponibles sur le marché (très rares), j'ai identifié un polymère commercialisé par Sigma Aldrich Chimie: le polymère poly(1-methoxy-4-(O-Disperse Red 1))-2,5-phénylènevinylène (DR1-PPV, voir la Figure 9). Ce copolymère est greffé avec du DR1 à 100 %, ce qui *potentiellement* permettait orienter beaucoup de molécules à la fois et induire un champ électrique interne élevé.

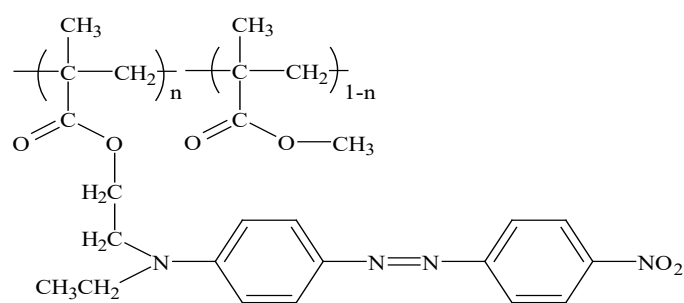


Figure 9. Copolymère de poly(1-methoxy-4-(O-Disperse Red 1))-2,5- phénylène vinylène (DR1-PPV), $n = 0.3$. La molécule de DR1 possède un moment dipolaire ($\mu \approx 8$ D).

Des échanges ont également été établies avec le Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, de Bologne (Italie). Comme représenté sur la Figure 10 ci-dessous, ce laboratoire a mis au point la synthèse d'un système polymère à base d'un squelette polythiophène et de molécules pendantes azoïques (de structure analogue à celle du Disperse Red 1).

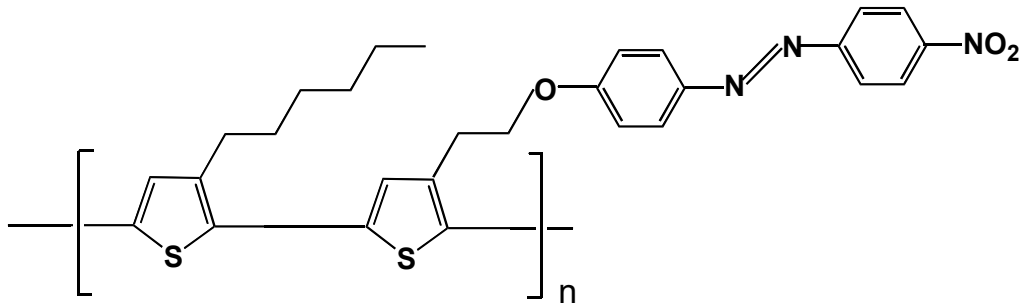


Figure 10. Structure chimique du copolymère de poly(3-alkylthiophène)-(AZO-PT).

1.2.5. Mise en œuvre des matériaux et tests d'orientation

Afin de pouvoir optimiser la qualité des échantillons en vue de la réalisation de cellules solaires, j'ai particulièrement travaillé à l'optimisation du dépôt de couches minces par centrifugation (« spin-coating »). De nombreux solvants ont notamment dû être testés, parmi d'autres le chlorobenzène, le chloroforme, dichloroéthane, ou le 1,1,2-trichloroéthane, connus comme les solvants donnant des couches minces organiques de bonne qualité optique.

Des études préalables ont ainsi été effectuées afin d'optimiser la solubilité des matériaux et leurs conditions d'orientation (la température et le champ électrique appliqué, la durée de l'orientation et les conditions de refroidissement). J'ai également travaillé à l'optimisation des conditions de dépôt sous vide des électrodes semi-transparentes métalliques. Travaillant au début avec l'or, j'ai constaté que cette électrode donne souvent lieu à des courts circuits. J'ai par la suite renoncé à son utilisation pour utiliser plutôt l'aluminium, matériau certes moins transparent et oxydable, mais plus efficace au niveau de la fabrication des cellules.

Les électrodes supérieures étaient réalisées par évaporation sous vide (10^{-6} Torr) du métal déposé dans un creuset. Un masque appliqué devant les échantillons donne la forme « en haltères » des électrodes métalliques. Ce dépôt d'une dizaine de nanomètres était une étape critique de la fabrication des cellules: une trop grande vitesse d'évaporation donne une forte énergie cinétique à des atomes projetés qui peuvent percer la couche polymère, alors qu'une vitesse trop faible laisse les échantillons longtemps exposés à haute température, ce qui peut fortement dégrader le film polymère.

Lors d'une première étape et afin de s'affranchir du problème de dépôt d'électrodes, j'ai testé les propriétés d'orientation des polymères en utilisant la méthode dite de polarisation par effet Corona. Cette technique permet de générer un champ électrique au sein du polymère par application d'une forte tension à une pointe donnant lieu à une ionisation de l'air ambiant. Le dépôt des ions à la surface du film polymère mène alors à une différence de potentiel entre l'interface supérieure du film et son interface inférieure (substrat relié à la masse).

Si le résultat de cette étape s'avérait positif, la 2^{ème} étape consisterait à réaliser et tester les cellules en orientant le matériau polymère entre électrodes par application d'une tension donnée et de tester in situ l'induction d'ordre polaire (par SEFISHG).

A l'aide du banc de calorimétrie différentielle (DSC), j'ai mesuré la température de transition vitreuse des différents polymères obtenus (voir tableau ci-dessous).

Tableau 1. Température de transition vitreuse des couples polymère-molécule dipolaire.

Matériau considéré	Température de transition vitreuse (T_g)
PR3464-PPV	85 °C
DR1-PPV	65 °C
AZO-PT	60 °C

Dans chacun des cas, j'ai également optimisé le processus d'orientation sous champ électrique par effet Corona en faisant varier différents paramètres expérimentaux: la température, la tension appliquée ainsi que le temps d'orientation. Pour les différents essais réalisés, le degré d'orientation moléculaire atteint a été évalué par spectroscopie (mesure de la variation de densité optique à la longueur d'onde maximale d'absorption de molécules polaires), une telle évaluation devant ensuite être confirmée par des mesures de génération de second harmonique (voir équations (1) – (3)).

▪ **PR3464-PPV**

Ce polymère est très prometteur, vu sa nature intrinsèquement semiconductrice, son taux de greffage d'environ 30 % et son spectre d'absorption (large bande d'absorption entre 300-600 nm), très attractif du point de vue des applications photovoltaïques. Cependant, j'ai pu constater que ce composé est difficilement soluble dans la plupart des solvants organiques. Des tests d'orientation sous champ électrique (par effet Corona) ont cependant pu être réalisés: de petites variations d'absorption de la couche mince polymère ont pu être mesurées, mais celles-ci n'ont pu être confirmées par des mesures de génération de second harmonique, dû à une mauvaise qualité optique des échantillons, faute de sa mauvaise solubilité.

▪ **DR1-PPV**

Suite à l'application du champ électrique (+ 10 kV pendant 10 minutes à 60 °C), un degré d'orientation induite de 14 %, déterminé par spectroscopie dans le visible (spectroscopie UV-VIS), a été mesuré. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de génération de second harmonique. Néanmoins ce taux d'orientation apparaît comme relativement réduit (typiquement des taux d'orientation pouvant aller jusqu'à 30 % devraient pouvoir être obtenus). Le taux de greffage moléculaire à 100 % pourrait rendre difficile le processus d'orientation, car les molécules de DR1 possèdent une tendance à effectuer des mouvements photoinduits.

▪ **AZO-PT**

Dans le cadre de mes échanges avec l'Université de Bologna, Italie, j'ai aussi effectué des études concernant le copolymère de polythiophène fourni par Dr Alessandro Fraleoni Morgera et noté AZO-PT. Il est très soluble ce qui facilite la mise en œuvre des couches et cellules. La structure chimique de ce composé est présentée sur la Figure 11. Le taux de greffage permet d'atteindre de bonnes efficacités d'orientation. Sa température de transition vitreuse a été mesurée à 60 °C.

Ce polymère a été déposé en couches minces et orienté par effet Corona. Le meilleur degré d'orientation obtenu a été égal à 6 %.

La génération de deuxième harmonique testée *in situ* sur un échantillon déjà orienté par effet Corona et chauffé graduellement a permis d'une part de vérifier la présence effective d'un ordre polaire au sein de matériau et d'autre part d'étudier la stabilité d'orientation et la dynamique de désorientation induite thermiquement. J'ai pu constater qu'il s'agit bien de processus d'orientation moléculaire induite qui est réversible et non d'une dégradation chimique de l'échantillon (voir la Figure 13). La décroissance observée indique la perte de l'ordre polaire par réorientation des molécules polaires et diffusion thermique, le processus qui est réversible.

L'orientation polaire moléculaire induite par la polarisation Corona a été testée par la génération de deuxième harmonique (SHG). Les échantillons ont été désorientés (par chauffage jusqu'à 120 °C pendant 60 min dans une étuve) et le processus de polarisation Corona a été répété afin de trouver les conditions optimales pour l'orientation. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 60 °C, la tension de + 6 kV a été appliquée pendant 15 minutes.

Différentes températures de polarisation Corona ont été testées sur les deux et toujours les mêmes films minces polymères. La polarisation Corona avec la tension de + 6 kV appliquée pendant 15 min à + 45 °C, + 40 °C, + 70 °C, + 100 °C. Les échantillons ont été désorientés après chaque cycle d'orientation (à 120 °C pendant 1 heure). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le Corona poling réalisé à 100 °C (6 % comme le meilleur taux d'orientation). Dans d'autres cas, le degré d'orientation était d'environ 1 %.

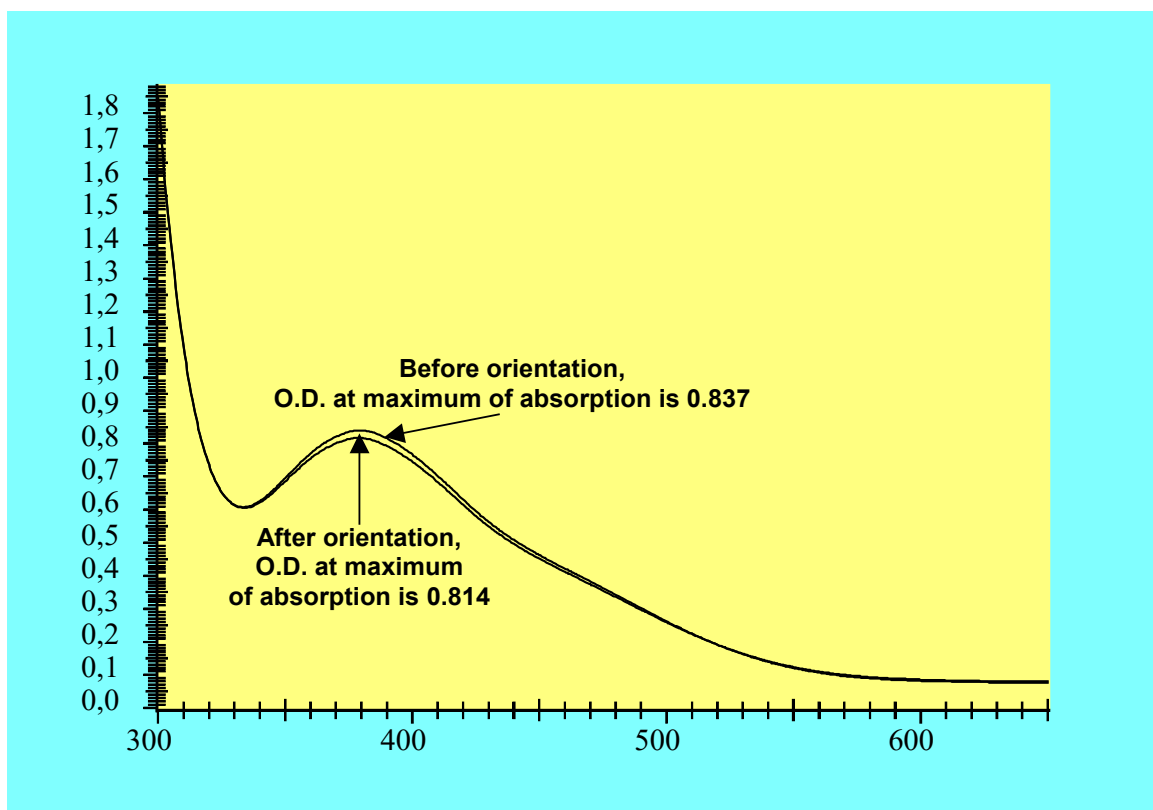


Figure 11. Les spectres d'absorption du film mince, avant et après orientation par Corona poling (+ 6 kV ont été appliqués pendant 15 minutes à un échantillon chauffé à 100 °C), d'une épaisseur de 130 nm.

Des tests SHG ont été effectués sur des échantillons orientés. Chaque échantillon a été placé sur une plaque chauffante, la vitesse de chauffage était égale à 2,6 °C/minute. La configuration du montage expérimental avec la plaque chauffante est illustrée dans la Figure 12. La température a été portée de l'ambiante à 100 °C, pendant 30 minutes. Le laser utilisé était un

laser Nd:YAG à verrouillage de mode actif et passif délivrant des impulsions à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz (l'énergie des impulsions est de 0,07 mJ). Un tube photomultiplicateur suivi d'un système d'échantillonnage rapide était utilisé pour mesurer le signal de deuxième harmonique (SH). Toute l'expérience était contrôlée par ordinateur. Les résultats obtenus sont donnés en Figure 13.

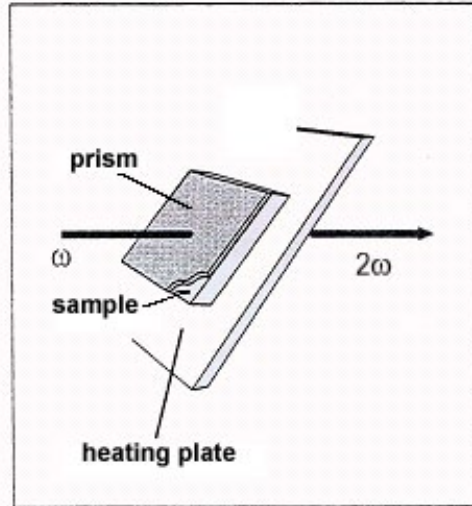


Figure 12. La configuration du dispositif expérimental avec la plaque chauffante. Le faisceau fondamental est incident sur l'échantillon, le faisceau du deuxième harmonique généré est enregistré par un photomultiplicateur.

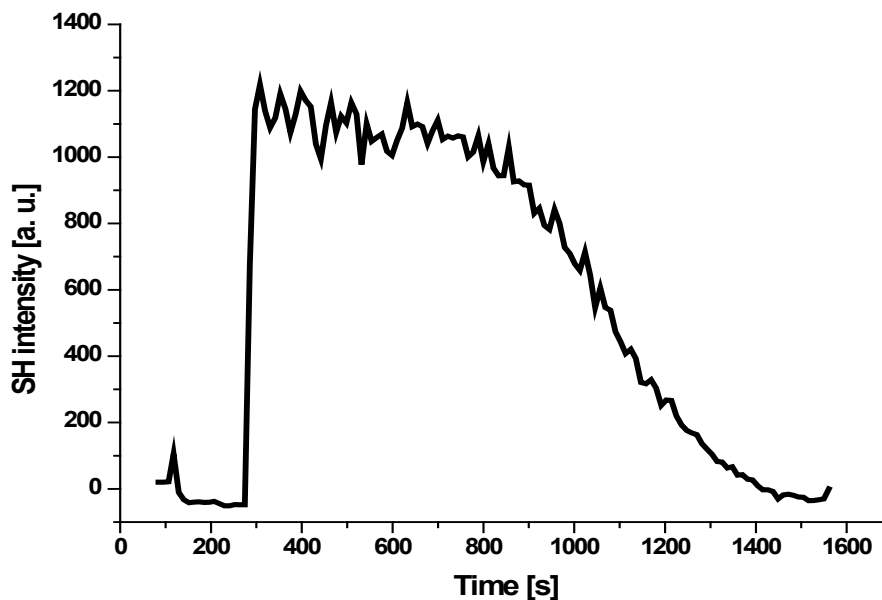


Figure 13. Signal de deuxième harmonique généré par une couche mince du copolymère polythiophène (AZO-PT). L'épaisseur de l'échantillon était de 130 nm. L'échantillon était placé sur une plaque chauffante et la décroissance du signal généré observée est due à la désorientation des dipôles suivant une augmentation de la température (partant de la température ambiante des paliers de 2.6 °C/minute ont été réalisés). On voit que l'orientation induite dans la couche augmente provoque l'apparition du signal de deuxième harmonique.

La diminution observée de l'intensité du signal de second harmonique généré par l'échantillon est une preuve que la diminution de la densité optique observée est due à l'orientation induite et non à un dommage causé à l'échantillon.

Le signal SH observé avec l'échantillon DR1-MMA 35/65 de 280 nm d'épaisseur et polarisé par Corona poling à + 6 kV, + 107 °C pendant 15 min, utilisé comme référence, est d'environ 106 [u. arb.].

Puis les échantillons ont été désorientés et de nouveaux cycles d'orientation-désorientation ont été effectués. L'orientation à + 90 °C, + 110 °C et 105 °C a été testée (toujours la tension appliquée était de + 6 kV pendant 15 min) afin d'optimiser davantage le processus de polarisation Corona. Cependant, après plusieurs cycles d'orientation-désorientation, les échantillons deviennent « fatigués » et subissent des dommages chimiques. Le signal SH généré était beaucoup plus faible que pour l'orientation à 100 °C (par exemple 150 [u. arb.] au maximum). Les dommages causés aux échantillons par de multiples cycles d'orientation-désorientation étaient clairement visibles sur la surface des deux échantillons.

L'optimisation supplémentaire des conditions de polarisation était nécessaire comme l'intensité du champ d'orientation, la température de l'échantillon, la durée de la polarisation et les conditions de refroidissement afin d'obtenir la plus grande orientation stable. La question la plus pertinente concernant ce matériau était pourquoi la meilleure température trouvée pour l'orientation sous le champ électrique est de 100 °C et la T_g est de 60 °C, comme indiqué dans le Tableau 1. Jusqu'à aujourd'hui elle est restée sans réponse. Les autres études menées dans le cadre de mon post-doc sont cités ici^{8,9,10,11}.

Il a été prouvé que le procédé de Corona poling peut aussi permettre d'améliorer la rugosité des couches de Disperse Red 1 greffé sur le PMMA or PPV a été améliorée pour tous les films, ce qui rend prometteuse cette technique pour les applications futures dans les dispositifs optoélectroniques, pas seulement pour le champ électrique interne qu'elle permet d'y induire, mais aussi pour améliorer les paramètres optiques de ces couches¹².

La génération de deuxième harmonique testée *in situ* sur un échantillon déjà orienté par effet Corona et chauffé graduellement a permis d'une part de vérifier la présence effective d'un ordre polaire au sein de matériau (confirmée aussi par les études d'électroabsorption, qui ont donné le potentiel induit de 1.35 V dans un échantillon orienté, par rapport à 0.91 V dans un échantillon non-orientée) et d'autre part d'étudier la stabilité d'orientation et la dynamique de

⁸ A. Apostoluk, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, L. Setti, A. Fracloni-Morgera, J. -M. Nunzi, Semiconducting dye-functionalised poled polymers for photovoltaic applications. *Materials Science-Poland, De Gruyter Open*, 22 (4), 397-406, 2004

⁹ V. Kažukauskas, V. Čyras, M. Pranaitis, A. Apostoluk, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond and C. Sentein, Effect of the molecular chain orientation on carrier transport and optical properties of polymer blends, *The European Physical Journal - Applied Physics*, 37 (3), 253-256, 2007, <https://doi.org/10.1051/epjap:2007032>

¹⁰ V. Kažukauskas, V. Čyras, M. Pranaitis, A. Apostoluk, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond, C. Sentein, Influence of polar molecular chain orientation on optical and carrier transport properties of polymer blends, *Organic Electronics* 8 (1), 21-28, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2006.10.004>

¹¹ C. Sentein, L. Rocha, A. Apostoluk, P. Raimond, I. Duyssens, I. Van Severen, T. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, V. Kažukauskas, M. Pranaitis, V. Čyras, Evidence of the improvement of photovoltaic efficiency by polar molecule orientation in a new semiconducting polymer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (19) 1816-1824, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.06.012>

¹² H. Gojzewski, A. Richter, D. Wróbel, A. Apostoluk, P. Siejak, P. Raimond, Growth of thin polymer films containing side-chain azo-dye analyzed by atomic force microscopy, *Surface Science* 603 (1), 237-246, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.009>

désorientation induite thermiquement. J'ai pu constater qu'il s'agit bien d'un processus d'orientation moléculaire induite qui est réversible, et non d'une dégradation chimique de l'échantillon (voir la Figure 13). La décroissance observée indique la perte de l'ordre polaire par réorientation des molécules polaires ainsi que par diffusion thermique: le processus est réversible. Dans le cas du signal de SHG généré par un échantillon dégradé, cette réversibilité n'est plus observée, faute de la rupture des doubles liaisons N=N, ce qui rend impossible le phénomène de réorientation moléculaire.

Des études plus approfondies devront être réalisées afin de tester les cellules photovoltaïques à base de ces deux polymères mélangés avec du PCBM ([6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle, dérivé soluble du C₆₀, voir la Figure 14). PCBM est un matériau de type *n* (accepteur d'électrons). Le but ici était de fabriquer des réseaux interpénétrés dans des cellules photovoltaïques.

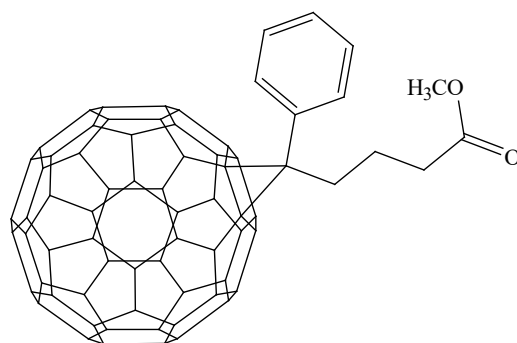


Figure 14. Structure chimique du PCBM.

1.2.6. Conclusions et perspectives:

Tous les systèmes polymères étudiés et décrits précédemment se révèlent être des candidats intéressants pour la réalisation de cellules photovoltaïques basées sur le concept d'orientation moléculaire, sous réserve d'une optimisation de leur structure plus ou moins conséquente selon les cas (du point de vue notamment de la solubilité, du taux de greffage, de la température de transition vitreuse, etc.). Pour réaliser les cellules, il serait aussi nécessaire de tester dans les cellules photovoltaïques les mélanges de polymères étudiés avec du PCBM, ainsi qu'optimiser le taux d'orientation afin de maximiser les rendements quantiques externes de ces dispositifs. J'ai testé divers moyens d'orientation des molécules: orientation électrique, orientation optique, orientation photoassistée: l'objectif était de déterminer la méthode permettant d'induire un taux d'orientation optimal et donnant lieu également à une stabilité optimale de l'arrangement moléculaire après orientation.

Le stage post-doctoral m'a permis d'approfondir et de renforcer mes connaissances dans le domaine de l'interaction laser-matière: plus particulièrement, il s'est agi d'acquérir la maîtrise d'une technique originale d'optique non-linéaire et des techniques microscopiques. Les expériences menées au laboratoire m'ont donné une ouverture sur de nouveaux moyens de caractérisation de spectroscopie optique et électronique de composés organiques ainsi que sur les applications de telles techniques de caractérisation au domaine des cellules solaires photovoltaïques.

Chapitre II

Les recherches menées au sein d'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Forte de ma précédente expérience sur la caractérisation par les méthodes optiques des propriétés des semiconducteurs organiques et en capitalisant sur la maîtrise que j'ai obtenue au cours du temps dans l'élaboration et l'étude de nanostructures à base d'oxyde de zinc, j'ai entrepris d'étudier le potentiel des nanoobjets (nanoparticules et nanofils) comme convertisseurs de photons pour les cellules photovoltaïques, diodes luminescentes et piles à combustible. Plus particulièrement, mon activité concerne l'étude et le contrôle à l'échelle nanométrique de la présence, de la nature et de la répartition des défauts structuraux et impuretés pouvant améliorer le rendement de conversion photovoltaïque ou luminescent de ces nanoobjets.

L'oxyde de zinc, ZnO, est un matériau très étudié sous forme de nanoparticules (NPs) et nanofils. Ses applications sont variées et vont de la photonique UV à la piézoélectricité en passant par le ferromagnétisme^{13,14}. Il est établi qu'en réduisant la taille de nanoobjets de ZnO, on favorise fortement la présence de défauts structuraux (type lacunes d'oxygène), qui sont eux-mêmes responsables de l'émission d'une lumière visible (vert-jaune). Cette émission se fait au détriment de la luminescence intrinsèque de ZnO qui est située dans l'UV. Cette constatation positionne les nanoparticules et nanofils de ZnO comme convertisseurs de photons: en d'autres termes, il est apte à absorber des photons UV et à les réémettre sous forme de photons visibles. C'est le principe de « down-shifting ». Une telle propriété est utile et recherchée notamment dans les cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération, où la présence d'une couche d'un oxyde à grand gap, tel que ZnO, dans la structure d'une cellule solaire permettra d'augmenter le rendement de cette dernière dans le domaine spectral d'ultraviolet, grâce au down-shifting. Dans ces systèmes, une partie du rayonnement solaire, le proche UV et le bleu, est partiellement absorbé par le silicium, matériau constitutif de la cellule. La fraction absorbée est inefficace puisqu'elle sert majoritairement à chauffer le matériau actif de la cellule solaire, au lieu de générer des paires électron-trou et donc du courant. Un matériau apte à convertir le rayonnement UV et bleu absorbé et le réémettre à plus basse énergie pour le rendre susceptible d'être absorbé plus efficacement par la couche active de la cellule solaire est donc utile. Par ailleurs, en raison de leur petite taille (diamètre typiquement de l'ordre de 10 nm), ces objets ont un rapport de surface sur volume très grand, ce qui favorise le nombre de défauts de surface. Avec mes collaborateurs, nous avons démontré que la luminescence visible émise par les nanoparticules de ZnO dépend de leur stœchiométrie et des états de surface (plus ils sont nombreux, mieux c'est). La méthode de fabrication que nous avons utilisée permet un contrôle précis de la stœchiométrie des particules formées et la maîtrise de la luminescence visible des NPs de ZnO. Les résultats obtenus nous ont permis de démontrer qu'une couche luminescente de NPs de ZnO placée à la surface d'une photodiode améliore l'efficacité de cette dernière¹⁵. Comme ces nanoparticules émettent de façon très efficace dans le visible (rendement quantique de luminescence de 70 % et stable dans le temps), nous développons depuis 2015 leur application dans des diodes luminescentes blanches.

¹³ S. Raha and M. Ahmaruzzaman, ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, *Nanoscale Adv.* 4, 1868-1925, 2022, <https://doi.org/10.1039/d1na00880c>

¹⁴ Ü. Özgür, D. Hofstetter and H. Morkoç, ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects, in *Proceedings of the IEEE*, 98 (7), 1255-1268, 2010, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2010.2044550>

¹⁵ Y. Zhu, A. Apostoluk, S. Liu, S. Danièle, B. Masenelli, ZnO nanoparticles as a luminescent down-shifting layer for photosensitive devices, *Journal of Semiconductors* 34 (5), 053005 (6 pp), 2013, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/5/053005>

Ensuite, l'expérience acquise lors de mes travaux sur l'oxyde de zinc et ses propriétés luminescentes m'a motivée à m'intéresser à la variation de la luminescence des oxydes métalliques en présence de différents gaz en vue de leur application dans des capteurs optiques de gaz. J'ai encadré un post-doc financé par le Labex iMUST de 18 mois sur cette thématique. Nous avons collaboré sur ce sujet avec le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'INP de Grenoble sur la réponse optique des nanofils des oxydes métalliques en présence des gaz et sur leur activité catalytique en vue de leur application pour la décomposition des composés volatils. Ensuite, nous travaillons avec l'équipe de Prof. Stéphane Danièle de CPE Lyon, Laboratoire de Chimie, Catalyse et Procédés de Polymérisation (LC2P2) (anciennement à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - IRCELyon) sur les nanostructures de ZnO appliquées dans les cellules photovoltaïques et les diodes luminescentes blanches. J'ai travaillé aussi sur les oxydes métalliques appliqués dans les piles à combustible, en collaboration avec Tokyo University.

2.1. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz jouent un rôle crucial dans notre société moderne, répondant à un besoin essentiel de surveillance et de sécurité. Leurs capacités à détecter les moindres traces de gaz toxiques ou inflammables permettent de prévenir les accidents industriels, les fuites de gaz domestiques et les émissions polluantes. En surveillant en temps réel les niveaux de gaz nocifs dans l'air, ces capteurs contribuent à protéger la santé publique et l'environnement. Leur utilisation s'étend également à des domaines variés tels que la médecine et l'agriculture, démontrant ainsi leur importance dans notre quotidien moderne. De même, il existe un besoin croissant de détection d'un composé spécifique dans un environnement changeant et complexe.

L'efficacité d'un capteur de gaz destiné à la mesure de concentration d'un gaz donné est déterminée par:

- sa sensibilité et son seuil de sensibilité,
- la plage de détection,
- sa sélectivité,
- son temps de réponse,
- sa durée de vie,
- sa dérivée temporelle,
- sa consommation d'énergie.

Les capteurs de gaz à semi-conducteurs jouent un rôle important dans le diagnostic médical, la surveillance de l'environnement, le contrôle des processus chimiques, la sécurité personnelle et la sécurité nationale¹⁶. Il existe un fort intérêt pour les développements de capteurs performants à haute sensibilité, sélectivité et faibles limites de détection. Les capteurs de gaz à oxydes métalliques ont été largement étudiés dans la littérature et exploités industriellement grâce à leur grande sensibilité à une large gamme de composés chimiques, leurs méthodes de fabrication bon marché et leur compatibilité avec la technologie des plaquettes de silicium. Les oxydes métalliques sont utilisés dans les nez électroniques trouvant leur application dans l'industrie agroalimentaire¹⁷, santé et sécurité¹⁸.

Le mécanisme de détection repose sur la modulation de la couche de charge d'espace à la surface de l'oxyde en raison des interactions redox avec les gaz. Par conséquent, la fabrication de matériaux ayant une petite taille cristalline qui conservent leur stabilité à haute température sur le long terme est devenue un défi. En effet, dans les capteurs de gaz à base de matériaux polycristallins traditionnels, la température élevée requise pour que les réactions de surface aient lieu, induit une croissance des grains par coalescence et empêche l'obtention de matériaux très stables. Les nanostructures d'oxydes métalliques quasi unidimensionnelles présentent plusieurs avantages par rapport à leurs homologues traditionnels en couches minces et épaisses, tels qu'un très grand rapport surface sur volume, des dimensions comparables à l'extension de la région de charge de surface, une stabilité supérieure grâce à la cristallinité élevée, des méthodes de préparation relativement simples, une fonctionnalisation possible de leur surface avec une espèce de récepteur spécifique cible, une modulation de leur température de fonctionnement pour sélectionner les réactions gaz-semiconducteur appropriées, un dépôt de catalyseur sur la surface pour favoriser ou inhiber des réactions spécifiques. En principe, la

¹⁶ E. Comini and G. Sberveglieri, Metal oxide nanowires as chemical sensors, *Materials Today* 13 (7-8), 36-44, 2010, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70126-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70126-7)

¹⁷ A. Berna, Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis, *Sensors* 10, 3882-3910, 2010, <https://doi.org/10.3390/s100403882>

¹⁸ M. Tonezzer, L. D. Thi Thanh, L. H. Van Duy, D. Nguyen, F. Gasperi, N. Van Duy and F. Biasioli, Electronic noses based on metal oxide nanowires: A review, *Nanotechnology Reviews* 11 (1), 897-925, 2022, <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0056>

détection de gaz avec des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique est simple: dans l'air, à des températures comprises entre 500 K et 800 K, l'oxygène est adsorbé à la surface des oxydes métalliques en piégeant les électrons de la masse avec pour effet global d'augmenter la résistance du capteur, pour les matériaux de type n, ou en la diminuant, pour les matériaux de type p. Des exemples de matériau de type n et p utilisés dans les capteurs de gaz conductimétriques sont SnO_2 , ZnO et WO_3 , d'une part et d'autre part CuO , NiO ou l'oxyde de chrome substitué avec du titane ($\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+z}$) qui a montré une bonne sensibilité envers l'humidité¹⁹. La présence d'un gaz cible dans l'atmosphère, qui réagit avec l'oxygène pré-adsorbé ou directement avec l'oxyde, détermine le changement de la résistance du capteur, qui est enregistré comme un signal de capteur et dont l'amplitude est corrélée à la concentration du gaz cible. Par exemple, lorsqu'un gaz réducteur comme le CO entre en contact avec la surface, il s'oxyde en CO_2 en réagissant avec l'oxygène ionsorbé, libérant des électrons des états de surface vers la bande de conduction. Jusqu'à présent, les capteurs à nanostructures d'oxydes métalliques unidimensionnels ont été caractérisés en utilisant une modification de leur conductivité due à l'exposition de la surface du capteur à des espèces cibles: un dispositif conductimétrique et un transistor à effet de champ (ang. Field Effect Transistor, FET) sont les seuls types de dispositifs. Cependant, le fonctionnement à haute température limite l'utilisation potentielle du capteur de gaz à base d'oxydes métalliques à une application avec des espèces non-explosives et des gaz difficilement inflammables. L'excitation optique est une approche très intéressante et originale pour réduire les températures de fonctionnement des capteurs réellement utilisées dans les capteurs chimiques. De plus, l'excitation optique peut permettre l'application de ce type de capteurs dans les endroits où le risque explosif ou risque d'incendie existe. Il a été montré la possibilité d'utiliser des nanofils excités par l'UV pour la détection de gaz et de plus, il a été démontré que les nanostructures de SnO_2 présentent une photoluminescence sensible au gaz à température ambiante²⁰. L'exposition à des traces de dioxyde d'azote réduit considérablement leur photoluminescence dans le visible de manière rapide (de l'ordre d'une seconde) et ce processus est réversible et n'a pas été affectée par la variation de l'humidité ou la présence d'autres gaz. Parmi les oxydes métalliques, SnO_2 et TiO_2 sont les plus populaires en raison de leur facilité de fabrication et de leur faible coût, de leur stabilité chimique élevée, de leur résistance mécanique, de leur résistance à la chaleur et de leur forte adhérence au verre et à d'autres substrats. Vu nos travaux sur les NPs de ZnO , j'ai cherché à reproduire ce comportement dans ZnO , un matériau prometteur grâce à ses états de surface. Nous avons collaboré sur ce sujet avec le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'INP de Grenoble, avec l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon) et avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Lyon sur la réponse optique des nanofils des oxydes métalliques en présence des gaz et sur leur activité catalytique en vue de leur application pour la décomposition des composés volatils. Cependant, le principal problème que nous avons rencontré était la sélectivité et le temps de réponse de ce type de capteurs. Je vais présenter les travaux effectués sur les nanostructures de ZnO appliquées dans les capteurs des gaz.

¹⁹ D. E. Williams, Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sens. Actuat. B* 57, 1-16, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00133-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1)

²⁰ G. Faglia, C. Baratto, and G. Sberveglieri, Adsorption effects of NO_2 at ppm level on visible photoluminescence response of SnO_2 nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 86, 011923, 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1849832>

2.1.1. Les capteurs résistifs de gaz à base d'oxydes métalliques

En tout premier lieu, pour tester l'applicabilité des NPs que nous fabriquons dans les capteurs des gaz, nous avons fabriqué un capteur d'éthanol chemirésistif²¹ à base de nanoparticules de ZnO décorées avec Pt, pour confirmer que leurs états de surface sont bel et bien actifs. Les nanoparticules de ZnO ont été déposées par un processus de Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD, dépôt par faisceau à faible énergie de clusters)²² sur la Plateforme PLYRA (Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Il s'agit d'un processus en deux étapes: dans la première étape, le plasma est créé par un laser YAG pulsé, incident sur la cible à partir de laquelle on va faire un dépôt – une poudre de ZnO stœchiométrique (de pureté de 99.99 %), qui auparavant a été pressée et chauffée dans un four à 900°C dans l'atmosphère d'oxygène pendant huit heures. Le plasma est refroidi par une injection d'un gaz tampon neutre (hélium mélangé avec l'oxygène, pour contrôler la stœchiométrie des NPs de ZnO déposées). C'est la première étape qui permet de créer des embryons, des dimères, voire des trimères. La seconde étape est lorsque ce plasma traverse la buse qui a une largeur de quelques microns. Le plasma passe d'une zone à haute pression (20 mbar) à une zone à basse pression - après la buse, la pression est de 10^{-7} mbar. Ainsi, nous avons un énorme gradient de pression et une expansion adiabatique (expansion supersonique) se produit. Cela permet de former des nanoparticules avec un taux de refroidissement aussi élevé que 10^8 K/s. Ce processus est loin de l'équilibre thermique. La création des nanoparticules est désormais terminée, les nanoparticules sont « prêtes » et peuvent être déposées sur un substrat. On obtient ainsi un jet d'agrégats (ang. « cluster beam ») sous vide qui peut être déposé sur n'importe quel substrat. Il y a un phénomène d'atterrissage en douceur lorsque les amas arrivent sur le substrat. L'atterrissage en douceur signifie que lorsque les particules arrivent sur le substrat, elles ne se cassent pas, car leur énergie cinétique est bien inférieure à l'énergie de liaison, la forme des NPs et les liaisons entre les atomes au sein des nanoparticules sont préservées. On peut mettre les nanoparticules dans une matrice, pour les préserver de l'influence de l'environnement extérieur, avoir une hétérostructure, etc. On peut aussi faire des analyses in-situ, du type XPS...

Le schéma du dispositif de LECBD est présenté en Figure 15.

²¹ A. A. Daryakenari, A. Apostoluk and J.-J. Delaunay Effect of Pt decoration on the gas response of ZnO nanoparticles, Phys. Status Solidi C 10, 1297-1300, 2013, <https://doi.org/10.1002/pssc.201200937>

²² P. Jensen, P. Melinon, M. Treilleux, A. Hoareau, J. Xiong Hu, G. Fuchs, B. Cabaud, Low energy cluster beam deposition: a way to new materials?, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 79 (1-4), 219-222, 1993, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95329-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95329-4)

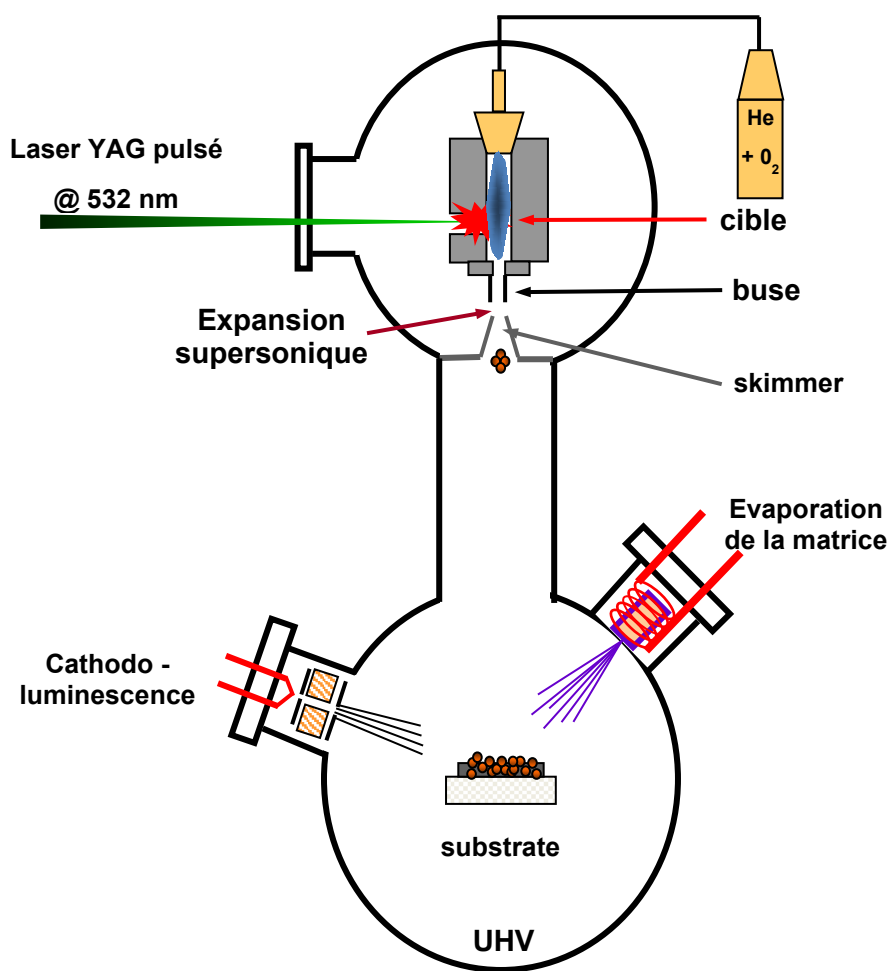


Figure 15. Schéma du dispositif de dépôt des nanoparticules de ZnO par la méthode de LECBD.

Dans ce travail, effectué en collaboration avec Tokyo University (groupe du Prof. J-J. Delaunay), nous nous sommes concentrés particulièrement sur l'effet de l'ajout de Pt sur la surface des NP ZnO pour améliorer leur réponse aux vapeurs d'éthanol, car son effet catalytique permet de réduire l'énergie d'activation du matériau sensible (ZnO) afin qu'il réagisse mieux avec le gaz cible. À cette fin, une petite quantité de Pt a été pulvérisée sur la couche de ZnO NPs. L'épaisseur du Pt déposé sur les NPs ZnO est d'environ 2 Å. Le débit d'air pur avec et sans éthanol a été fixé à 0,2 L/min. Toutes les réponses ont été acquises avec la même concentration de 15 ppm d'éthanol. Une source (Keithley 2400) fonctionnant sous une tension constante a été utilisée pour mesurer le courant traversant une couche de 100 nm des NPs de ZnO. Les variations de résistance de la couche de NPs ZnO (sans et avec Pt) en présence d'air pur et de vapeurs d'éthanol ont été mesurées. La réponse à l'éthanol de cette couche a été mesurée pour une température de 300, 350 et 400 °C et les résultats sont présentés en Figure 16 et Figure 17.

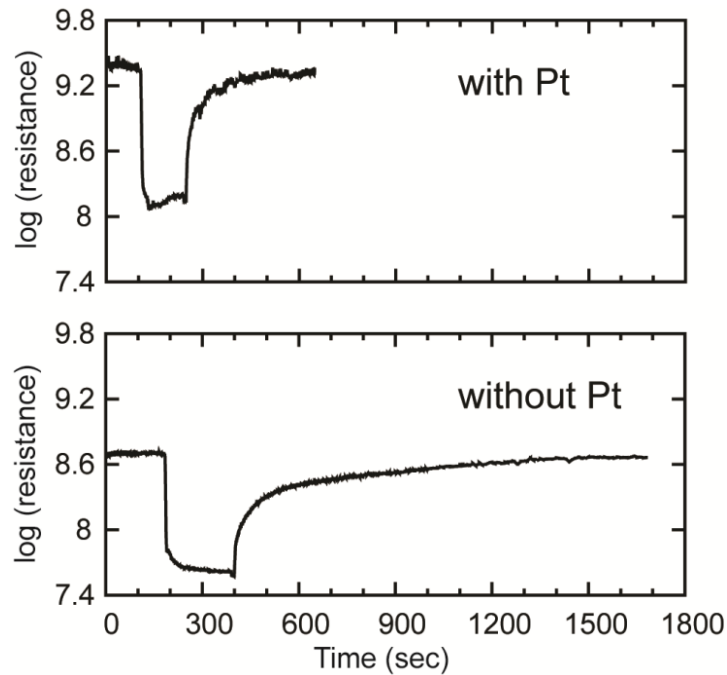


Figure 16. Réponse d'une couche des NPs de ZnO sans et avec 0,2 nm de Pt aux 15 ppm de vapeurs d'éthanol à 400 °C²¹.

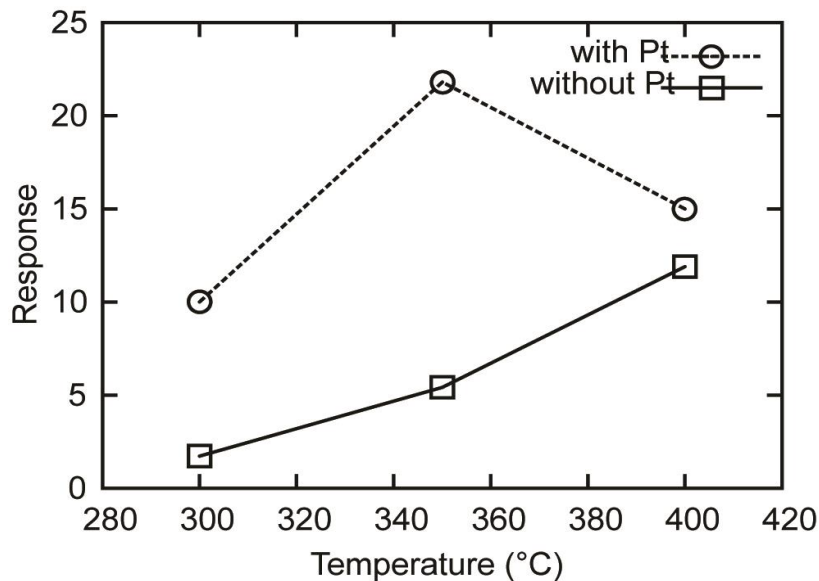
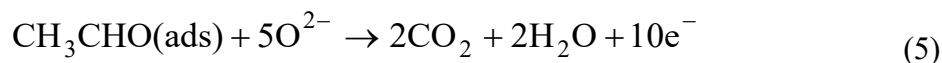
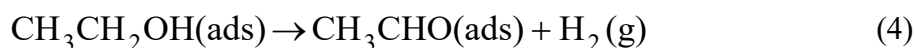


Figure 17. Réponse d'une couche des NPs de ZnO sans et avec 0,2 nm de Pt aux 15 ppm de vapeurs d'éthanol aux différentes températures (300 °C, 350 °C et 400 °C)²¹.

Quand le ZnO de type n est exposé aux gaz réducteurs, tels que H₂S, H₂ ou encore C₂H₅OH, le mécanisme de détection qui a lieu est basé sur l'interaction de l'analyte avec les espèces l'oxygène ioniques. Ces analytes seront oxydés, libérant des électrons dans la bande de conduction du ZnO²³. Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des NPs de ZnO décorées avec de la platine sont les suivantes (la réaction (4) est celle de déshydrogénation, la réaction (5) celle d'oxydation):

²³ Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, Y. Li, Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors, Solid State Ionics 360, 115544 (22 p), 2021, <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2020.115544>



L'amélioration observée de la réponse des NP ZnO exposées à l'éthanol est probablement causée par la combinaison des deux effets, à savoir le transfert des électrons et l'effet de « débordement des électrons » du Pt sur la surface des semi-conducteurs d'oxyde métallique.

Le transfert des électrons est causé par la différence de travail de sortie entre la zone de la NP décorée avec Pt et le ZnO. Par rapport à ZnO, Pt a une valeur de travail de sortie plus élevée. Ceci signifie que le niveau d'énergie de Fermi du ZnO est inférieur à celui du Pt, ce qui entraîne le transfert de certains électrons libres des NP ZnO vers les particules de Pt à leur surface, puisque les deux systèmes atteignent un équilibre thermodynamique et qu'un nouveau niveau d'énergie de Fermi est créé. La réduction du nombre d'électrons libres au sein des NPs de ZnO entraîne une augmentation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace lorsqu'une augmentation de la valeur de la résistance mesurée dans l'air est observée (et donc une amélioration de la réponse du système face à l'éthanol est obtenue). L'autre effet, « le débordement des électrons »^{24,25} (ang. « spillover ») s'explique par une dissociation accrue des molécules d'oxygène en ions oxygène. Dans ce mécanisme, une liaison faible se forme entre une molécule d'oxygène et un atome de Pt (un complexe entre les deux se forme). Ce complexe peut être facilement décomposé en ions d'oxygène (en piégeant des électrons libres) qui diffusent vers les lacunes de surface des NPs de ZnO. Par conséquent, davantage d'électrons sont piégés, entraînant une augmentation de résistance de la couche et par conséquent une amélioration de la réponse des NPs de ZnO. Le phénomène de « spillover » est illustré en Figure 18.

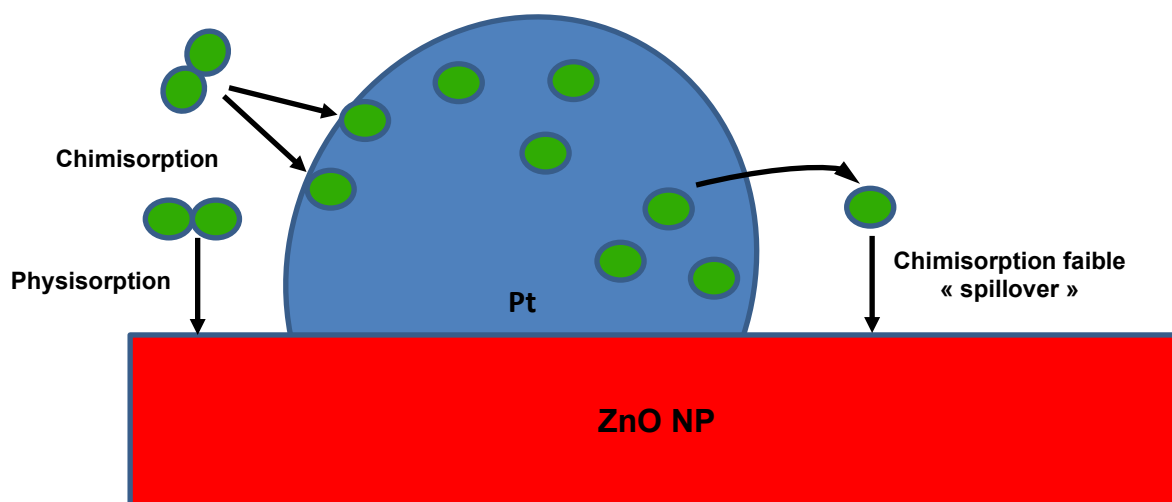


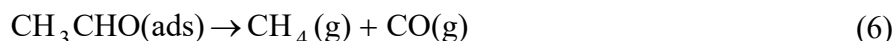
Figure 18. Le schéma du phénomène « le débordement des électrons », ang. *spillover*.

Le fait qu'on observe un retour plus rapide à la valeur initiale de la résistance sous l'air pour les NPs de ZnO recouvertes avec de Pt par rapport aux NPs de ZnO « nues » s'explique par

²⁴ D. S. Volchos, C. A Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B* 44, 458-461, 1997, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00150-0)

²⁵ V. R. Shinde, T. P. Gujar and C. D. Lokhande, *Sensors and Actuators B* 123, 701-706, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.003>

l'effet catalytique du Pt dans la rupture de la molécule d'acétaldéhyde. Le Platine est connu pour servir de catalyseur dans la rupture de la liaison C-C, selon la réaction^{26,27}:



où (g) signifie « en phase gazeuse ». Le raccourcissement du temps de réponse s'explique par l'effet catalytique du Pt dans la rupture de la molécule d'acétaldéhyde (CH₃CHO).

Comme les capteurs résistifs activés optiquement existent déjà - un tableau résumant quelques de leurs performances se trouve ci-dessous - nous nous sommes intéressés à la fabrication des capteurs des gaz purement optiques.

Tableau 2. Tableau résumant quelques performances des capteurs résistifs basés sur les nanostructures de ZnO.

Matériau actif	Lumière excitatrice	Gaz cible et concentration	Température [°C]	Réponse
NPs de ZnO décorées avec Ag	Visible (470 nm)	NO ₂ , 1 ppm	25	jusqu'à 1.1 ^{a,28}
ZnO poreux (couche de 1,5 μm)	UV (365 nm)	NO ₂ , 1 ppm	25	3.2 ^{b,29}
NPs de ZnO décorées avec Au	UV (254 nm)	C ₂ H ₅ OH, 1000 ppm	25	1.46 ^{c,30}
Nanofils de ZnO	UV (367 nm)	C ₂ H ₅ OH, 1000 ppm	25	42 ^{d,31}

^ala réponse du capteur est définie comme $(R_g - R_0)/R_0$, où R_g et R_0 sont, respectivement, la résistance en temps réel des films de détection après exposition au gaz cible et la résistance de base (avant l'exposition),

^bla réponse du capteur est définie comme R_{g0}/R_{air} , où R_{g0} est la résistance constante sous rayonnement UV et pendant l'exposition au gaz cible et R_{air} est la résistance dans l'air,

^cla réponse du capteur a été définie comme le rapport de la résistance dans l'air à la résistance, dans un mélange gazeux air-éthanol,

^dla réponse du capteur est définie comme $[(I_{\text{éthanol}} - I_{\text{air}})/I_{\text{air}}]$.

²⁶ A. F. F. de Lima, R. C. Colman, F. M. Z. Zotin, L. G. Appel, International Journal of Hydrogen Energy 35, 13200-13205, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.030>

²⁷ H. Idriss, Platinum Metals Rev. 48 (3), 105-115, 2004, <https://doi.org/10.1595/147106704X1603>

²⁸ Q. Zhang, G. Xie, M. Xu, Y. Su, H. Tai, H. Du, Y. Jiang, Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles, Sensors and Actuators B: Chemical 259, 269-281, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.052>

²⁹ X. Su, G. Duan, Z. Xu, Zongke, F. Zhou, W. Cai, Structure and thickness-dependent gas sensing responses to NO₂ under UV irradiation for the multilayered ZnO micro/nanostructured porous thin films. Journal of Colloid and Interface Science 503, 150-158, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.055>

³⁰ E. Wongrat, N. Chanlek, C. Chueaiarrom, B. Samransuksamer, N. Hongsoth, S. Choopun, Low temperature ethanol response enhancement of ZnO nanostructures sensor decorated with gold nanoparticles exposed to UV illumination. Sensors and Actuators A: Physical 251, 188-197, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.10.022>

³¹ C.-L. Hsu, L.-F. Chang, T.-J. Hsueh, Light-activated humidity and gas sensing by ZnO nanowires grown on LED at room temperature, Sensors and Actuators B: Chemical, 249, 265-277, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.083>

2.1.2. Les capteurs optiques de gaz à base de fluorophores d'oxydes métalliques

L'objectif de notre travail était de démontrer la possibilité d'utiliser les oxydes métalliques dans les capteurs purement optiques, fonctionnant à température ambiante dans les endroits où les capteurs à base de mesures électriques ne pourront pas être utilisés pour détection fiable des espèces polluants diverses (selon les normes européennes). Nous avons opté pour les nanofils, vu le rapport surface/volume plus favorable par rapport aux NPs que nous avons testé dans les capteurs résistifs. Dans la littérature, il a été prédit théoriquement que l'excitation d'un capteur de gaz électronique à base d'un nanofils de WO_3 unique avec un laser UV à 300 nm doit augmenter sa sensibilité³². Il a été déjà démontré que les nanofils de ZnO répondaient aux vapeurs de 2,4-dinitrotoluène³³ et nous avons souhaité étendre les mesures sur les autres gaz ayant des effets néfastes sur la santé, car il existe un besoin croissant d'emploi de capteurs de gaz contaminants pour contrôler la qualité de l'atmosphère intérieure.

Les capteurs optiques de gaz existent déjà, mais le plus souvent leurs principes opérationnels sont basés surtout sur la mesure de l'absorption³⁴. L'absorption est assez spécifique dans l'IR, ce qui permet d'identifier de façon assez précise les différents gaz. Chaque gaz présente une vibration/rotation caractéristique (par exemple, 4.26 μm pour CO_2 , 3.3 μm et 7.7 μm pour CH_3 , en raison des modes d'étirement et de flexion C-H, respectivement), qui sera alors présente dans les spectres d'absorption avec des bandes étroites sans chevauchement et il sera donc souvent possible de l'identifier dans un mélange.

Des exemples typiques sont les capteurs NDIR (non-dispersive IR) de CO_2 , CH_4 ou des hydrocarbures. L'émergence des systèmes micro-électromécaniques (MEMS) a permis d'utiliser les capteurs NDIR pour la détection de gaz comme SF_6 , NH_3 , fréons ou encore les vapeurs d'alcool¹⁷. Un autre type de capteur IR, basé sur la spectroscopie d'absorption laser à diode accordable (TDLAS), dans lequel la lumière d'un laser est transmise à travers un échantillon contenant le gaz cible et en réglant la longueur d'onde excitatrice sur l'une des raies d'absorption et on mesure l'absorption du gaz; la concentration du gaz peut être déterminée, conférant ainsi une haute spécificité. On peut détecter de cette façon la plupart des gaz avec des bandes d'absorption dans le proche infrarouge et idéalement CO , CO_2 , NO , HCl , HF et NH_3 , qui présentent des pics d'absorption étroits, distincts et forts qui peuvent être facilement mesurables.

La technique de lidar à absorption différentielle utilise un laser pour mesurer à distance en éclairant un gaz cible et en analysant la lumière réfléchi (rétrodiffusion). C'est une méthode laser qui permet de mesurer la concentration d'un gaz en un point éloigné de l'atmosphère et permet également de créer des cartes de concentration 2 et 3D. Elle utilise un laser pulsé de haute puissance, dont la position est contrôlée par un système de miroirs et de lentilles. Celui-ci fonctionne à deux longueurs d'onde, une fortement absorbée par le gaz d'intérêt (la longueur d'onde « on ») et une qui n'est pas absorbée (la longueur d'onde « off »). Sur le chemin de retour, le faisceau « on » rétrodiffusé sur de particules et aérosols dans l'atmosphère, voit son intensité atténuée, tandis que le signal « off » reste inchangé. La différence d'intensité entre les deux signaux correspond à la concentration de gaz.

³² B. W. Mwakikunga, T. Malwela, K. T. Hillie and G. Ndlovu, Towards an electronic nose based on nano-structured transition metal oxides activated by a tuneable UV light source, *Sensors* 2011, IEEE Sensors Proceedings, 1109-1112, 2011, <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2011.6127403>

³³ R. Aad, V. Simic, L. Le Cunff, L. Rocha, V. Sallet, C. Sartel, A. Lusson, C. Couteau, G. Lerondel, ZnO nanowires as effective luminescent sensing materials for nitroaromatic derivatives, *Nanoscale* 5 (19), 2013, <https://doi.org/10.1039/c3nr02416d>.

³⁴ R. Bogue, Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies, *Sensor Review* 35 (2), 133-140, 2015, <https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696>

Ceci inclut les gaz comme NO₂, N₂O, NO, CH₄, HCl, HF, H₂S, SO₂, O₃, CO₂, BTX, alcanes, alcènes, du pétrole et les vapeurs de gasoil.

Les méthodes basées sur les autres techniques que l'absorption sont celles de la fluorescence. La chimiluminescence est un processus par lequel un gaz réagit avec un autre composé et il émet de la lumière dont l'intensité correspond à la concentration de gaz cible. La chimiluminescence est principalement utilisée pour détecter de faibles concentrations de NO_x dans l'air ambiant. L'air contenant du NO réagit avec l'O₃ dans le capteur et est oxydé pour produire du NO₂ et de l'O₂, et comme les molécules de NO₂ excitées retournent à l'état fondamental, elles émettent de la lumière avec un pic d'intensité à environ 1200 nm. Pour mesurer les niveaux de concentration de NO₂, ce gaz est d'abord converti en NO puis détecté comme mentionné ci-dessus. La méthode de chimiluminescence permet également quantifier les oxydes totaux d'azote (NO plus NO₂) et les limites de détection atteignant le niveau de part per trillion (ppt, en français - partie par billion, 1 ppt = 1 ng/kg) sont possibles avec les capteurs les plus récents. Elle peut être également utilisée pour détecter de faibles concentrations de NH₃ et autres gaz contenant de l'azote et pour mesurer la concentration d'O₃.

L'absorption d'UV permet la détection d'O₃, qui absorbe à 254 nm, même à niveau sub-ppm. La fluorescence UV est une autre technique utilisée principalement pour détecter de faibles concentrations de SO₂. Lorsqu'il est irradié avec de la lumière UV, le SO₂ dans l'échantillon absorbe les longueurs d'onde comprises entre 190 et 230 nm, créant du SO₂ excité, émettant ensuite de la lumière UV aux plus grandes longueurs d'onde, entre 230 et 420 nm. L'intensité de cette fluorescence est proportionnelle à la concentration SO₂ au niveau de ppb (parties par milliard). En utilisant un pot catalytique qui transforme l'H₂S en SO₂, la technique peut également être utilisée pour détecter de faibles niveaux de H₂S.

La technique de cataluminescence (CTL) est une chimiluminescence spécifique, se produisant à la surface des catalyseurs solides lors de réactions d'oxydation catalytique hétérogènes. C'est encore une technique jeune par rapport à la chimiluminescence conventionnelle. La CTL est à la base des capteurs des gaz utilisant les oxydes des métaux permettant de détecter, entre autres, H₂S, éthanol, benzène, acétone, n-hexane, CO, formaldéhyde³⁵.

Un capteur de gaz fonctionnant sur la base d'une mesure de résonance plasmonique de surface (SPR) à température ambiante et à 633 nm, utilisant une couche mince de ZnO déposée sur des prismes revêtus d'au a été développé et a permis d'atteindre les niveaux de sensibilité d'ordre de ppm³⁶.

Les matériaux sélectionnés pour nos études étaient MgO, SnO₂, ZnO. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des nanofils de ZnO.

Le dépôt chimique en solution (ou dépôt en bain chimique, ang. chemical solution deposition ou chemical bath deposition, CBD)³⁷ est une technique développée par l'équipe du Dr. Vincent Consonni du groupe Nanomatériaux et Hétérostructures Avancées (NanoMAT) du Laboratoire

³⁵ S. Wang, Z. Yuan, Z. Zhiqin, L. Lijuan, L. Yanjun, C. Lu, Recent advances in cataluminescence-based optical sensing systems, *The Analyst* 142, 1415-1428, 2017, <https://doi.org/10.1039/C7AN00091J>

³⁶ A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 250, 679-685, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.064>

³⁷ M. R. D. Guire, L. P. Bauermann, H. Parikh, J. Bill, Chemical Bath Deposition. In: T. Schnelle, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (eds), *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, 2013, Springer, Vienna, https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8_14

des Matériaux et du Génie Physique Grenoble INP-Minatec^{38,39}. C'est une technique de dépôt des couches à partir de la solution aqueuse d'un précurseur, à une température modérée (d'habitude de moins de 100 °C) et à un faible coût. On mélange les sels métalliques avec des chalcogénures dans de l'eau pour former une solution contenant des ions métalliques et des ions des chalcogénures qui composeront la couche mince finale. Les paramètres du dépôt – la température, la concentration et le pH sont contrôlés de sorte que la solution aqueuse soit en sursaturation et que les ions présents en solution soient en capacité de précipiter, mais sans être capable de précipiter. C'est le substrat qui va se comporter comme un catalyseur de nucléation et c'est sur lui qu'une couche mince va se déposer. Les ions se déposent sur la surface du substrat exposée à la solution du précurseur, et les cristaux croissent à partir de ces ions. Les couches tampon de ZnO ont été déposées au préalable sur un substrat du silicium (100) par dip-coating. La solution de précurseur chimique était composée de 0,375 M d'acétate de zinc dihydraté ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de chez Emsure ACS) et monoéthanolamine 0,375 M (MEA) de JT Baker dissous dans de l'éthanol. Les échantillons ont été lentement plongés dans le précurseur chimique et ensuite délicatement sorties, sous atmosphère contrôlée (hygrométrie < 15 %). Ils ont ensuite été recuits sur une plaque chauffante chauffée à 300 °C pendant 10 min pour évaporer les résidus de solvants organiques et éventuellement à 500 °C pendant 1 h pour induire la cristallisation des couches tampons de ZnO. La croissance de nanofils de ZnO a été obtenue par le dépôt chimique en solution en mélangeant 0,03 M de zinc nitrate hexahydraté [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] de Sigma–Aldrich avec 0,03 M HMTA de Sigma–Aldrich dans déminéralisé de l'eau à une température donnée de 90 °C pendant 3 h. Avant d'être exposés aux vapeurs de toluène, les échantillons ont été recuits à 400 °C pendant 30 min sous flux continu d'azote pour éliminer les impuretés éventuellement présentes sur la surface des nanofils de ZnO. La haute qualité structurale des nanofils fabriqués par l'équipe de Dr Consonni, a été confirmée par la microscopie électronique à balayage (MEB) à effet de champ (ang. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)). Les images FESEM (figure 19) ont été enregistrées avec FEG-FEI Quanta 250 SEM.

³⁸ S. Guillemin, E. Appert, H. Roussel, B. Doisneau, R. Parize, T. Boudou, G. Bremond and V. Consonni, Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (37), 21694-21703, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06180>

³⁹ T. Cossuet, H. Roussel, J.-M. Chauveau, O. Chaix-Pluchery, J.-L. Thomassin, E. Appert and V. Consonni, Well-ordered ZnO nanowires with controllable inclination on semipolar ZnO surfaces by chemical bath deposition, *Nanotechnology* 29 (47), 475601, 2018, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aadf62>

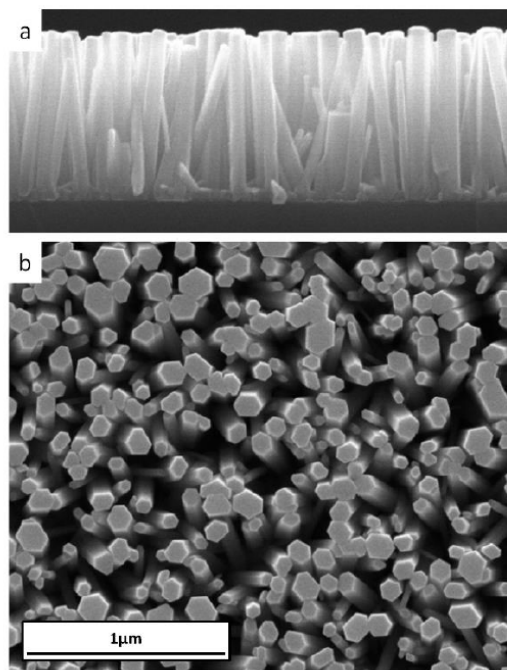


Figure 19. a) Images FESEM en coupe transversale et b) vue de dessus de réseaux de nanofils de ZnO⁴⁰.

Les nanofils étaient ensuite caractérisés structurellement (diffraction des rayons X, voir la Figure 20). Les mesures XRD ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 utilisant le rayonnement CuK α_1 dans la configuration Bragg-Brentano. Les mesures XRD $\theta-2\theta$ ont été réalisées entre 20° et 70° et ont permis d'observer six pics de diffraction de ZnO: (10-10), (0002), (10-11), (10-12), (11-20) et (10-13). Ces mesures ont permis de confirmer la bonne qualité cristalline des nanofils, ainsi que l'orientation préférentielle selon l'axe c (0002), ce qui est dû au fait que le plan (0002) a l'énergie de surface libre minimale, de sorte que l'axe c est le plan de croissance thermodynamiquement favorable pour ZnO.

La photoluminescence dans l'UV (PL) a été vérifiée à l'INL avant et après l'adsorption du gaz. Les caractérisations optiques à 266 nm ont été réalisées à température ambiante puisque nous avons prévu de développer des capteurs de gaz à température ambiante. L'échantillon a été placé dans un réacteur en quartz ayant le volume de 2 mL sous flux d'azote constant pour éviter toute contamination de surface pendant le transfert. Le toluène a été initialement préparé sous forme saturée de vapeurs (le liquide organique s'est volatilisé en gaz organique) puis il a été injecté dans la chambre, formant un environnement de simulation de l'air intérieur contenant ce polluant. A température ambiante, le toluène produit une pression de vapeur saturante de $2,9 \cdot 10^2$ Pa, correspondant à une concentration de vapeur d'équilibre d'environ 3800 ppm à l'intérieur de la cellule de quartz⁴⁰. Après, le spectre PL des nanofils de ZnO a été mesuré en présence de vapeur saturante de toluène à différents instants. Le laser UV n'éclairait pas les nanofils de ZnO en continu mais uniquement pendant la mesure du spectre PL (de l'ordre de quelques secondes), car on sait que l'UV peut altérer la surface des nanofils par désorption photostimulée de molécules d'oxygène adsorbées à leur surface⁴¹. Le signal PL était dispersé à l'aide d'un réseau de 600 traits/mm blazé à 500 nm, puis détecté par une caméra Si CCD

⁴⁰ A. Apostoluk, R. Parize, B. Vilquin, T.-H. Nguyen, V. Consonni, E. Appert, F. Gaillard and B. Masenelli, Room temperature optical response of zinc oxide nanowires synthesized by chemical bath deposition to toluene vapors, *Phys. Status Solidi A* 213 (5), 1115–1119, 2016, <https://doi.org/10.1002/pssa.201532748>

⁴¹ Y.-J. Kang, C.-R. Cho, S.-Y. Jeong, H.-S. Kim, and H.-S. Ahn, UV-Light Irradiation Effect on Room-Temperature-Processed ZnO/p-Si, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 115-119, 2007, <https://doi.org/10.3938/jkps.51.115>

refroidie à l'azote liquide. Tous les spectres étaient corrigés pour tenir compte de la réponse spectrale du système et la contribution du réacteur à quartz à l'émission observée a été soustraite de chaque spectre.

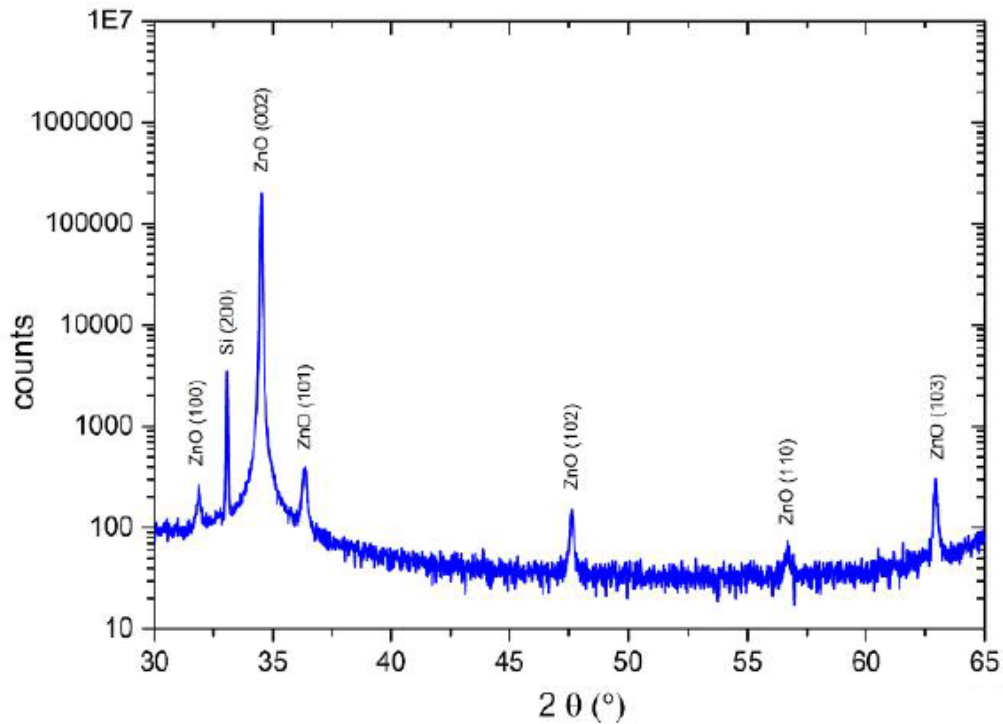


Figure 20. Analyse XRD de nanofils de ZnO déposés sur une couche tampon de ZnO sur un substrat de silicium (100)⁴⁰.

L'intensité de la PL des nanofils de ZnO mesurée à 668 nm en présence de vapeur saturante de toluène à différents instants indique que le gaz s'adsorbe sur la surface des nanofils (voir la Figure 21).

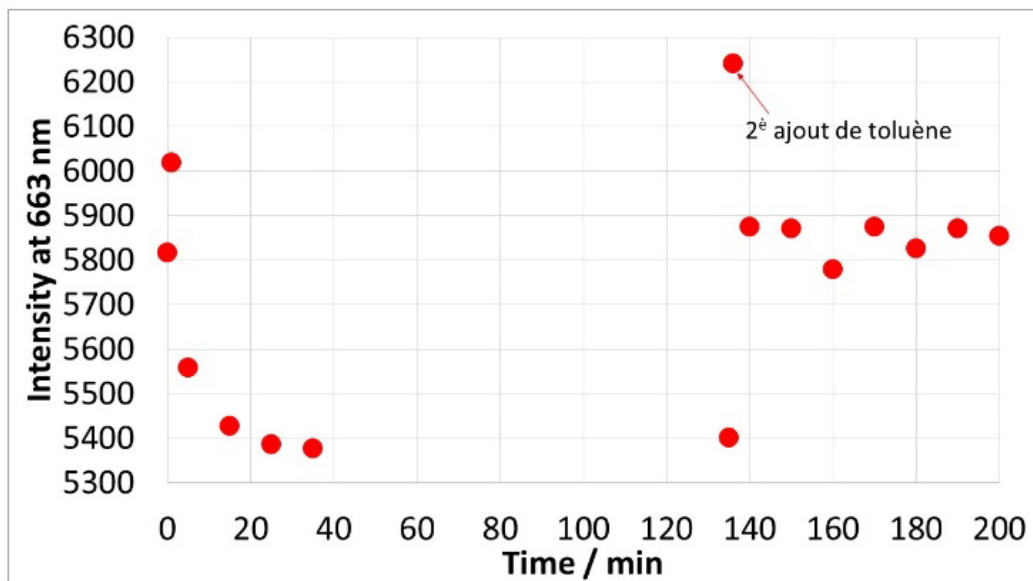


Figure 21. Evolution de l'intensité de la PL à 668 nm des nanofils de ZnO en exposant à la vapeur de toluène en mode statique, à température ambiante. L'échantillon est nettoyé sous N₂ entre deux ajouts.

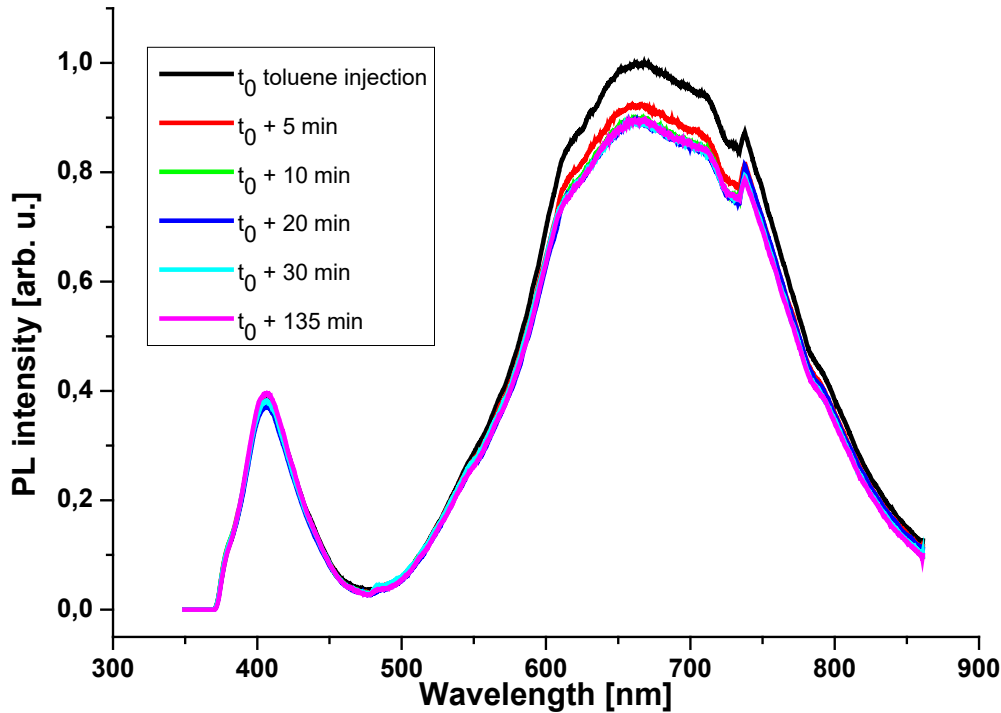


Figure 22. Evolution du spectre PL à température ambiante des réseaux de nanofils de ZnO en présence de vapeurs de toluène à différents instants suite à l'injection de toluène dans le réacteur à l'instant t_0 . La concentration de vapeur de toluène à l'équilibre est d'environ 3800 ppm à l'intérieur de la cellule de quartz.

Comme on peut le voir sur les spectres de photoluminescence en Figure 22, deux pics peuvent être observés: le premier avec un maximum à 405 nm et le second, une large bande, centrée dans le rouge, avec un maximum à 668 nm. Le premier pic est attribué à l'émission proche du bord de bande de ZnO⁴² (un épaulement situé vers 378 nm peut être remarqué du côté de la courte longueur d'onde de ce pic, correspondant à une émission excitonique de ZnO) superposé à un pic centré à 405 nm, qui est liée à l'émission du réacteur à quartz. Les spectres PL présentés en Figure 22 sont chacun divisés par l'intensité du pic à 405 nm, car le pic excitonique ne change pas d'intensité lorsque les nanofils de ZnO sont exposés au toluène⁴⁰. La luminescence visible vert-jaune-orange-rouge est liée à l'émission de niveau profond (DLE) et le petit pic à 737 nm est un artefact (changement de réseau de diffraction). L'origine de la bande verte et vert-jaune est encore un sujet de controverse et est attribuée à la transition de trous photoexcités et de lacunes d'oxygène ionisés individuellement, d'oxygène en position antisite, d'états de surface ou de complexes donneur-accepteur⁴³. La luminescence rouge dans les nanostructures de ZnO est parfois attribuée au désordre du réseau cristallin le long de l'axe c (c'est-à-dire dû au Zn_i)⁴⁴,

⁴² Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98, 041301, 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

⁴³ A. B. Djurišić, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. Fei Lui and C. Surya, Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures, Adv. Funct. Mat. 14, 856–864, 2004, <https://doi.org/10.1002/adfm.200305082>

⁴⁴ M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 481-485, 2003, <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.481>

aux lacunes de zinc ou aux interstitiels d'oxygène⁴⁵. La présence de tous ces défauts dans nos nanofils ne peut être exclue. De plus, Djurišić et al. ont observé que dans le cas des nanobâtonnets de ZnO, l'émission est décalée vers le bleu avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation, et l'émission orange-rouge ne peut être excitée qu'au niveau ou au-dessus du bord de la bande⁴⁶. Comme nos échantillons sont excités bien au-dessus du bord de la bande (à 266 nm), nous pourrions nous attendre à un décalage vers des longueurs d'onde plus courtes (vert) si une excitation de longueur d'onde plus longue était utilisée. Le fait que le PL change lors de l'adsorption du toluène est une preuve que les états de surface sont impliqués dans ce processus.

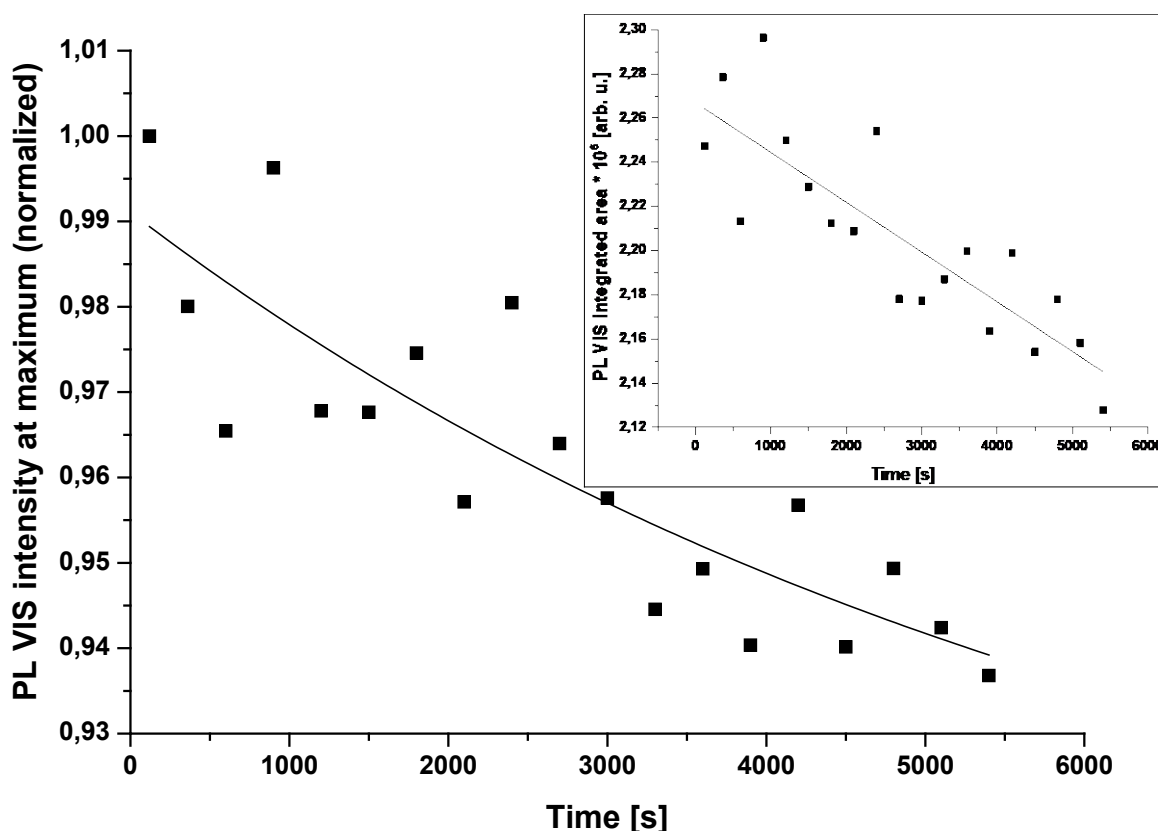


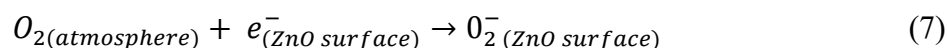
Figure 23. Évolution du spectre PL des nanofils de ZnO lors d'une exposition à la vapeur de toluène au maximum de l'intensité de la PL (@ 675 nm). La courbe est l'ajustement des données expérimentales à la décroissance exponentielle du premier ordre. L'encart mon montre l'évolution du pic d'intensité PL visible intégré des nanofils de ZnO lors de l'exposition à la vapeur de toluène en fonction du temps. La droite sert à guider l'œil⁴⁰.

Lorsque le semi-conducteur de type n comme ZnO est exposé à l'air, les molécules d'oxygène s'adsorbent à la surface de ZnO, piégeant les électrons de la surface de ZnO, selon la réaction⁴⁷:

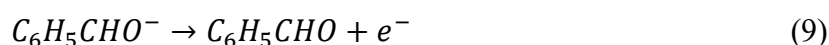
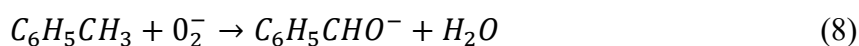
⁴⁵ A. B. Djurišić and Y. H. Leung, Optical Properties of ZnO Nanostructures, Small 2 (8-9), 944-961, 2006, <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>

⁴⁶ A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, and S. Gwo, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength Appl. Phys. Lett. 88, 103107, 2006, <https://doi.org/10.1063/1.2182096>

⁴⁷ G. K. Mani, J. B. B. Rayappan, Novel and facile synthesis of randomly interconnected ZnO nanoplatelets using spray pyrolysis and their room temperature sensing characteristics, Sensors and Actuators B: Chemical 198, 125-133, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.101>



L'oxygène est adsorbé sous forme moléculaire. Suite à l'adsorption d'oxygène, une couche de déplétion en électrons existe près de la surface de chaque nanofil. Lorsqu'un gaz réducteur, tel que le toluène, s'adsorbe à la surface du ZnO, il réagit en fait avec les ions oxygène adsorbés chimiquement, ce qui entraîne la libération d'électrons piégés dans l'oxygène vers le ZnO, comme le montrent les équations (8) et (9)⁴⁸:



Cependant, à température ambiante, ces réactions sont lentes, car les molécules de gaz n'ont pas assez d'énergie thermique pour réagir avec l'oxygène adsorbé à la surface.

La réduction de l'intensité de la PL des nanofils de ZnO observée peut être attribuée au fait que l'adsorption du gaz cible ($C_6H_5CH_3$) élimine l'oxygène chimisorbé, selon la réaction (7). Les électrons libérés dans les réactions (8) et (9) occupent les états d'énergie de surface responsables de la luminescence visible, et ainsi le nombre de porteurs de charge photoinduits (par exemple les excitons) qui peuvent se recombiner radiativement à ces niveaux diminue. En conséquence, le processus d'adsorption de toluène sur la surface de ZnO induit une diminution de la luminescence visible, comme on peut le voir dans la Figure 23.

Les travaux futurs porteront sur la fonctionnalisation de la surface des nanofils de ZnO par exemple avec des nanoparticules métalliques, afin de favoriser la chimisorption des molécules de toluène à température ambiante, afin que la diminution de la photoluminescence observée se produise sur une période de temps plus courte, notamment à l'échelle des secondes. Il a déjà été rapporté que dans le cas de la détection résistive, la décoration d'oxydes semi-conducteurs avec des nanoparticules de métaux nobles comme le platine (Pt), le palladium (Pd) et l'or (Au) améliore la sensibilité du capteur et le temps de récupération et permet de diminuer la température de fonctionnement optimale via le mécanisme de débordement⁴⁹. Le fait que les nanoparticules métalliques aident à la dissociation des molécules d'oxygène et augmentent la chimisorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde métallique, ce qui peut catalyser et accélérer l'oxydation du gaz cible même à température ambiante.

Une option permettant d'assurer une sélectivité vis-à-vis de gaz ciblés à l'entrée du capteur pourrait concerner l'application des tamis moléculaires, déposés à la surface des NPs. Ces types de couches-barrières sont capables de fixer les molécules de gaz en fonction de leur diamètre cinétique⁵⁰. Différentes études menées dans les dernières années ont montré qu'il est possible de détecter les gaz en utilisant les capteurs résistifs à base de nanostructures des oxydes des métaux combinés avec les réseaux métallo-organiques (ang. metal-organic frameworks, MOF). Ils possèdent des propriétés telles qu'une grande surface interne (surfaces supérieures à 1000

⁴⁸ W. Tang, J. Wang, Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: Charge transfer, *Sensors and Actuators B* 207, 66-73, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.018>

⁴⁹ S.-C. Wang and M. O. Shaikh, A Room Temperature H₂ Sensor Fabricated Using High Performance Pt-Loaded SnO₂ Nanoparticles, *Sensors* 15 (6), 14286-14297, 2015, <https://doi.org/10.3390/s150614286>

⁵⁰ G. Behnam and K. Wakimoto and C. Wu and A. Pournaghshband and T. Yamamoto and K. Sakurai, M. Higuchi, and B. K. Chang and S. Kitagawa, and E. Sivaniah, Rational Tuning of Zirconium Metal-Organic Framework Membranes for Hydrogen Purification, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 58, 2-9, 2019, <https://doi.org/10.1002/ange.201911359>

m²·l⁻¹), une taille des pores réglable et la composition chimique qu'on peut ajuster⁵¹. Il existe des MOFs à base des nanofils de ZnO⁵², nanobâtonnets^{53,54} ou encore de nanoparticules de ZnO⁵⁵. Ils sont appliqués dans les capteurs chemirésistifs, même à la température relativement basse⁵⁶ et certains MOF à base de ZnO sont luminescents⁵⁵. ZnO@MOF-5 a montré une bonne efficacité de détection de fluorescence vers la détection des ions Cu(II) en solution aqueuse⁵⁷. MOF-5 est également connu sous le nom de *isoreticular metalorganic framework-1* (IRMOF-1), Zn₄O(BDC)₃, où BDC²⁻ est 1,4-benzodicarboxylate, la formule exacte étant C₂₄H₁₂O₁₃Zn₄. Il possède un des rapports surface/volume les plus élevés parmi les MOFs (2 200 m²/cm³). De plus, c'était un de premiers MOFs étudiés pour le stockage de l'hydrogène gazeux⁵⁸. L'origine de la luminescence de nanoparticules de ZnO dans le visible provient des défauts présents dans leur structure, alors il est possible que leur association avec les MOF résulte en l'extinction de la luminescence qu'on souhaite observer. L'application de ce type de structures en milieu gazeux reste à explorer.

Les futures études concerneront aussi les matériaux à base de matériaux 2D, car ils ont déjà démontré une certaine efficacité dans les capteurs de gaz⁵⁹. Le matériau à base de nanofeuilles de ZnO-Bi₂O₃ a démontré une sensibilité envers l'acétone⁶⁰. Un de matériaux qui nous intéresse est graphene-like ZnO. Les feuilles de ZnO 2D pourront être appliquées dans les capteurs électriques ou optiques. ZnO a été déjà utilisé dans les détecteurs d'éthanol utilisant la lumière UV⁶¹, capteurs résistifs de composés organiques volatils (ang. Volatile Organic Compounds, VOCs) tels qu'acétone, alcool, xylène et toluène⁶², aussi assistés par la lumière UV (à 370

⁵¹ C. H. Hendon, A. J. Rieth, M. D. Korzyński and M. Dincă, Grand Challenges and Future Opportunities for Metal–Organic Frameworks, ACS Central Science 3 (6), 554-563 2017, <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00197>

⁵² M.-S. Yao, W.-X. Tang, G.-E. Wang, B. Nath, and G. Xu, MOF Thin Film-Coated Metal Oxide Nanowire Array: Significantly Improved Chemiresistor Sensor Performance, Adv. Mater. 28, 5229-5234, 2016, <https://doi.org/10.1002/adma.201506457>

⁵³ Y. Zhang, D. Lan, Y. Wang, H. Cao, H. Jiang, MOF-5 decorated hierarchical ZnO nanorod arrays and its photoluminescence, Low-dimensional Systems and Nanostructures, Physica E, 43 (6), 1219-1223, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.02.004>

⁵⁴ H. Tian, H. Fan, M. Li and L. Ma, Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor, ACS Sensors 1 (3), 243-250, 2016, <https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00236>

⁵⁵ X. Ren and Z. Xu and D. Liu and Y. Li and Z. Zhang, Z. Tang, Conductometric NO₂ gas sensors based on MOF-derived porous ZnO nanoparticles. Sensors and Actuators B: Chemical. 357, 131384, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131384>

⁵⁶ X. Chen, R. Behboodan, D. Bagnall, M. Taheri, N. Nasiri, Metal-Organic-Frameworks: Low Temperature Gas Sensing and Air Quality Monitoring, Chemosensors 9, 316 (33 p), 2021, <https://doi.org/10.3390/chemosensors9110316>

⁵⁷ H. Asadevi, P. P. N. C. Kumari, R. P. Amma, Shahana A. Khadar, S. C. Sasi and R. Raghunandan, ZnO@MOF-5 as a Fluorescence “Turn-Off” Sensor for Ultrasensitive Detection as well as Probing of Copper(II) Ions, ACS Omega 7 (15), 13031-13041, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00416>

⁵⁸ N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, Science 300 (5622), 1127-1129, 2003, <https://doi.org/10.1126/science.108344>

⁵⁹ B. Wang, Y. Gu, L. Chen, L. Ji, H. Zhu and Q. Sun, Gas sensing devices based on two-dimensional materials: a review, Nanotechnology 33, 252001 (19 pp), 2022, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5df5>

⁶⁰ W. Liu, Y. Zheng, Z. Wang, Z. Wang, J. Yang, M. Chen, M. Qi, S. Ur, P. P. Shum, L. Zhu, L. Wei, Ultrasensitive Exhaled Breath Sensors Based on Anti-Resonant Hollow Core Fiber with In Situ Grown ZnO-Bi₂O₃ Nanosheets, Adv. Mater. Interfaces 8, 2001978 (9 pp), 2021, <https://doi.org/10.1002/admi.202001978>

⁶¹ S.-P. Chang, Room-Temperature ZnO Nanoparticle Ethanol Gas Sensors under UV Illumination, Advançaz ed Materials Research 486, 39-43, 2012, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.486.39>

⁶² B. L. Zhu, D. Zeng, J. Wu, W. Song, C. Xie, Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 14, 521-526, 2003, <https://doi.org/10.1023/A:1023989304943>

nm)⁶³. Une étude a déjà démontré l'application dans les détecteurs des marqueurs de VOCs caractéristiques de cancer de poumons (acétone, diéthyle de cétone et isopropanol)⁶⁴. Les couches de ZnO 2D autoportantes, fabriquées à grande échelle par méthodes de synthèse chimique bon marchées pourront être aussi utilisées pour la dégradation photocatalytique des gaz polluants d'air⁶⁵, comme CO₂. Les avancées dans la recherche sur les capteurs de gaz (résistifs ou optiques) offrent des opportunités prometteuses pour améliorer le contrôle des réactions et la surveillance des émissions de gaz critiques, ouvrant ainsi la voie à des améliorations significatives dans le développement et amélioration du fonctionnement et l'efficacité des piles à combustible.

⁶³ Z. Zheng, J. Yao, B. Wang and G. W. Yang, Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices, *Scientific Reports* 5, 11070 (8 pp), 2015, <https://doi.org/10.1038/srep11070>

⁶⁴ M. Salimi, S. Mohammad R. M. Hosseini, Smartphone-based detection of lung cancer-related volatile organic compounds (VOCs) using rapid synthesized ZnO nanosheet, *Sensors and Actuators B: Chemical* 344, 130127 (10 pp), 2021, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130127>

⁶⁵ M. Gholami, H. R. Nassehinia, A. Jonidi-Jafari, S. Nasser, A. Esrafil, Comparison of Benzene & Toluene removal from synthetic polluted air with use of Nano photocatalytic TiO₂/ZnO process, *J. Environ. Health Sci. Eng.* 12 (1), 45 (8 pp), 2014, <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-45>

2.2. Oxydes métalliques comme catalyseur dans les piles à combustible

Elles sont considérées comme une solution alternative propre et efficace au moteur à combustion thermique, quant à lui, beaucoup plus polluant.

Le principe du fonctionnement d'une pile à combustible est à l'opposé de l'électrolyse. L'oxydation ayant lieu au sein de ce type de pile et la rencontre des gaz produisent de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Le fonctionnement d'une pile à combustible nécessite, comme son nom indique, une alimentation en combustible réducteur qui s'oxyde sur une électrode. Celui le plus souvent utilisé est l'hydrogène, mais son application nécessite une quantité importante de platine (jouant le rôle du catalyseur). La réaction d'oxydation est couplée à la réduction d'un oxydant (O_2) sur l'autre électrode. Le principal désavantage de ce type de pile est le coût du catalyseur et des membranes échangeuses d'ion.

Les piles à combustible génèrent une tension d'environ 0,7 à 0,8 V, selon la charge (densité de courant) et les réactions ayant lieu au sein de piles sont exothermiques. Leurs températures de fonctionnement varient de 60 à plus de 1000 °C, selon les modèles. Elles ne dégagent aucune émission (hormis de l'eau) et un excès d' O_2 . Parmi plusieurs types de piles à combustible, les plus connues sont: pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile à oxyde solide, pile à méthanol directe, pile à éthanol directe, etc. Tableau 3 présente ces différents types de piles à combustible (tableau non exhaustif).

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons comprennent: deux plaques bipolaires: une pour la distribution d'hydrogène, une autre pour la distribution d' O_2 et l'évacuation d' H_2O ; deux électrodes: une anode et une cathode pour le transport du courant (électrons) ; une membrane échangeuse de protons qui agit comme un électrolyte et qui bloque le passage des électrons et laisse passer seulement les ions H^+ ; le catalyseur (platine, etc.) augmente la vitesse des réactions entre les gaz. Le dihydrogène pénètre par la plaque bipolaire gauche sur la figure 24. A l'anode, il se dissocie en ions (H^+) et en électrons (e^-) selon l'équation $2H_2 \Rightarrow 4H^+ + 4e^-$. Les ions traversent la membrane, mais les électrons, bloqués, sont obligés d'emprunter un circuit extérieur, ce qui va créer un courant électrique. Sur la cathode, les ions hydrogène, électron et O_2 (purs ou issus de l'air) se rencontrent pour former de l'eau, selon la réaction: $4H^+ + 4e^- + O_2 \Rightarrow 2H_2O$. L'eau et l'oxygène traversent la plaque bipolaire droite. Cette réaction est exothermique et cette chaleur est récupérable.

DMFC (Direct Methanol Fuel Cell): les piles à combustible à méthanol directes sont considérées comme une source d'énergie très prometteuse et attractive du point de vue d'aspects environnementaux, un stockage commode de combustible, un remplissage facile et une densité énergétique élevée. Elles sont alimentées par du méthanol comme combustible. Celui-ci est injecté sur leur anode grâce à de l'eau. Son oxydation suite à la catalyse génère des ions H^+ , ainsi que du gaz carbonique. Cependant, le méthanol pose un problème de toxicité. L'éthanol peut être une solution et un carburant sérieusement envisageable, surtout que sa densité énergétique est plus grande que celle de méthanol (8.0 kWh/kg versus 6.1 kWh/kg)⁶⁶. De ce fait, l'application directe de l'éthanol pour alimenter les piles à combustible est de plus en plus envisagée, car ce combustible est liquide, donc très facile à stocker, possède une grande densité d'énergie, est non-toxique et peut être produit à partir de matière première végétale, aussi appelée biomasse (on parle alors de bioéthanol). Cependant, la densité de puissance et la durée de vie obtenue à partir de piles à combustible à l'éthanol sont aujourd'hui encore

⁶⁶ S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, S. Basu, Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review, Applied Energy 145, 80, 2015; <https://10.1016/j.apenergy.2015.02.002>

nettement inférieures à ce qui est requis pour commercialisation de cette technologie. Ceci est dû à la cinétique de la réaction nécessitant 12 électrons ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$) par chaque molécule d'éthanol pour son oxydation électrochimique et dissociation de la liaison C-C (voir la Figure 24). Pour comparer, l'oxydation électrochimique de l'hydrogène nécessite seulement 2 électrons et celle du méthanol 6 électrons. Ainsi des efforts importants sont consacrés pour développer un catalyseur d'anode approprié qui peut faciliter l'oxydation de l'éthanol et un catalyseur de cathode qui a une haute tolérance à l'éthanol et à ses dérivés. Donc le développement industriel de ce type de piles est conditionné par la mise en œuvre d'électrocatalyseurs performants. Dans ce contexte, les travaux de recherche que nous avons effectués avaient pour but de mieux comprendre les catalyseurs à base de palladium pour l'électro-oxydation de l'éthanol.

Jusqu'à aujourd'hui, le platine a été considéré comme un des meilleurs catalyseurs pour ce type de piles, mais c'est un matériau qui reste cher. Vu les prévisions d'une augmentation de la demande de ce matériau au niveau mondial⁶⁷ (voir la Figure 25), il est nécessaire de trouver des alternatives. Des efforts considérables ont été menés pour trouver les matériaux catalyseurs bon marché et ayant des performances acceptables, surtout dans les milieux non-acides. De ce point de vue, les catalyseurs à base de Pd présentent un pouvoir catalytique plus élevé et une meilleure stabilité pour l'électro-oxydation de l'éthanol dans le milieu alcalin^{68,69,70}. Afin d'améliorer l'efficacité et les performances générales du catalyseur, ainsi qu'assurer sa stabilité à long terme, il est préférable de disposer le matériau catalyseur sur un support.

⁶⁷ T. Watari, K. Nansai, K. Nakajima, Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements, *Resources, Conservation and Recycling* 155, 104669 (17 p), 2020 and references therein; <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104669>

⁶⁸ A.-L. Wang, H. Xu, J.-X. Feng, L.-X. Ding, Y.-X. Tong and G.-R. Li, Design of Pd/PANI/Pd Sandwich-Structured Nanotube Array Catalysts with Special Shape Effects and Synergistic Effects for Ethanol Electrooxidation, *Journal of the American Chemical Society* 135 (29), 10703, 2013, <https://doi.org/10.1021/ja403101r>

⁶⁹ T. Liu, Z. Guo, W. Li, Z. Pang and Q. Tong, Oxidation of ethanol on carbon-supported oxide-rich Pd-W bimetallic nanoparticles in alkaline media, *Russ. J. Phys. Chem.* 91, 1994-2001, 2017, <https://doi.org/10.1134/S0036024417100363>

⁷⁰ E. Antolini, Palladium in fuelcell catalysis, *Energy Environ. Sci.* 2, 915-931, 2009, <https://doi.org/10.1039/B820837A>

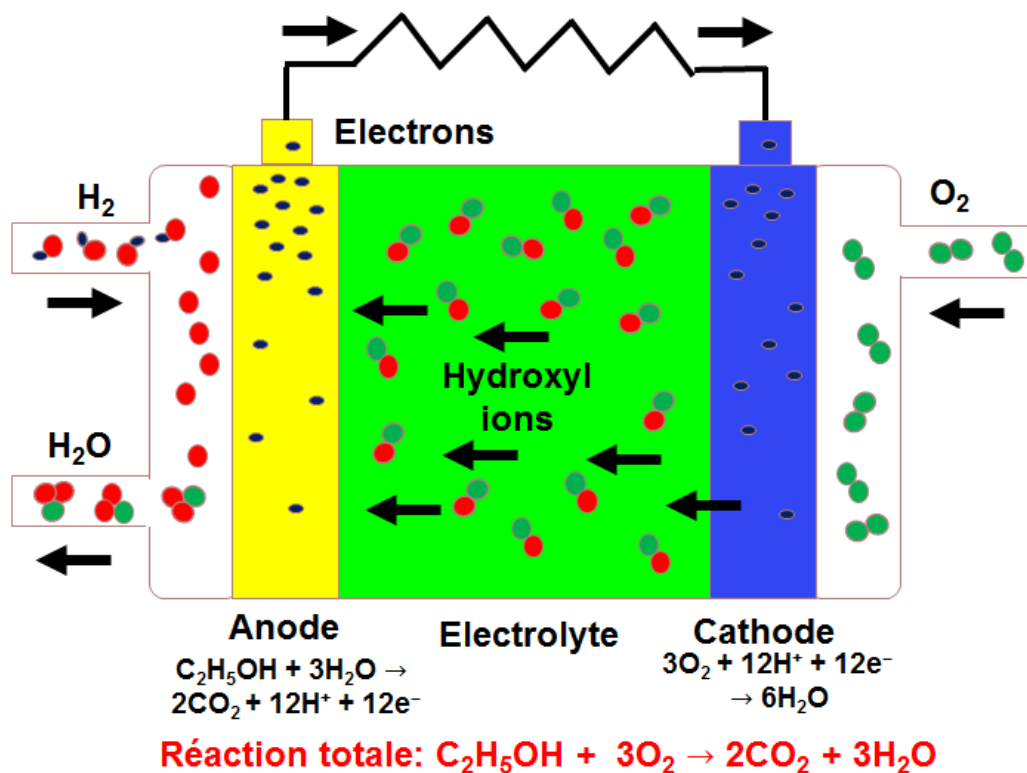


Figure 24. Schéma opérationnel de DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell): ces piles sont alimentées par de l'éthanol. Celui-ci est injecté sur leur anode grâce à de l'eau. Son oxydation suite à la catalyse génère des ions H^+ , ainsi que du gaz carbonique.

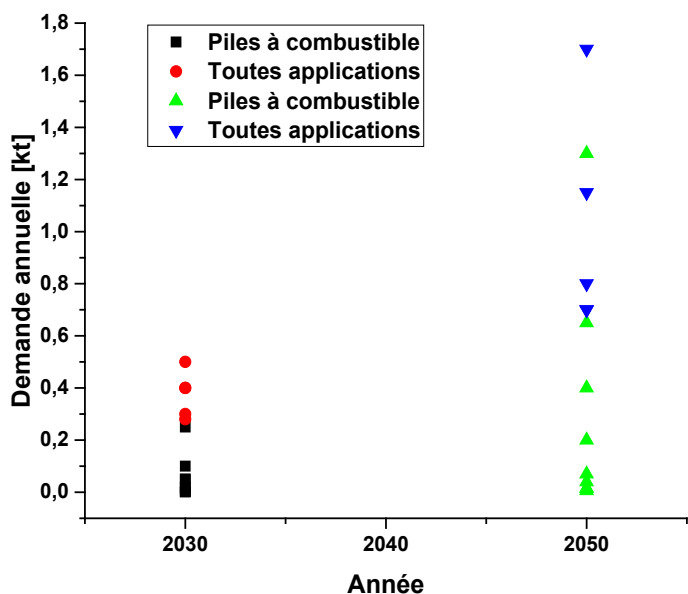


Figure 25. Prévisions de demande annuelle de platine pour les applications dans les piles à combustible et tout autre type d'applications. Les prévisions proviennent de différents références bibliographiques⁶⁷.

Tableau 3. Différents types de piles à combustible (tableau non exhaustif) ^{71,72}.

Type de cellule	Électrolyte	Ions mis en œuvre	Gaz/liquide à l'anode	Gaz à la cathode	Puissance	Température d'opération [°C]	Rendement	Domaine d'applications
AFC - Alcaline	KOH	OH ⁻	H ₂	O ₂	jusqu'à 200 kW	60-70	60 – 70 %	Transport, générateurs de secours, groupes électrogènes
PEMFC – à membrane d'échange de protons	Acide perfluoro-sulfonique (C _n F _(2n+1) SO ₃ H)	H ⁺	H ₂	O ₂	jusqu'à 100 kW	< 120 °C	60 %	Transport, applications portables et stationnaires
SOFC – à oxyde solide	Zircone (ZrO) stabilisé à l'oxyde d'yttrium Y ₂ O ₃ (YSZ)	O ²⁻	H ₂ , CH ₄ , gaz naturel, biogaz	O ₂	jusqu'à 100 MW	500 - 1000	60 % ^c	Centrale électrique
DMFC – à méthanol direct	Membrane polymère	H ⁺	CH ₄	O ₂	mW à 100 kW	90 à 120	20 - 30 %	Transport
DEFC – à éthanol direct		H ⁺	C ₂ H ₆	O ₂		90 à 120		

Le biogaz est le gaz combustible, produit par la fermentation de différents matières organiques, composé essentiellement de CH₄ et de CO₂.

Le gaz naturel (ou gaz fossile) est un mélange d'hydrocarbures constitué principalement de CH₄ et contenant généralement une certaine quantité d'autres alcanes supérieurs, et parfois un faible pourcentage de CO₂, d'N₂, de H₂S ou d'hélium.

Le gaz de houille est un gaz produit lors de la transformation de la houille en coke et par gazéification du charbon. Il est composé de H₂ (50 %, 8.4 %, en volume et en poids, respectivement), CH₄ (32 %, 41.6 %), CO (8 %, 18.8 %), C₂H₄ et autres hydrocarbures (4 % et 9.4 %, respectivement), N₂ (3 %, 7.1 %), CO₂ (2 %, 7.4 %), C₆H₆ et autres aromatiques (1 %, 7,3 %) ⁷³. Ces valeurs peuvent cependant varier selon les sources.

Avec l'avènement des matériaux à base de carbone ou graphène, de nouvelles possibilités de supports catalytiques ayant haute conductivité électrique, haute surface spécifique et faible coût

⁷¹ <https://www.gencellenergy.com/news/comparing-fuel-cell-technologies/>

⁷² https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_%C3%A0_combustible

⁷³ https://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_de_houille#cite_note-univers-15

de fabrication sont apparues^{74,75}. Un certain nombre de différents supports de catalyseurs a été étudié: nanoparticules de carbone⁷⁶, nanotubes de carbone⁷⁷, microsphères de carbone⁷⁸, ou encore nanofeuilles de graphène⁷⁹. Nous avons travaillé sur les catalyseurs à base de Pd déposés sur des supports en graphène⁸⁰. Ces travaux ont été effectués dans le cadre de la thèse de M. A. A. Daryakenari de Tokyo University (groupe du Prof. J.-J. Delaunay). Les matériaux conducteurs à base de graphène sont généralement utilisés comme supports pour les nanoparticules métalliques afin de faciliter le transfert des électrons vers la surface de l'électrode. Le Pd a été déposé par pulvérisation sur les nanofeuilles de graphène (NGr) et l'agrégation de ces dernières a été contrôlée par la concentration du nitrate hexahydraté du magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MNH) utilisé pendant le dépôt par la méthode d'électrophorèse (ang. electrophoretic deposition, EPD)⁸¹. Dans ce processus, dans un premier temps, les particules chargées en suspension se déplacent vers une électrode de charge opposée sous l'influence d'un champ électrique appliqué et dans la deuxième étape, les particules colloïdales chargées se déposent à la surface de l'électrode, comme on peut voir sur la Figure 26. Dans notre cas, une plaque d'ITO a été appliquée comme cathode (pôle négatif) et une plaque de cuivre ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) a été utilisée comme anode (pôle positif).

⁷⁴ F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, 2D materials. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, *Science* 347 (6217), 1246501 (11 p), 2015, <https://doi.org/10.1126/science.1246501>

⁷⁵ C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angew Chem Int Ed Engl.* 48 (42), 7752-7777, 2009, <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>

⁷⁶ X. Xue, J. Ge, T. Tian, C. Liu, W. Xing, T. Lu, Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt-Sn-P/C catalysts prepared by chemical deposition process, *Journal of Power Sources* 172 (2), 560-569, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.091>

⁷⁷ J. Goel, S. Basu, Pt-Re-Sn as Metal Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in Direct Ethanol Fuel Cell, *Energy Procedia* 28, 66-77, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.08.041>

⁷⁸ C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 9 (5), 997-1001, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.12.003>

⁷⁹ M. Yaldagard, M. Shahbaz, W. H. Kim and S. S. Kim, Ethanol Electro-Oxidation on Catalysts with S-ZrO₂-Decorated Graphene as Support in Fuel Cell Applications, *Nanomaterials* 12 (19), 3327 (12 p), 2022, <https://doi.org/10.3390/nano12193327>

⁸⁰ H. Su, Y. H. Hu, Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications, *Energy Sci Eng.* 9, 958-983, 2021; <https://doi.org/10.1002/ese3.833>

⁸¹ A. A. Daryakenari, D. Hosseini, T. Saito, A. Apostoluk, C. R. Müller and J.-J. Delaunay, Ethanol electro-oxidation on nanoworm-shaped Pd particles supported by nanographitic layers fabricated by electrophoretic deposition, *RSC Adv.* 5, 52578-52587, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA06218G>

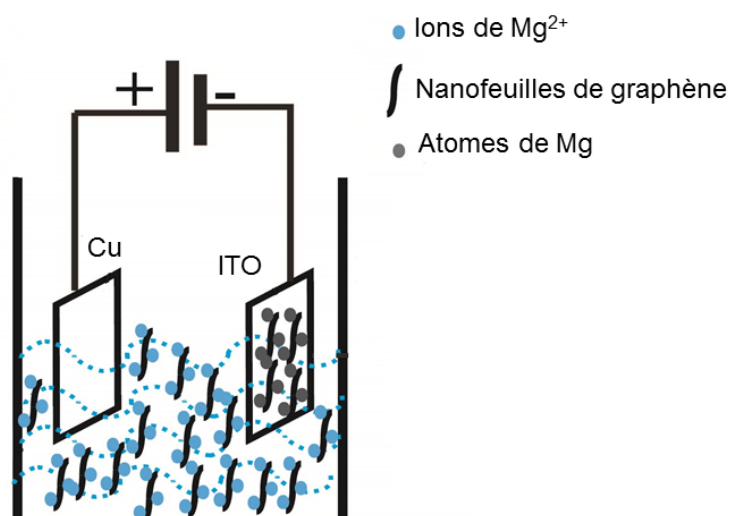


Figure 26. Schéma du processus d' dépôt par l'électrophorèse utilisée pour la fabrication des nanofeuilles de graphène revêtus des atomes de magnésium. La solution qui entoure les électrodes contient des nanofeuilles de graphène (0.25 mg/mL) et $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (MNH, à différentes concentrations, (0.25, 0.5, 1 et 2 mg/mL) dans alcool isopropylique.

Les nanofeuilles de graphène chargées positivement se déplacent vers la cathode sous l'influence de la tension appliquée. À la cathode, des nanofeuilles de graphène attachées au Mg^{2+} ont été déposés sur les films d'ITO et ont été convertis en nanofeuilles de graphène attachées aux atomes Mg à cause de la réduction des ions Mg^{2+} en Mg. Après l'EPD, les nanofeuilles de graphène déposées ont été recuits à 300 °C pendant 1 h sous atmosphère ambiante pour évaporer la solution piégée dans leur structure. Ensuite, le Mg déposé à leur surface a été converti en oxyde de magnésium (MgO) et le palladium a été déposé par pulvérisation en forme de structures de « nano-ver de terre » sous le plasma d'argon.

Les études de l'activité catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthanol ont été effectuées dans la solution de 0.5 M NaOH et de 1.0 M d'éthanol en effectuant une mesure de voltamétrie cyclique à la vitesse de 50 mVs⁻¹. Deux pics distincts, un à environ - 0,1 V (pic de courant numéro 1, V_{f1}) et l'autre à 0,3 V (pic de courant numéro 2, V_{f2}) peuvent être observés, qui sont attribués à l'électro-oxydation de l'éthanol. Dans la littérature^{82,83}, V_{f1} est dû à l'adsorption d'éthanol à la surface du palladium et à sa conversion en molécules telles que CH_3CO lors de l'électro-oxydation de l'éthanol.

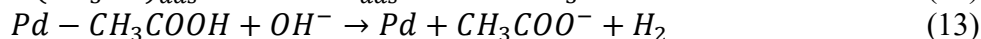
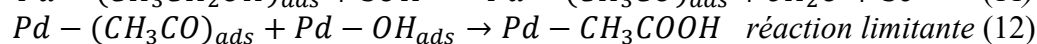
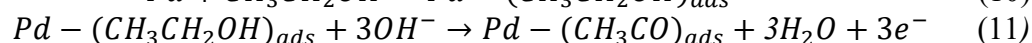
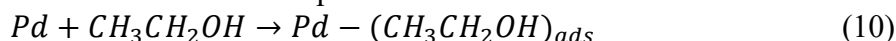
La couche de qui avait les meilleures performances au regard d'activité catalytique et stabilité pour l'électrooxydation de l'éthanol était Pd/1MgO-NGr/ITO (par rapport à Pd/0,25MgO-NGr/ITO, Pd/0,5MgO-NGr/ITO et Pd/2MgO-NGr/ITO, où le chiffre devant MgO indique la concentration de MNH utilisée dans la solution pendant la fabrication des couches).

L'étape limitant la vitesse est la réaction des espèces adsorbées contenant de l'oxygène ($Pd-OH_{ads}$) avec les molécules d'éthoxy adsorbées ($Pd-(CH_3CO_{ads})$). Ensuite, l'élimination de

⁸² S. Cherevko, N. Kulyk, C.-H. Chung, Pulse-reverse electrodeposition for mesoporous metal films: combination of hydrogen evolution assisted deposition and electrochemical dealloying, *Nanoscale*, 4(2), 568–575, 2012, <https://doi.org/10.1039/c1nr11503k>

⁸³ W. Hong, Y. Liu, J. Wang, E. Wang, Ultrasound assisted synthesis of carbon supported Pd nanoparticles toward ethanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications* 31, 59-62, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.03.006>

l'éthoxy absorbé de la surface du Pd et la libération de l'acétate en tant que produit principal constituent l'étape finale de l'électro-oxydation de l'éthanol (réaction (13)). La séquence d'électro-oxydation de l'éthanol en milieu alcalin peut être décrite comme suit^{84,85}:



Dans le cas de l'échantillon Pd/1MgO-NGr/ITO on obtient une valeur maximale de V_{fi} de 3.7 mA*cm⁻².

L'amélioration de performances observée dans le cas de Pd/1MgO-NGr/ITO était attribuée à la densité d'empilement élevée et à la bonne adhérence entre l'ITO et les flocons de graphène, comme on peut voir sur la Figure 27. Au contraire, une faible densité d'empilement des flocons de NGr et une mauvaise adhérence entre l'ITO et les flocons de graphène pour Pd/2MgO-NGr/ITO accompagnée de la floculation des flocons de graphène observée pendant le processus d'EPD sont les raisons de la perte notable de performances du comportement catalytique de cet échantillon, comme on peut observer sur la Figure 28. On remarque sur la Figure 28 la meilleure stabilité et la valeur de courant la plus élevée obtenue pour l'échantillon Pd/1MgO-NGr/ITO.

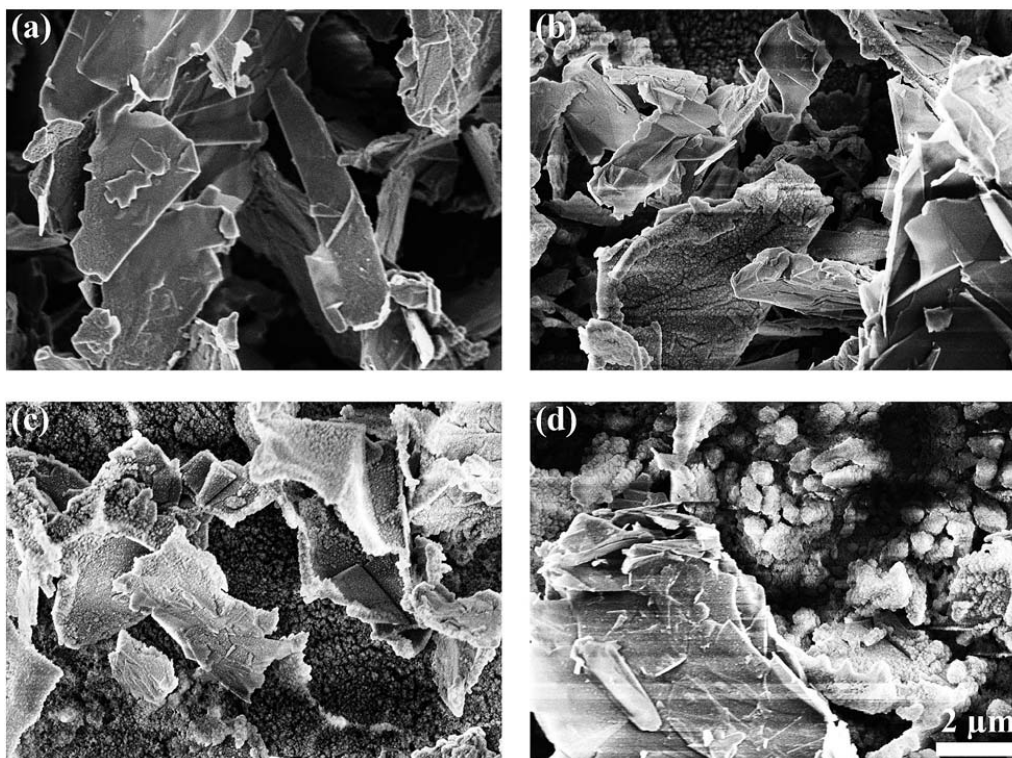


Figure 27. Images SEM (vue de dessus) des couches de nanoflocons de graphène sur l'ITO, obtenues avec différentes concentrations du nitrate hexahydraté du magnésium ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) de (a) 0,25 mg mL (b) 0,5 mg mL (c) 1 mg mL et (d) 2 mg mL⁸¹.

⁸⁴ Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu, L. D. Zhu, Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media, *Electrochimica Acta* 54 (8), 2203-2208, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.034>

⁸⁵ F. Ksar, G. Surendran, L. Ramos, B. Keita, L. Nadjo, E. Prouzet, P. Beaunier, A. Hagege, F. Audonnet and H. Remita, Palladium Nanowires Synthesized in Hexagonal Mesophases: Application in Ethanol Electrooxidation, *Chem. Mater.* 21 (8), 1612-1617, 2009, <https://doi.org/10.1021/cm803492j>

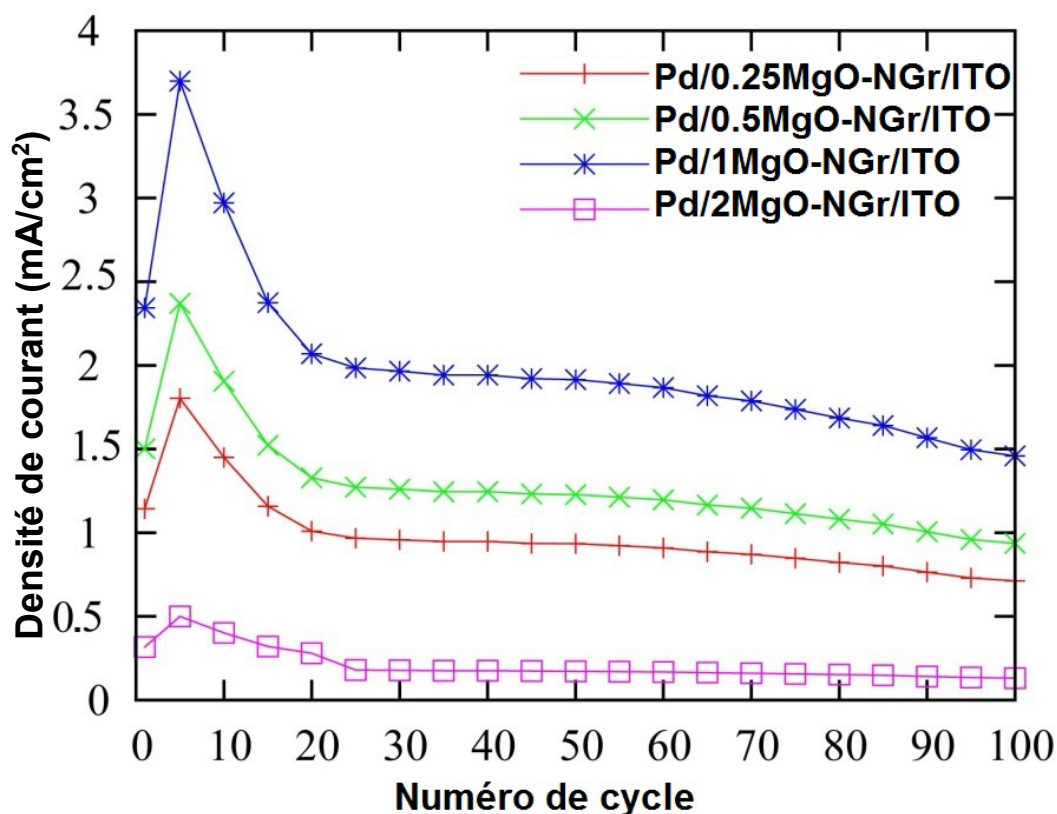


Figure 28. Le changement des densités de courant de Pd/0,25MgO-NGr/ITO, Pd/0,5MgO-NGr/ITO, Pd/1MgO-NGr/ITO et Pd/2MgO-NGr/ITO avec l'augmentation du nombre de cycles⁸¹.

Nous avons poursuivi dans la direction de recherche des catalyseurs à bas coût. Les catalyseurs et catalyseurs à base de Pd (et à base de Pt) utilisés dans leurs anodes restent des catalyseurs en métaux nobles, donc chers. L'idée était d'utiliser les métaux plus « communs », comme Co proposé dans la littérature⁸⁶ ou NiO⁸⁷. L'oxyde de nickel est un catalyseur peu coûteux et efficace pour l'oxydation des alcools dans les piles à combustible à alcool directes, y compris à méthanol et à l'éthanol. À la période de nos recherches et à notre connaissance, la meilleure (c'est-à-dire la plus basse) tension mesurée pour les catalyseurs à métaux non-nobles était d'environ de 0.3 V (vs Ag/AgCl) (elle montait même à 0.6 V pour certains^{87,88}).

De façon générale, la méthode conventionnelles utilisée pour fabriquer de catalyseurs à base de support en graphène est la synthèse directe de nanoparticules de métal et des supports de graphène (ou ses dérivés) *séparément* et *ensuite* l'assemblage de deux en un matériau composite⁸⁹. Nous avons utilisé de nouveau le processus de dépôt par électrophorèse qui nous a permis de déposer le support du catalyseur (les nanofeuilles de graphène) et le catalyseur lui-

⁸⁶ R. Bashya, P. Zelenay, A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells, Nature 443, 63-66, 2006, <https://doi.org/10.1038/nature05118>

⁸⁷ C. D. Gu, M. L. Huang, X. Ge, H. Zheng, X. L. Wang, J. P. Tu, NiO Electrode for methanol electro-oxidation: mesoporous vs. nanoparticulate, Int. J. Hydrogen Energy 39, 10892-10901, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.028>

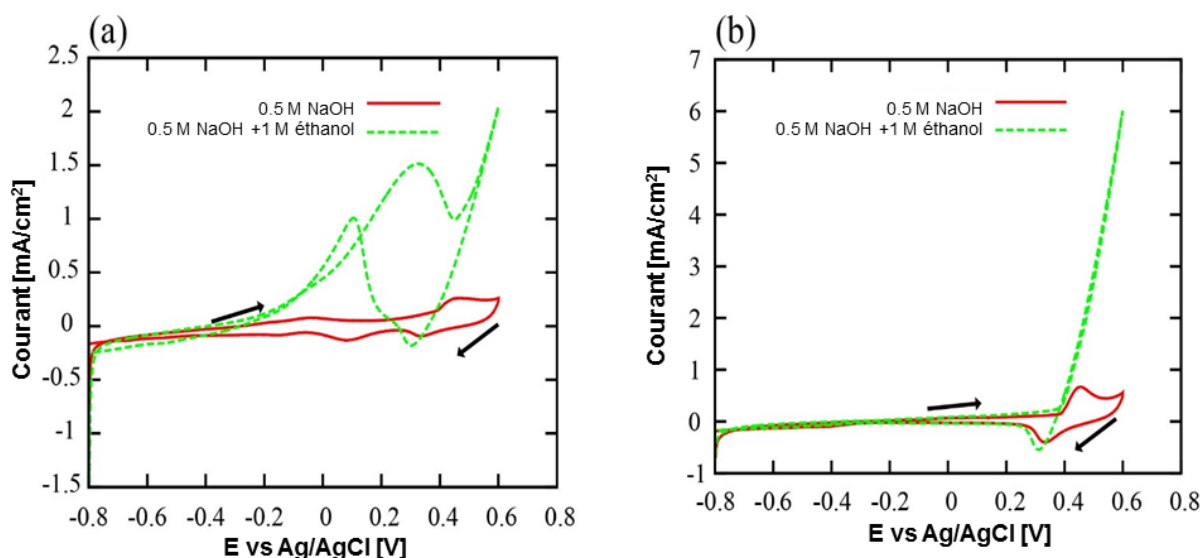
⁸⁸ A. K. Das, R. K. Layek, N. H. Kim, D. Jung and J. H. Lee, Nanoscale 6, 10657-10665, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4NR02370F>

⁸⁹ X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, Synthesis of "Clean" and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide, J. Am. Chem. Soc. 133 (11), 3693-3695, 2011, <https://doi.org/10.1021/ja110313d>

même *en même temps*⁹⁰. Cependant, dans le cas d'électrophorèse effectuée sous courant continu, les nanoparticules de NiO déposées dans les couches du catalyseur ont été agglomérées⁹⁰. C'est pour cette raison que la méthode d'électrophorèse pulsée a été utilisée ensuite pour permettre déposer les nanoparticules de NiO plus homogènes en taille⁹¹.

10 mg de nitrate de magnésium hexahydraté (MNH) ont été ajoutés dans la solution pour contrôler la charge de surface des nanofeuilles de graphène et ont été utilisés pour lier les nanofeuilles entre elles. En plus des ions Mg^{2+} , des nanoparticules de NiO y étaient également attachées. Dans la suspension, des nanofeuilles de graphène chargées positivement avec des nanoparticules de NiO attachées migrent vers la cathode (pôle négatif) sous un champ électrique de 50,0 V/cm. La distance entre les deux électrodes était de 2,0 cm.

L'efficacité des couches de ce nouveau catalyseur dans l'électro-oxydation de l'éthanol a été évaluée en effectuant une voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0,5 M de NaOH avec 1,0 M d'éthanol avec la vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹. Une tension de seuil remarquablement faible à environ -0.2 V (vs. Ag/AgCl) accompagnée d'un pic de courant à environ 0.3 V (vs. Ag/AgCl) pour l'électro-oxydation de l'éthanol est obtenue, comme on peut voir en Figure 29.



2

Figure 29. Courbes de voltamétrie cyclique de (a) NGr-NiO/ITO et (b) NGr-NiO/ITO-Anneal dans NaOH 0,5 M (courbe verte) en présence et en l'absence de 1M d'éthanol (courbe rouge)⁹⁰.

La raison de cette faible tension a été étudiée en appliquant un recuit à 400 °C à la couche de catalyseur. Le traitement thermique de la couche de catalyseur a conduit à une diminution de la quantité de liaisons C-O sur des nanofeuilles de graphène. À la suite du traitement thermique, les liaisons tétraédriques sp^3 (sites σ) dans les atomes de carbone des nanofeuilles de graphène peuvent se transformer en liaisons sp^2 (sites π) et, par conséquent, la densité de porteurs de charge augmente et la longueur de conjugaison également augmente. Les performances

⁹⁰ A. Ahmadi Daryakenari, D. Hosseini, Y.-L. Ho, T. Saito, A. Apostoluk, C. R. Müller and J.-J. Delaunay, Single-step electrophoretic deposition of non-noble metal catalyst layer with low onset voltage for ethanol electro-oxidation, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (25), 15975–15984, 2016, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12509>

⁹¹ A. Ahmadi Daryakenari, D. Hosseini, M. H. Mirfasihi, A. Apostoluk, C. R. Müller, J.-J. Delaunay, Formation of NiO nanoparticle-attached nanographitic flake layers deposited by pulsed electrophoretic deposition for ethanol electro-oxidation, Journal of Alloys and Compounds 698, 571–576, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.136>

d'électro-oxydation de l'éthanol de 5NGr5NiO/ITO (échantillon sans recuit) sont meilleures que celles de 5NGr5NiO/ITO-Anneal (échantillon avec recuit) pour les tensions plus basses que 0,4 V (vs. Ag/AgCl) en raison d'une meilleure diffusion des électrons via le mécanisme de transport des charges à sauts d'électrons (ang. hopping) plus efficace. Cependant, pour les tensions comprises entre 0,4 et 0,6 V, les performances de l'électro-oxydation à l'éthanol de 5NGr5NiO/ITO-Anneal (avec recuit) sont meilleures que celles de l'échantillon sans recuit, en raison d'une augmentation de la densité des porteurs de charge, de l'amélioration de leur mobilité (l'extension de la conjugaison) dans cette gamme de valeurs de potentiel. Les couches de catalyseur supportant le transport de charge de saut peuvent être une stratégie prometteuse pour fabriquer des couches de catalyseur en métal non noble avec une faible tension de seuil.

2.2.1. Perspectives:

La méthode d'EPD développée ici permet de contrôler la morphologie des couches déposées. Elle permet aussi de déposer pas seulement du graphène, mais aussi ses dérivés – oxyde de graphène (GO)⁹² ou oxyde de graphène réduit (rGO)⁹³. Les couches de ces matériaux sont luminescentes, et l'intensité de cette émission dépend beaucoup de conditions de synthèse⁹⁴. De nombreuses études ont démontré que la PL de GO se compose principalement de deux bandes: l'une dans la gamme bleue, tandis que l'autre est dans la gamme entre 500 ~ 650 nm. Cependant, le mécanisme derrière cette émission de PL dans GO reste encore ambigu. La bande de luminescence dans le bleu est attribuée à la transition π - π^* dans des clusters sp^2 isolés par la matrice sp^3 dans le plan après réduction de GO par l'hydrazine⁹⁵, mais d'autres mécanismes ont aussi été proposés^{96,97,98,99}.

L'idée serait de synthétiser les couches d'oxyde de graphène et de les appliquer comme matériau de down-shifter à la surface des cellules solaires, ce qui a été déjà démontré comme une solution efficace en cas de boîtes quantiques de graphène (GQDs), résultant en augmentation du rendement de conversion de 2,7 % avec la couche de GQDs¹⁰⁰. Les progrès dans la recherche sur les nanostructures utilisées dans les catalyseurs des piles à combustible et

⁹²A. A. Daryakenari, B. Mosallanejad, E. Zare, M. A. Daryakenari, A. Montazeri, A. Apostoluk, and J.-J. Delaunay, Highly efficient electrocatalysts fabricated via electrophoretic deposition for alcohol oxidation, oxygen reduction, hydrogen evolution, and oxygen evolution reactions, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (10), 7263-7283, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.261>

⁹³ Y. Ma, J. Han, M. Wang, X. Chen, S. Jia, Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications, *Journal of Materiomics* 4 (2), 108-120, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.02.004>

⁹⁴ X. Xiao, Y. Zhang, L. Zhou, B. Li, L. Gu, Photoluminescence and Fluorescence Quenching of Graphene Oxide: A Review, *Nanomaterials* 12, 2444 (29 pp), 2022, <https://doi.org/10.3390/nano12142444>

⁹⁵ G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, M. Chhowalla, Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, *Adv. Mater.* 22 (4), 505–509, 2010, <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>

⁹⁶ D. Lee, J. Seo, X. Zhu, J. Lee, H. J. Shin, J. M. Cole, T. Shin, J. Lee, H. Lee, H. Su, Quantum confinement-induced tunable exciton states in graphene oxide, *Sci. Rep.* 3, 2250 (5 pp), 2013, <https://doi.org/10.1038/srep02250>

⁹⁷ C. Galande, A. Mohite, A. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman and P. M. Ajayan, Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide, *Sci. Rep.* 1, 85 (5 pp), 2011, <https://doi.org/10.1038/srep00085>

⁹⁸ C.-T. Chien, S.-S. Li, W.-J. Lai, Y.-C. Yeh, H.-A. Chen, I.-S. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, and C.-W. Chen, Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 6662-6666, 2012, <https://doi.org/10.1002/anie.201200474>

⁹⁹ Z. Gan, S. Xiong, X. Wu, T. Xu, X. Zhu, X. Gan, J. Guo, J. Shen, L. Sun and P. K. Chu, Mechanism of Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide: Role of Chemical Reduction, *Advanced Optical Materials* 1, 926-932, 2013, <https://doi.org/10.1002/adom.201300368>

¹⁰⁰ K. D. Lee, M. J. Park, D.-Y. Kim, S. M. Kim, B. Kang, S. Kim, H. Kim, H.-S. Lee, Y. Kang, S. S. Yoon, B. H. Hong, D. Kim, Graphene Quantum Dot Layers with Energy-Down-Shift Effect on Crystalline-Silicon Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (34), 19043–19049, 2015, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03672>

dans les nanostructures à base d'oxyde de zinc pour les photodétecteurs UV nous ont permis d'avancer dans la compréhension des phénomènes ayant lieu à la surface des nanostructures et nous ont menés dans les recherches transversales dans des domaines aussi variés que la conversion d'énergie pour l'amélioration des performances énergétiques des cellules solaires et les piles à combustible.

2.3. Nanofils de ZnO comme couche active pour application dans les cellules photoélectrochimiques

Les nanofils d'oxyde de zinc offrent des possibilités d'application dans le domaine des cellules photoélectrochimiques. Leur taille nanométrique et leurs propriétés semiconductrices les rendent extrêmement sensibles à la lumière, permettant une détection dans l'ultraviolet. Grâce à leur grande surface spécifique, ils offrent une interface idéale pour capturer efficacement les photons, améliorant ainsi l'efficacité de conversion de la lumière en signal électrique. Cette technologie promet des avancées significatives dans des domaines tels que la détection de faibles niveaux de lumière et cette photosensibilité élevée suggère la possibilité d'utiliser les nanofils de ZnO comme photodétecteurs UV « aveugles au visible » pour applications commerciales, militaires et spatiales. Dans ce travail, effectué en collaboration avec l'équipe de Jean-Jacques Delaunay de Tokyo University, des nanofils de ZnO denses et alignés verticalement sur un film de ZnO ont été synthétisés sur un substrat de saphir plan par un processus de dépôt chimique en phase vapeur (ang. chemical vapor deposition, CVD) en une seule étape¹⁰¹. Ce processus CVD simple permet la croissance d'un réseau dense des nanofils de ZnO en phase wurtzite sur un film ZnO, avec structure monocristalline et orientés le long de la direction de l'axe *c* de ZnO sur de grandes surfaces. Sur la Figure 30 on remarque clairement que les pointes des nanofils de ZnO forment des hexagones et qu'ils sont parfaitement alignés.

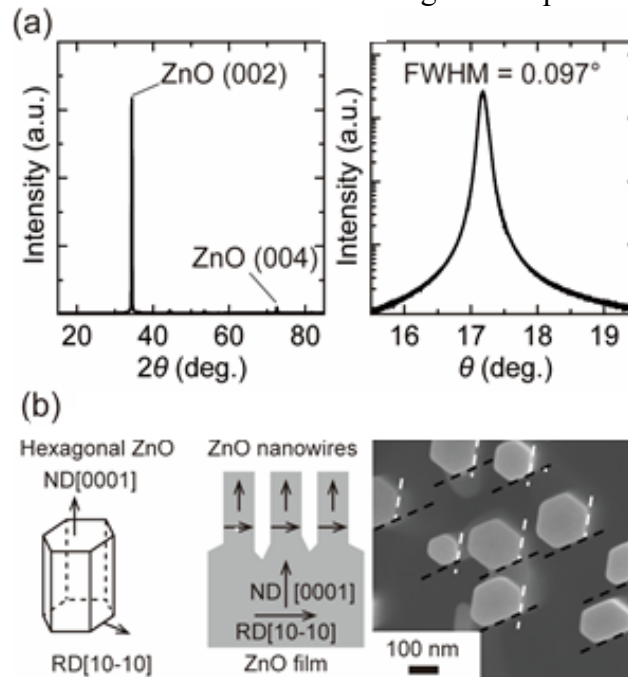


Figure 30. DRX du réseau des nanofils de ZnO sur un film de ZnO. (a) Mesure XRD $\theta/2\theta$ et la vue de la courbe autour du pic de diffraction du ZnO (0002); (b) schéma du cristal de ZnO et du réseau de nanofils de ZnO sur un film de ZnO ayant une orientation cristalline unique selon plan *c* du ZnO; image SEM (vue de dessus) des nanofils de ZnO; un alignement parfait des pointes hexagonales des nanofils peut être clairement observé¹⁰¹.

Ensuite pour ce réseau de nanofils, un film de ZnO a été utilisé pour la fabrication d'un réseau dense des nanofils cœur-coquille ZnO–ZnGa₂O₄ pendant la deuxième étape de croissance par

¹⁰¹ M. Zhong, Y. Sato, M. Kurniawan, A. Apostoluk, B. Masenelli, E. Maeda, Y. Ikuhara and J.-J. Delaunay, ZnO dense nanowire array on a film structure in a single crystal domain texture for optical and photoelectrochemical applications, Nanotechnology 23 (49), 495602 (10 pp), 2012, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/49/495602>

CVD, comme on peut voir sur la Figure 31. Le réseau de ZnO–ZnGa₂O₄ synthétisé ainsi permet une collecte efficace des porteurs de charge grâce au film conducteur épais placé sous les nanofils. Les nanofils de ZnO ont une longueur d’1 μm environ, la couche de ZnO a l’épaisseur de 2.5 μm, une couche tampon de ZnAl₂O₄ est épaisse de 80 nm. Ensuite le substrat avec les nanofils de ZnO a été placé à une température de 900 °C dans un four. Un mélange de Ga₂O₃, graphite et ZnO en poudre ont été utilisés comme précurseurs et ont été placés à 11 cm en amont du substrat avec les nanofils de ZnO NW. La température des précurseurs a été fixée à 1180 °C. De l’argon et de l’oxygène (rapport volumique de 10:1) ont été utilisés comme gaz vecteurs. Après 30 minutes de croissance verticale, les nanofils noyau-coquille de ZnO-ZnGa₂O₄ ont été obtenus à grande échelle sur le substrat (voir la Figure 33.a).

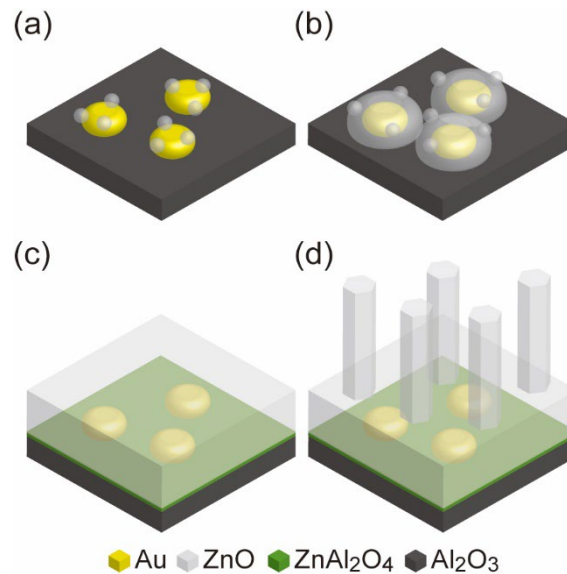


Figure 31. Schéma de la croissance par CVD du réseau des nanofils de ZnO sur un film de ZnO, synthétisé sur le substrat saphir orienté selon le plan cristallographique *a*; (a) Les noyaux de ZnO sont formés par les particules d’Au qui capturent les atomes de zinc et d’oxygène en phase vapeur ; (b) particules Au recouvertes des noyaux ZnO; (c) une couche compacte de ZnO est formée au-dessus des particules d’Au; la couche tampon de ZnAl₂O₄ est ensuite formée entre le film de ZnO et le substrat en saphir; (d) un réseau de nanofils de ZnO sur un film de ZnO est finalement déposé¹⁰¹.

Le spectre PL a été excité par un laser UV FCQW-10 Crylas à 266 nm et a été mesuré à 13 K et a permis de caractériser la qualité optique des structures étudiées. Le spectre de la PL présenté dans une échelle logarithmique sur la Figure 32 montre un pic dominant dans la zone spectrale entre 3,35 et 3,36 eV. Ce pic intense est attribué à l’émission d’excitons liés aux donneurs neutres (D⁰X) de ZnO. Du côté hautes énergies, l’exciton libre A de ZnO émettant à FX_Aⁿ⁼¹ = 3,37 eV peut être observé. Ensuite, premier état excité de cet exciton libre à 3,42 eV (FX_Aⁿ⁼²) est aussi présent. L’observation de l’exciton libre A et de son émission à l’état excité témoigne d’une excellente qualité cristalline exempte de contraintes du réseau des nanofils de ZnO sur un film de ZnO. De plus, les autres structures fines, c’est-à-dire des répliques de phonons optiques longitudinales (LO) de l’émission D⁰X de l’exciton dominant liés au donneur neutre et de l’exciton libre A de FX_Aⁿ⁼¹ sont clairement visibles dans le spectre présenté dans la Figure 32. Le 1er ordre (1LO), 2ème ordre (2LO) et 3ème ordre (3LO) de l’émission D⁰X et les répliques 1er ordre (1LO), 2ème ordre (2LO) de l’exciton libre A de FX_Aⁿ⁼¹ sont décalés d’environ 70 meV vers des énergies plus basses à partir des principaux pics d’émission D⁰X et FX_Aⁿ⁼¹. La transition à deux électrons de (D⁰X)_{2e}, caractéristique de la transition d’exciton lié au donneur

neutre, est identifiée à environ 30 meV au-dessous de l'énergie du pic d'émission D^0X . Toutes les positions des pics d'émission sont en bon accord avec la littérature pour les films de ZnO de haute qualité cristalline et les nanostructures 1D^{102,103}.

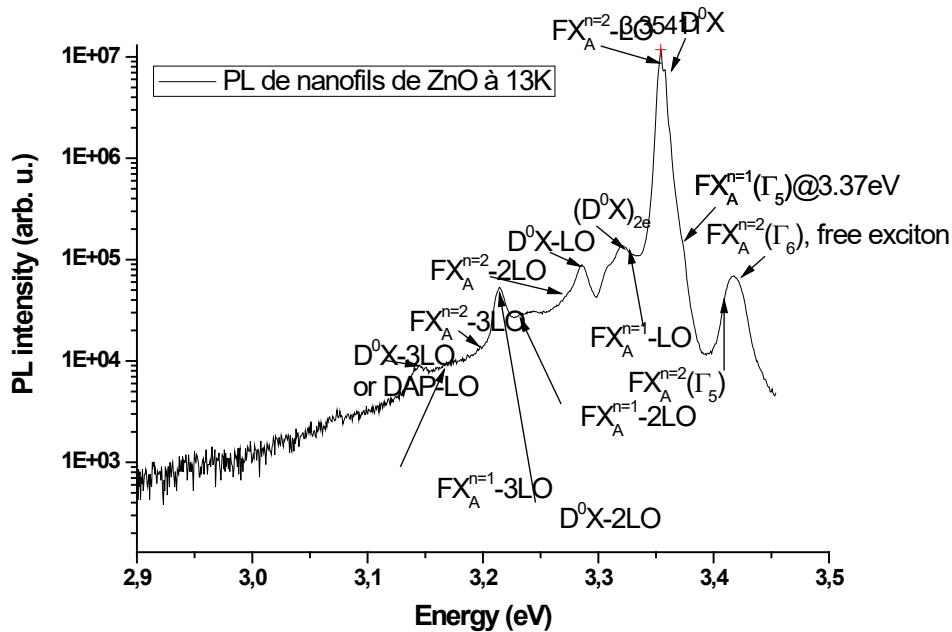


Figure 32. Spectre de PL du réseau de nanofils de ZnO sur un film de ZnO, réalisé à 13 K, tracé à l'échelle logarithmique.

Les performances photoélectrocatalytiques de la photoanode nanostructurée ZnO-ZnGa₂O₄ (voir la Figure 33.a)), ont été étudiées dans une solution de 0,1 M Na₂SO₄ ayant pH de 6 et sous éclairage avec une lampe Xénon à 300 W. Une électrode Ag/AgCl dans une solution saturée de KCl a été utilisée comme électrode de référence et une électrode de Pt a servi de contre-électrode. La mesure I-V de la photoanode ZnO-ZnGa₂O₄ avec un potentiel appliqué de 0,7 V (par rapport à l'électrode Ag/AgCl) a été effectuée pendant 15 minutes. Comme le montre la Figure 33.b), une très faible densité de courant de moins de 10⁻⁴ mA/cm² a été obtenue sous l'obscurité et un courant stable de 1,2 mA/cm² a été mesuré sous l'éclairage. Le photocourant stable observé sous un éclairage continu relève que la coquille de ZnGa₂O₄ se comporte comme une couche anticorrosive protégeant des nanofils de ZnO, améliorant ainsi la stabilité de la photoanode par rapport aux nanofils de ZnO non-dopés ou ZnO dopés type n, dont l'efficacité photoélectrocatalytique se détériore sous éclairage continu.

¹⁰² A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, Phys. Rev. B 70 (19), 195207, 2004, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>

¹⁰³ H. J. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, G. L. Rhun, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, H. Kalt, A. Krost, M. Zacharias, U. Gösele, Template-assisted large-scale ordered arrays of ZnO pillars for optical and piezoelectric applications, Small 2 (4), 561-568, 2006, <https://doi.org/10.1002/sml.200500331>

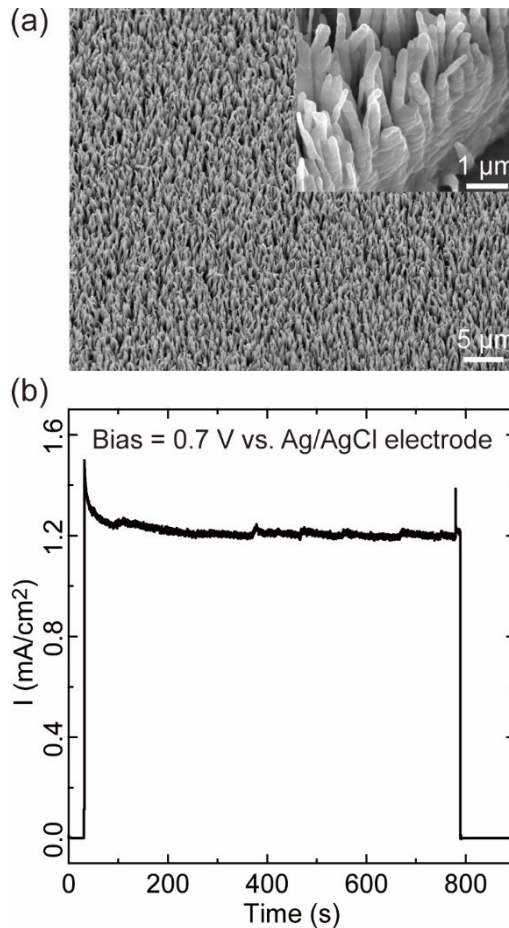


Figure 33. Image SEM d'un réseau de nanofils cœur-coquille ZnO-ZnGa₂O₄. L'encart de l'image (a) est un gros plan des nanofils ZnO-ZnGa₂O₄ alignés verticalement sur un film sous-jacent de ZnO. (b) Une caractéristique I-V du réseau de nanofils cœur-coquille ZnO- ZnGa₂O₄ sur un de film ZnO utilisé comme photoanode, enregistrée une tension de 0,7 V (versus Ag/AgCl) et sous lampe xénon pendant environ 15 minutes¹⁰¹.

Le réseau cœur-coquille des nanofils de ZnO-ZnGa₂O₄ sur un film de ZnO a présenté une performance anticorrosive et photo-oxydante améliorée, stable et efficace, lorsqu'il est utilisé comme photoanode dans une cellule photoélectrochimique (PEC) de craquage de l'eau par photocatalyse (ang. photocatalytic water splitting cell).

Les recherches menées sur les nanostructures de ZnO et l'expérience acquis jusqu'à ici, nous ont permis de développer des couches de down-shifters (convertisseurs de fréquence) pour augmenter l'efficacité des cellules solaires et diodes lumineuses blanches. Un down-shifter, est un matériau utilisé pour convertir une partie du spectre lumineux incident à des longueurs d'onde plus longues, donc moins énergétiques (comme le montre la Figure 34), afin d'optimiser l'absorption de la lumière par la cellule solaire et donc d'augmenter son rendement quantique.

Chapitre III

Oxyde de zinc comme convertisseur de fréquence (down-shifter)

3.1. ZnO comme couche de down-shifter luminescent dans les cellules solaires

Le développement des dispositifs utilisant l'énergie solaire comme source d'alimentation, complémentaire avec les autres énergies non-fossiles, demande un effort de recherche et de l'innovation continu et des rendements de cellules photovoltaïques toujours plus hauts. Le but est, bien sûr, l'amélioration de l'efficacité de conversion électrique et une réduction des coûts de production. Les cellules à base de silicium, encore majoritaires sur le marché, ont ainsi vu leurs performances de conversion atteindre 23.3 % pour des cellules multicristallines¹⁰⁴ et 26.1 % pour les monocristallines de 22.5 % en production industrielle¹⁰⁵ (panneaux avec cellules IBC - ang. Interdigitated Back Contact cells), sachant que le rendement maximal théorique d'une jonction à base de Si est d'environ 31 % (limite de Shockley-Queisser) du rayonnement solaire total incident¹⁰⁶. Une des principales limites à l'efficacité de ces cellules vient de la réponse spectrale de la jonction photovoltaïque p-n en Si, qui n'est pas adaptée au spectre solaire. Ainsi, il y a des pertes dues à la réflexion, une autre partie des porteurs de charge photo-générés est perdue par la thermalisation ou encore la recombinaison. Pour les porteurs chauds, un excès de leur énergie par rapport au gap du silicium est converti en chaleur, créant les pertes supplémentaires, car cet échauffement réduit l'efficacité de la cellule. Différentes stratégies ont été déjà proposées pour répondre à ce problème de diminution de l'efficacité, comme la concentration de la lumière du soleil, les cellules à multijonction, une génération d'excitons multiples, et la modification spectrale de la lumière incidente par les mécanismes d'up-conversion ou de down-conversion (ou encore de down-shifting, voir la Figure 34)¹⁰⁷. Les deux dernières demandent l'inclusion d'un concentrateur sur la couche supérieure d'une cellule solaire. En conséquence, au cours de ces dernières années, des efforts importants ont été déployés pour obtenir un meilleur matériau pour la down-shifting, ce qui implique diviser un photon de haute énergie en deux photons d'énergie inférieure. En règle générale, une couche mince isolée électriquement qui contient le matériau convertisseur up- ou down- est placée au-dessus de la cellule solaire, mais dans certains cas cette couche peut être située sur la surface arrière de la cellule. Le mécanisme de down-conversion peut être réalisé en utilisant des défauts du réseau ou des ions dopants pour obtenir parfois les rendements supérieurs à l'unité. Dans ce dernier cas, l'ion excité peut se relaxer de l'état d'énergie supérieur à l'état d'énergie inférieur en transférant son énergie au second ion. Après le transfert d'énergie, les deux ions peuvent émettre un photon pour descendre à l'état fondamental.

Malgré le fait que le rendement quantique d'émission luminescente des matériaux ne dépasse pas 100 %, cette méthode peut encore être une technique utile pour améliorer la réponse spectrale des cellules solaires, en convertissant les photons à la longueur d'onde plus courte en photons de plus grande longueur d'onde¹⁰⁸. Alors, le critère du rendement d'émission luminescente sera désormais déterminant dans le choix du matériau down-shifter.

¹⁰⁴ <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>, consulté le 29 décembre 2023

¹⁰⁵ <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/most-efficient-solar-panels>

¹⁰⁶ W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32, 510-519, 1961, <https://doi.org/10.1063/1.1736034>

¹⁰⁷ B. S. Richards, Luminescent Layers for Enhanced Silicon Solar Cell Performance: Down-Conversion, *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 90, 1189-1207, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.001>

¹⁰⁸ C. K. Huang, Y. C. Chen, W. B. Hung, T. M. Chen, K. W. Sun, and W. L. Chang, Enhanced Light Harvesting of Si Solar Cells via Luminescent Down Shifting Using YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ Nanophosphors, *Prog. Photovoltaics* 21, 1507-1513, 2013, <https://doi.org/10.1002/pip.2222>

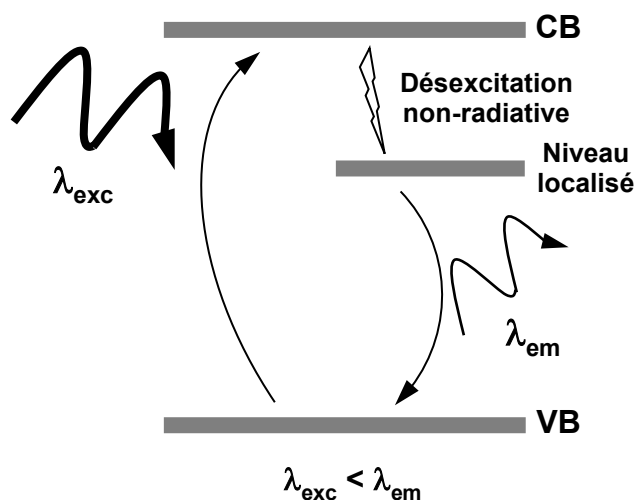


Figure 34. Schéma de down-shifting. λ_{exc} – longueur de la lumière incidente, qui va exciter un électron de la bande de valence (VB) jusqu'à bande de conduction (CB). De là-bas, l'électron va se désexciter non-radiativement vers un état localisé dans la bande interdite (un défaut dans le réseau cristallin, un atome dopant, etc.) et ensuite se recombiner avec un trou de la bande de valence, de façon radiative cette fois-ci. Une lumière à une longueur d'onde plus grande (λ_{em}) que la longueur d'onde d'excitation est émise.

Une autre option pour augmenter le rendement final des cellules photovoltaïques est l'utilisation des couches des concentrateurs solaires luminescents (LSC) qui collectent la lumière ambiante sous un large éventail d'angles et concentrent la lumière capturée sur la cellule¹⁰⁹, comme présenté dans la Figure 35. Le LSC contient un colorant fluorescent ou des boîtes quantiques intégrées dans la structure de la couche ou encore peints dessus. Le colorant absorbe la lumière solaire incidente puis émet une fluorescence qui se propage par réflexion interne totale jusqu'au bord de la couche où la lumière peut être absorbée par une cellule solaire. Les matériaux luminescents peuvent être choisis en fonction de leur absorption à certaines longueurs d'onde (par exemple dans l'ultraviolet) et réémettre à des longueurs d'onde plus longues qui sont optimales pour l'absorption par le silicium (ou autre matériau actif constituant la cellule solaire).

¹⁰⁹ K. Kim, S. K. Nam, J. Cho and J. H. Moon, Photon upconversion-assisted dual-band luminescence solar concentrators coupled with perovskite solar cells for highly efficient semi-transparent photovoltaic systems, *Nanoscale* 12, 12426-12431, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0NR02106G>

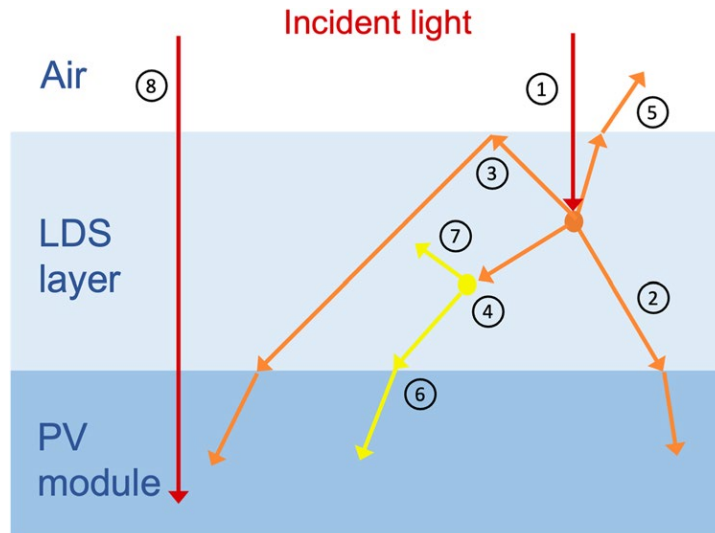


Figure 35. Un schéma d'un module PV avec une couche luminescente sur le dessus. (1) La lumière incidente ayant longueurs d'ondes dans la bande spectrale d'absorption des espèces luminescentes sera absorbée et réémise à plus grande longueur d'onde. Supposant que l'émission est isotrope, la majorité de la lumière sera émise vers la cellule, soit directement (2), soit après la réflexion à l'interface entre l'air et la couche de down-shifter (3), ou via la réabsorption (4) et la réémission (6) par une autre espèce luminescent présente dans la couche. Une fraction de la luminescence sera émise hors du module (5) ou venant d'autre espèce luminescent après la reabsorption, à travers de la couche luminescente (7). La lumière qui n'est pas absorbée par les espèces luminescentes est transmise à la cellule (8)¹¹⁰.

Une approche générale consiste à déposer des films homogènes contenant des ions de terres rares sur une cellule solaire en silicium cristallin de type industriel, par une méthode peu coûteuse de sérigraphie (screen printing) voire auto-portante¹¹¹. Les films minces dopées avec un complexe d' Eu^{3+} dans une matrice polymère ont été déposées comme couche antireflet sur les cellules solaires. Les couches minces ont été caractérisées et optimisés pour obtenir une couche antireflet avec effet de down-shifting optimum pour les cellules solaires silicium. Pour ces cellules une augmentation d'efficacité de conversion photovoltaïque de 0.1 % (passage de 15.2 à 15.3 %) est alors obtenue. Encore meilleure efficacité a été obtenue pour les couches de SiN_x dopées avec du Tb^{3+} ou co-dopées avec $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Dans les deux cas les films sont utilisés en remplacement de la couche antireflet de la cellule solaire silicium sous-jacente, et un gain significatif de l'efficacité de conversion photovoltaïque est obtenu. Il était de 17.13 % pour la couche de SiN_x seule et il passait à 17.31 % pour un dopage Tb^{3+} et à 17.36 % pour le co-dopage $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ¹¹².

Outre les ions lanthanides intégrés dans différents matrices hôtes tels que les oxydes, les matériaux émergents sont ceux opérant à l'échelle nanométrique: boîtes quantiques inorganiques incluant CdS, CdSe, CdTe, CuInS_2 , CuS, PbS, PbSe, InP, InAs, Ag_2S , Bi_2S_3 ,

¹¹⁰ E. Klampaftis, Efthymios, D. Ross, K. McIntosh, B. Richards, Bryce. Enhancing the Performance of Solar Cells via Luminescent Down-Shifting of the Incident Spectrum: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 1182-1194, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.020>

¹¹¹ D. Yang, H. Liang, Y. Liu, M. Hou, L. Kan, Y. Yang, Z. Zang, Large-area Luminescent Downshifting Layer containing Eu^{3+} Complex for Crystalline Silicon Solar Cells, *Dalton Trans.* 49, 4725-4731, 2020, <https://doi.org/10.1039/C9DT04858H>

¹¹² I.-S. Yu, S.-C. Wu, L. Dumont, J. Cardin, C. Labbé, F. Gourbilleau, Monolithic crystalline silicon solar cells with SiN layers doped with Tb^{3+} and Yb^{3+} rare-earth ions, *Journal of Rare Earths* 37, 515-519, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.07.014>

Sb_2S_3 ¹¹³ et les systèmes cœur-coquille tels que $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ ¹¹⁴, boîtes quantiques de graphène¹¹⁵, les nanoparticules de silicium¹¹⁶, entre autres, ont prouvé leur efficacité en améliorant l'efficacité finale dans différents types de cellules solaires¹¹⁷.

Les systèmes photovoltaïques doivent conserver leur efficacité initiale sur une durée de vie d'au moins 20 ans et ils ne doivent donc pas être seulement mécaniquement stables, mais aussi résistants à la dégradation causée par exposition aux conditions atmosphériques. Pour réussir la mise en œuvre de cellules solaires optimisées la down-conversion dans systèmes commerciaux, il reste encore beaucoup de travail à faire pour améliorer leur stabilité et robustesse face aux conditions ambiantes.

Des nanomatériaux prometteurs utilisés pour la down-conversion ou le down-shifting, tels que les boîtes quantiques ou les nanoparticules, peuvent être synthétisés en solution et déposés à partir de celles-ci, ce qui faciliterait leur production à grande échelle.

Même si l'utilisation des nanomatériaux est une voie très attrayante, il y a de sérieux défis à relever tels que le contrôle de l'interaction entre l'environnement et la cellule solaire, l'uniformité de dépôt à grande échelle et le fait que les surfaces dans des nanostructures augmentent la probabilité de recombinaison de porteurs de charge photogénérés, entre autres. Méthodes de synthèse des divers matériaux peuvent être divisées en deux groupes: méthodes physiques et chimiques. La sélection du matériau approprié et de la méthode de synthèse la plus pratique dépend de la correspondance optique entre la bande interdite de la cellule solaire et la réponse spectrale optique de la couche de convertisseur. Les critères de stabilité thermique et mécanique doivent également être pris en compte.

Récemment un grand nombre d'articles de recherche ont été consacrés aux nanomatériaux en raison de la facilité d'adaptation de leur réponse optique par la variation de leurs géométries et leurs tailles.

Actuellement, la recherche se concentre sur l'étude de meilleurs matériaux down-shifters ayant les meilleures propriétés optiques, ainsi que sur l'amélioration de leur stabilité quand ils sont exposés aux conditions atmosphériques pour les applications commerciales.

Le ZnO (et surtout ses nanostructures) se révèle prometteur en tant que matériau down-shifter pour les cellules photovoltaïques grâce à sa capacité à convertir une partie du spectre solaire dans l'UV en longueurs d'onde plus appropriées pour une absorption efficace. Sa haute efficacité luminescente et sa stabilité en font un candidat intéressant pour augmenter la conversion énergétique des cellules solaires.

ZnO est un groupe II-VI, un matériau semi-conducteur direct à large bande interdite directe (3,37 eV à température ambiante)⁴², qui est généralement utilisé pour des applications dans la

¹¹³ L. Etgar, Semiconductor nanocrystals as light harvesters in solar cells, *Materials* 6, 445-459, 2013, <https://doi.org/10.3390/ma6020445>

¹¹⁴ S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, Evidence of significant down-conversion in a Si-based solar cell using $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core shell quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 104, 183902 (5 pp), 2014, <https://doi.org/10.1063/1.4875616>

¹¹⁵ S. Bak, D. Kim, H. Lee, Graphene quantum dots and their possible energy applications: a review, *Curr. Appl. Phys.* 16, 1192-1201, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.03.026>

¹¹⁶ I. Sychugov, F. Sanghaleh, F. Peverè, A. Marinins, Z. Yang, J. Veinot and J. Linnros, Luminescent Silicon Nanocrystals as Downconverters for Photovoltaic and Lighting Applications, in *Asia Communications and Photonics Conference 2016*, OSA Technical Digest (online), Optica Publishing Group, 2016, paper AF11.6, <https://doi.org/10.1364/ACPC.2016.AF11.6>

¹¹⁷ J. Cho, Recent studies of the photovoltaic device enhancement via multifunctional luminescent down-shifting films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SE0802, 2023, <https://doi.org/10.35848/1347-4065/acb77b>

gamme spectrale d'UV^{118,119}. Pour obtenir un rendement élevé et une bonne sensibilité des dispositifs travaillant dans l'UV, une bonne qualité cristalline de ZnO est nécessaire. De façon générale, les excitons sont très stables dans les semiconducteurs à large bande interdite, allant jusqu'à régir leurs propriétés optiques à la température ambiante. L'énergie de liaison d'exciton dans ZnO est de 60 meV à 300 K. La recombinaison sur les inévitables défauts intrinsèques présents dans le ZnO se met en concurrence avec l'émission excitonique, rendant l'efficacité des dispositifs plus UV faible. Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la réduction de la quantité de ces défauts indésirables^{120,121}. Cependant, actuellement, les défauts intrinsèques du ZnO suscitent de plus en plus d'intérêt, car ils donnent lieu à une large gamme d'émission lumineuse allant du bleu à l'IR^{122,123,124}, en particulier dans les nanostructures de ZnO⁴⁵. On s'attend à ce que ces derniers possèdent une forte concentration de défauts, car ils ont un rapport surface sur volume élevé. Lorsque les défauts sont conçus et maîtrisés et que leur présence n'entraîne pas l'augmentation de la désexcitation non-radiative, la couleur de l'émission de défauts des nanostructures de ZnO peut être contrôlée et l'efficacité luminescente peut être considérablement améliorée. Ces nanostructures sont des matériaux prometteurs pour les systèmes de down-shifting d'énergie pour l'application dans les cellules solaires¹²⁵, sources de lumière blanche^{126,127} et peuvent agir comme un photocatalyseur actif sous un éclairage de lumière visible¹²⁸ ou des agents antibactériens, antimicrobiens¹²⁹. Les nanostructures de ZnO ont été synthétisées via différentes méthodes telles que le dépôt par faisceau de clusters à basse

¹¹⁸ K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, ZnO-based ultraviolet photodetectors, *Sensors* 10 (9), 8604-8634, 2010, <https://doi.org/10.3390/s100908604>

¹¹⁹ H. X. Dong, Y. Liu, J. Lu, Z. H. Chen, J. Wang, L. Zhang, Single-crystalline tower-like ZnO microrod UV lasers. *J. Mater. Chem. C* 1, 202-206, 2013, <https://doi.org/10.1039/C2TC00070A>

¹²⁰ R. Vinod, P. Sajan, S. R. Achary, C. M. Tomas, V. Muñoz-Sanjosed, M. J. Bushiri, Enhanced UV emission from ZnO nanoflowers synthesized by the hydrothermal process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 425103 (1-6), 2012, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/42/425103>

¹²¹ J. P. Richters, T. Voss, L. Wischmeier, I. Ruckmann, J. Gutowski, Near-band-edge photoluminescence spectroscopy of ZnO nanowires embedded in polymers, *J. Korean Phys. Soc.* 53 (9(5)), 2844-2846, 2008, <https://doi.org/10.3938/jkps.53.2844>

¹²² P. K. Samanta, S. K. Patra, A. Ghosh, P. R. Chaudhuri, Visible emission from ZnO nanorods synthesized by a simple wet chemical method, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (1-2), 81-90, 2009,

¹²³ Y. Lv, W. Xiao, W. Li, J. Xue, J. Ding, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles with high intensity visible photoemission and investigation of its mechanism, *Nanotechnology* 24, 175702/1-10, 2013, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175702>

¹²⁴ M. K. Hamza, J.-M. Bluet, K. Masenelli-Varlot, B. Canut, O. Boisson, P. Melinon, B. Masenelli, Tunable mid IR plasmon in GZO nanocrystals, *Nanoscale* 7 (28), 12030-12037, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5NR03378K>

¹²⁵ A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska, Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the downshifting effect, *Microelectron. Eng* 127, 51-56, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.025>

¹²⁶ N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin, S. Hussain, I. Hussain, O. Nur, M. Willander, ZnO-organic hybrid white light emitting diodes grown on flexible plastic using low temperature aqueous chemical method, *J. Appl. Phys.* 108, 043103 (1-5), 2010, <https://doi.org/10.1063/1.3475473>

¹²⁷ S. Dellis, N. Pliatsikas, N. Kalfagiannis O. Lidor-Shalev, A. Papaderakis, G. Vourlias, S. Sotiropoulos, D. C. Koutsogeorgis, Y. Mastai and P. Pastalas, Broadband luminescence in defect-engineered electrochemically produced porous Si/ZnO nanostructures, *Sci. Rep.* 8, 6988, 2018, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24684-6>

¹²⁸ S. Baruah, S. S. Sinha, B. Ghosh, S. K. Pal, A. K. Raychaudhuri, J. Dutta, (2009) Photoreactivity of ZnO nanoparticles in visible light: Effect of surface states on electron transfer reaction. *J. Appl. Phys.* 105, 074308 (1-6), 2009, <https://doi.org/10.1063/1.3100221>

¹²⁹ J. Jiang, J. Pi and J. Cai, The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2018, Article ID 1062562, 18, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>

énergie (LECBD)¹³⁰, la synthèse par ultrasons^{131,132}, la méthode hydrothermale^{133,134} et la synthèse sol-gel^{135,136}. Il s'avère que l'émission de défauts est fortement influencée par les conditions de synthèse et qu'il est difficile de la contrôler de manière précise. De plus, les mécanismes de ces émissions de certains défauts sont encore controversés^{45,137}, ce qui rend plus difficile l'obtention d'une efficacité élevée d'émission lumineuse provenant de ces défauts. Les niveaux possibles dans la bande interdite de ZnO sont présentés dans la Figure 36.

¹³⁰ Y. Zhu, A. Apostoluk, S. B. Liu, S. Daniele, B. Masenelli, ZnO nanoparticles as a luminescent downshifting layer for photosensitive devices, *J. Semicond.* 34, 053005 (1-6), 2013, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/5/053005>

¹³¹ N. Morales-Flores, R. Galeazzi, E. Rosendo, T. Díaz, S. Velumani, U. Pal, Morphology control and optical properties of ZnO nanostructures grown by ultrasonic synthesis, *Adv. Nano. Res.* 1, 59-70, 2013, <https://doi.org/10.12989/anr.2013.1.1.059>

¹³² N. N. Huy, V. T. T. Thuy, N. H. Thang, N. T. Thuy, L. T. Quynh, T. T. Khoi, D. V. Thanh, (2019) Facile one-step synthesis of zinc oxide nanoparticles by ultrasonic-assisted precipitation method and its application for H₂S adsorption in air. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 132, 99-103, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.04.018>

¹³³ S. Baruah, J. Dutta, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 013001 (1-18), 2009, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/0130>

¹³⁴ S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind and U. Reka, Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions, *Nano Ex.* 1 (3) 030028, 2020, <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>

¹³⁵ S. Rania, P. Surib, P. K. Shishodiya, R. M. Mehra, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* 92, 1639, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015>

¹³⁶ M. J. Haque, M. M. Bellah, M. R. Hassan and S. Rahman, Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties, *Nano Ex.* 1 (1), 010007, 2020, <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ab7a43>

¹³⁷ M. D. McCluskey, S. J. Jokela, Defects in ZnO, *J. Appl. Phys.* 106, 071101 (1-13), 2009, <https://doi.org/10.1063/1.3216464>

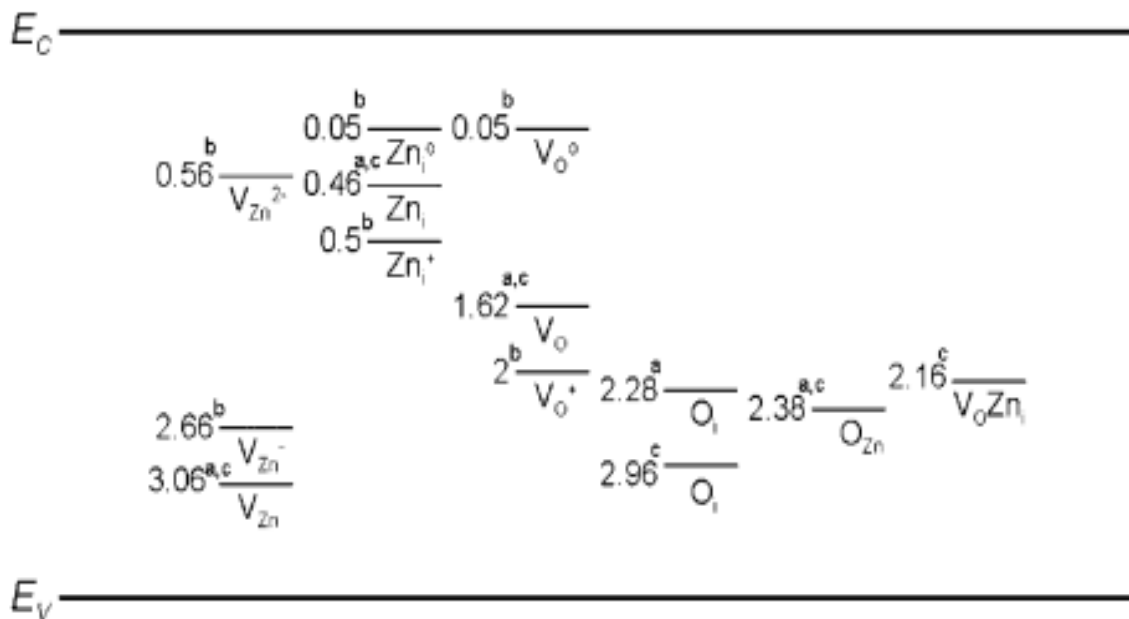


Figure 36. Schéma des niveaux d'énergie de défauts calculés dans la bande interdite de ZnO provenant de différentes sources dans la littérature (données marquées de l'indice « a » proviennent de¹³⁸, celles marquées avec un « b » proviennent de¹³⁹, et ceux marquées avec un « c » proviennent de¹⁴⁰). V_{Zn} , V_{Zn}^- et V_{Zn}^{2-} désignent, respectivement, des lacunes de zinc neutres, chargées avec une charge unique et double. Zn_i^0 et Zn_i indiquent des interstitiels de zinc neutres, tandis que Zn_i^+ désigne un interstitiel de zinc à charge unique. V_O^0 et V_O dénotent les lacunes d'oxygène neutres, tandis que V_O^+ désigne une lacune d'oxygène chargée. O_i représente un interstitiel d'oxygène. $V_O Zn_i$ désigne un complexe entre une lacune d'oxygène et un interstitiel de zinc⁴⁵.

3.1.1. Simulations du comportement d'une couche des nanoparticules de ZnO comme down-shifter luminescent dans les cellules solaires

Nous avons effectué les simulations d'un comportement des nanoparticules (NPs) de ZnO organisées en structure périodique (voir la Figure 37) sur un substrat de silicium, sans prendre en compte l'effet de luminescence et de down-shifting. Ce travail a été effectué en collaboration avec Prof. Jean-Jacques Delaunay de Tokyo University.

On utilise un formalisme matriciel de Jones qui prend en compte les réflexions multiples au sein des différentes couches. Deux types de matrices interviennent pour décrire la structure de nos échantillons¹⁴¹:

- matrice d'interface entre le milieu d'indice n_1 et n_2 ,

¹³⁸ B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates Appl. Phys. Lett. 79 (7), 943-945, 2001, <https://doi.org/10.1063/1.1394173>

¹³⁹ S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafellicci Jr., M. R. Davolos, Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. International Journal of Inorganic Materials 3, 749-754, 2001, [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00055-1)

¹⁴⁰ H. He, Y. Wang and Y. Zou, Photoluminescence property of ZnO-SiO₂ composites synthesized by sol-gel method, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2972-2975, 2001, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/23/017>

¹⁴¹ E. Hecht, Optics, Pearson; 4th edition (Aug. 2001)

$$I_{n1/n2} = \frac{1}{t_{n1/n2}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{n1/n2} \\ r_{n1/n2} & 1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$\text{avec } t_{n1/n2} = \frac{2 \cdot n_1}{n_1 + n_2} \quad (15)$$

$$\text{et } r_{n1/n2} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (16)$$

- matrice de propagation dans un milieu ayant un indice de réfraction n_1 et une épaisseur d_1

$$P_{n1} = \begin{bmatrix} \exp(-\beta_1) & 0 \\ 0 & \exp(\beta_1) \end{bmatrix} \quad (17)$$

$$\text{avec } \beta_1 = 2\pi \cdot n_1 \cdot d_1 / \lambda_0 \quad (18)$$

L'ensemble d'un empilement de N couches peut être décrit comme suit:

$$M = I_{air/n_1} \cdot \left(\prod_{i=1}^N P_{n_i} \cdot I_{n_i/n_{i+1}} \right) \cdot P_{n_N} \cdot I_{n_N/air} \quad (19)$$

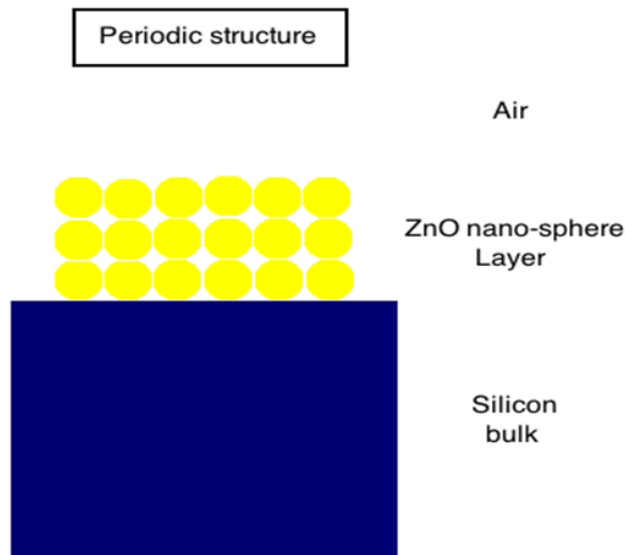


Figure 37. Structure utilisée pour les simulations de la réflectivité. Les NPs de ZnO stœchiométriques sont organisées en structure périodique sur un substrat de silicium.

Pour les besoins de la simulation, nous avons pris les valeurs de l'indice de réfraction de la littérature pour le Si¹⁴² et le ZnO¹⁴³. Nous avons supposé une épaisseur de 20 μm pour le substrat de Si pour effectuer les simulations de son absorption, la réflectivité et la transmission (voir la Figure 38).

Ensuite, nous avons regardé l'absorption, la réflectivité et la transmission pour une structure de 20 μm de Si sur laquelle se trouve 100 nm de ZnO en couche mince. Le schéma de la structure utilisée pour les simulations et les résultats sont présentés en Figure 38.

¹⁴² M. A. Green and M. J. Keevers, Optical properties of intrinsic silicon at 300 K, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 3 (3), 189-192, 1995, <https://doi.org/10.1002/pip.4670030303>

¹⁴³ K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Ch. Ino, Y. Igasaki and M. Horie, Spectroscopic ellipsometry of epitaxial ZnO layer on sapphire substrate, J. Appl. Phys. 87 (11), 7820-7824, 2000, <https://doi.org/10.1063/1.373461>

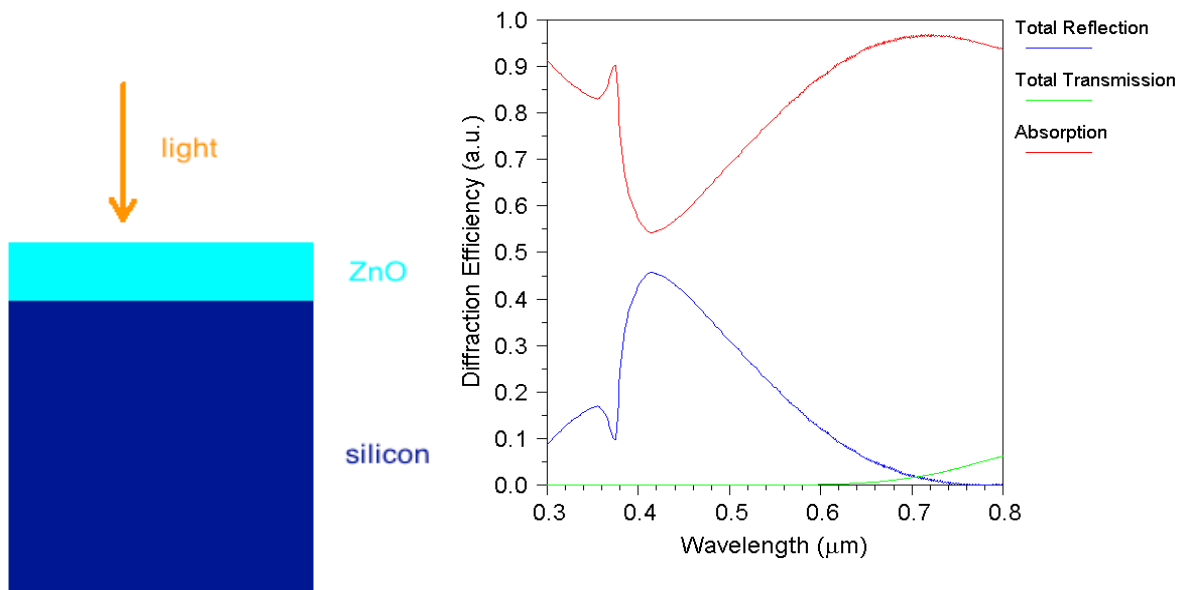


Figure 38. Structure utilisée pour les simulations et l'absorption, la réflectivité et la transmission d'une couche de 100 nm de ZnO stœchiométrique sur un substrat de Si, déterminées à partir de l'indices de réfraction complexe de deux matériaux.

La simulation d'absorption d'une couche de 100 nm des NPs de ZnO seule (voir Figure 39 pour la structure simulée et Figure 40 pour le spectre d'absorption) en fonction de leur diamètre a montré que cette absorption ne dépend que du volume du ZnO (voir la Figure 41).

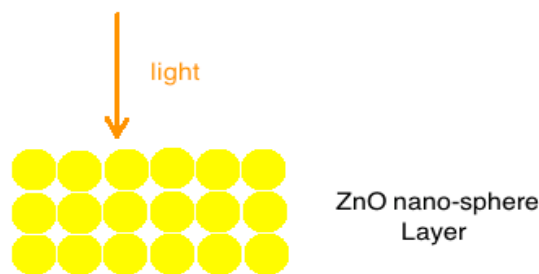


Figure 39. Structure utilisée pour la simulation d'absorption d'une couche de 100 nm des NPs de ZnO stœchiométrique de diamètre variable.

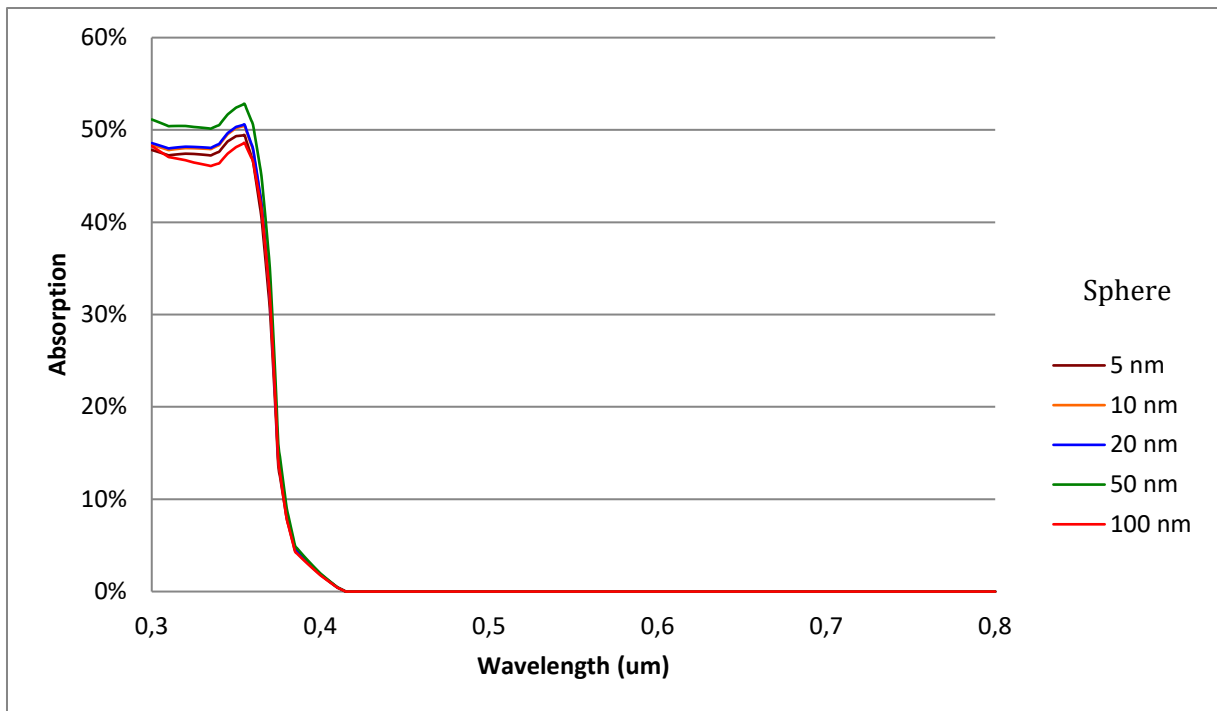


Figure 40. L'absorption d'une couche de 100 nm de NPs de ZnO pour différents diamètres de NPs, déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe.

De la même façon, nous avons simulé l'absorption et la réflectivité d'une couche de 50 nm de NPs de ZnO seule, pour deux différents diamètres de NPs, montrée en Figure 42 et en Figure 43.

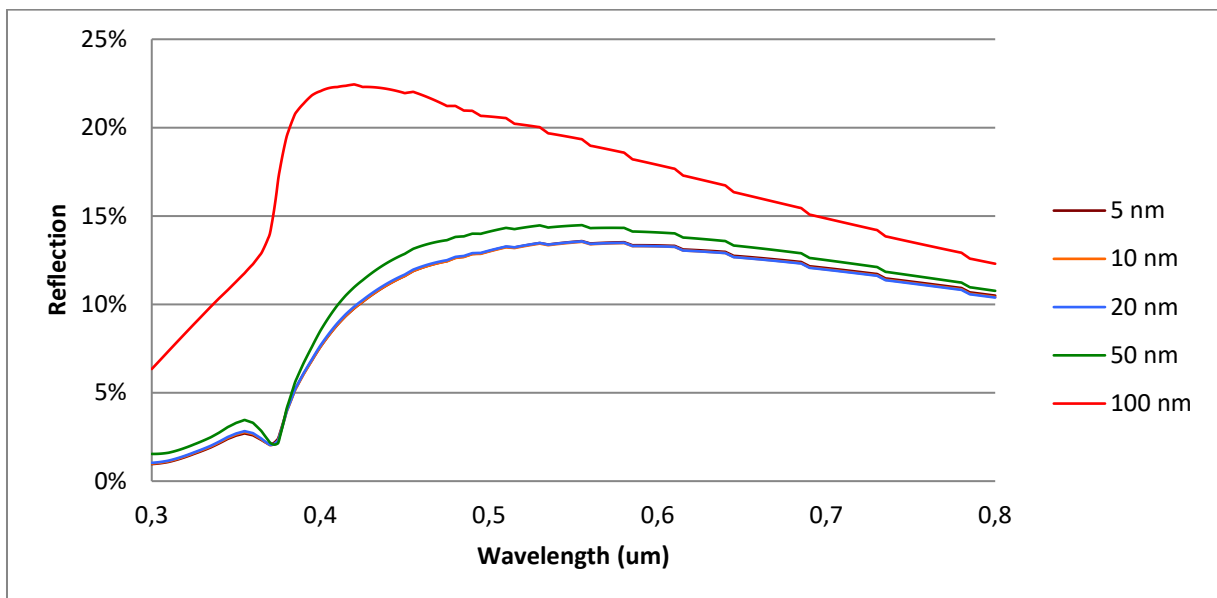


Figure 41. La réflectivité d'une couche de 100 nm de NPs de ZnO pour différents diamètres de NPs, déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe.

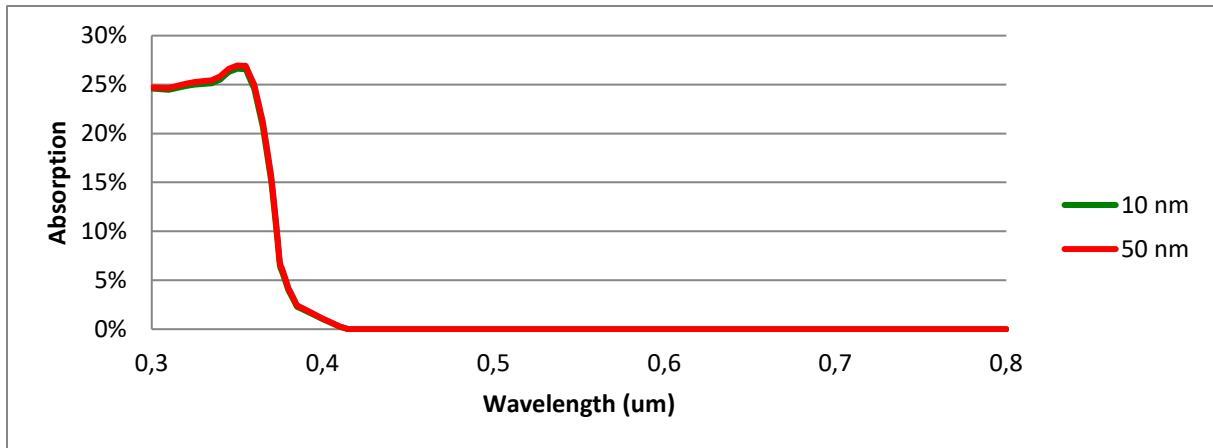


Figure 42. L'absorption d'une couche de 50 nm de NPs de ZnO seule pour deux différents diamètres de NPs, déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe.

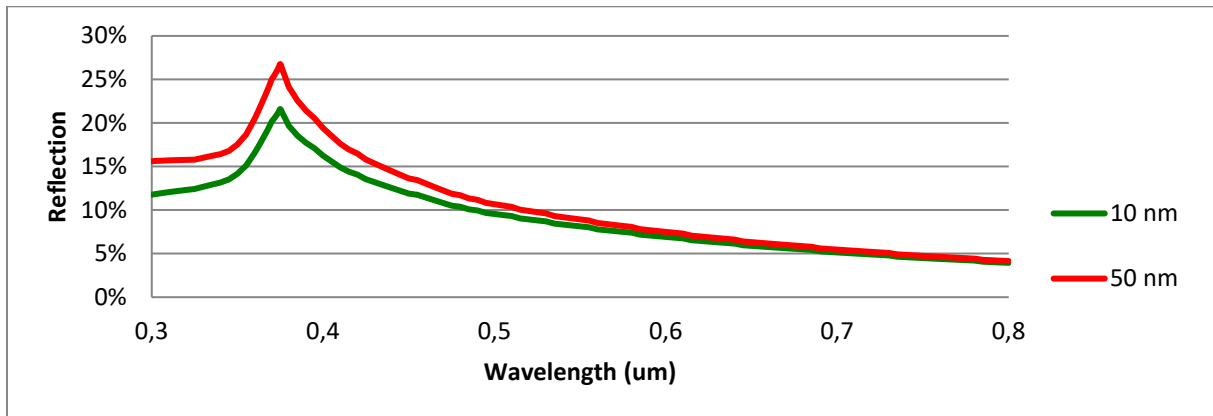


Figure 43. La réflectivité d'une couche de 50 nm de NPs de ZnO seule pour deux différents diamètres de NPs, déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe.

Ensuite, nous avons regardé l'absorption et la réflectivité pour une structure de 20 μm de Si sur laquelle se trouve 100 nm de NPs de ZnO de deux diamètres différents. Le schéma de la structure utilisée est le même que celui de la Figure 39, mais avec 20 μm de substrat de silicium au-dessous.

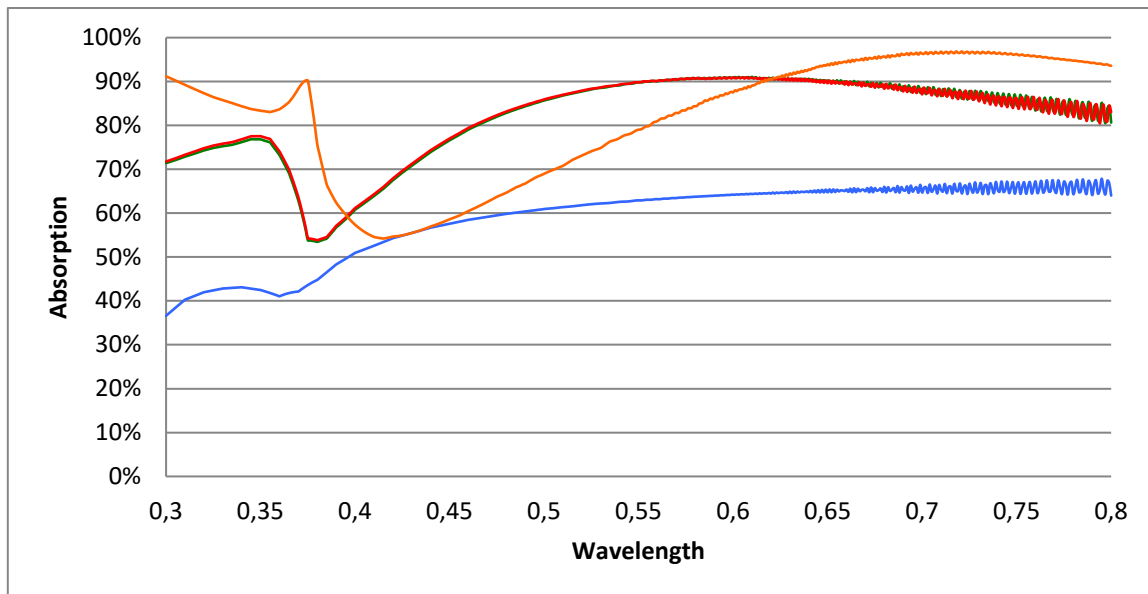


Figure 44. L'absorption d'une couche de 100 nm de ZnO et des NPs de ZnO pour deux différents diamètres de NPs (5 nm et 10 nm), déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe. Courbe bleue – substrat de silicium seul, courbe verte – NPs de ZnO de 5 nm de diamètre et 100 nm d'épaisseur, courbe rouge - NPs de ZnO de 10 nm de diamètre et 100 nm d'épaisseur, courbe orange – couche de ZnO massif.

Pour l'absorption, le diamètre des NPs ne change rien (voir la Figure 44), elle est entre 10 et 20 % plus basse dans l'UV que la couche massive de ZnO, avec un pic d'absorption vers plus courtes longueurs d'ondes pour les NPs par rapport à la couche mince. Ensuite, cette absorption est même meilleure (jusqu'à peu près 630 nm) que celle du ZnO massif.

La simulation de la réflectivité est montrée en Figure 45. On observe qu'avec la même épaisseur de 100 nm, la couche de nanoparticules de ZnO et le film de ZnO fournissent un effet anti-reflet. Pour la lumière avec la longueur d'onde de 400 nm à 600 nm, l'effet de couche des NPs est meilleur; pour la lumière avec la longueur d'onde de 600 nm à 800 nm, l'effet du film massif est meilleur. L'amélioration de l'absorption entre les deux structures est de 20 % à 30 % (NPs vs une couche de ZnO massif).

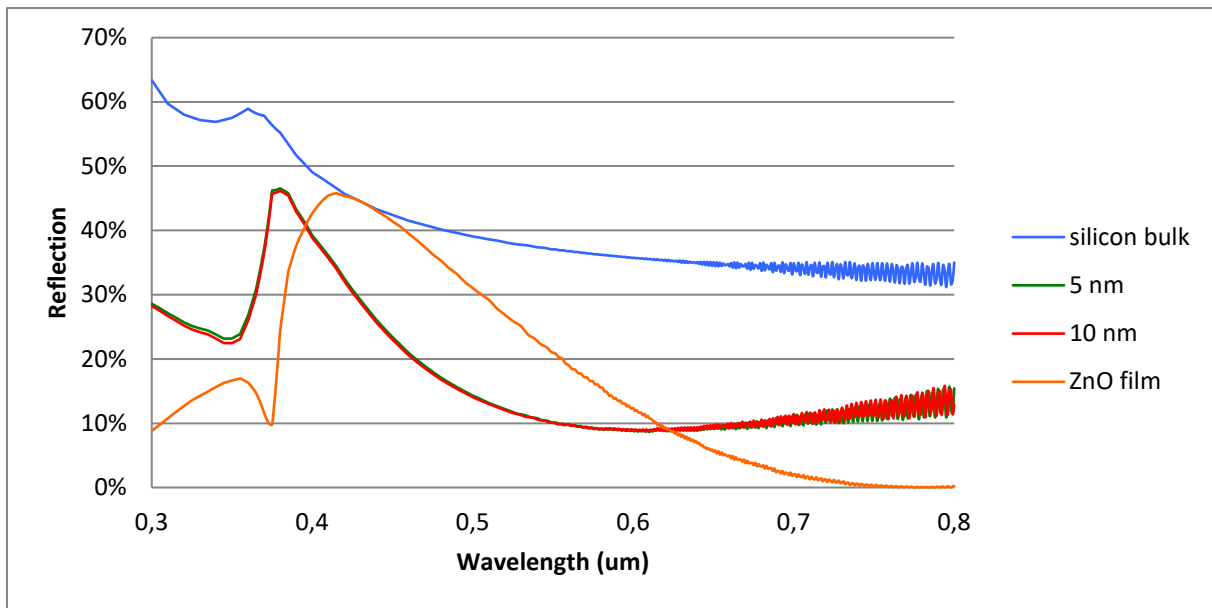


Figure 45. Réflectivité d'une couche de 100 nm de ZnO et des NPs de ZnO pour deux différents diamètres de NPs (5 nm et 10 nm), déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe. Courbe bleue – substrat de silicium seul, courbe verte – NPs de ZnO de 5 nm de diamètre et 100 nm d'épaisseur, courbe rouge - NPs de ZnO de 10 nm de diamètre et 100 nm d'épaisseur, courbe orange – couche de ZnO massif.

L'effet antireflet pour lequel les diamètres des NPs de ZnO sont inférieurs à 20 nm améliore l'absorption de la structure, lorsque l'épaisseur de la couche est de 100 nm.

L'effet antireflet de la couche contenant des NPs dépend de la longueur d'onde. Pour la lumière avec une longueur d'onde supérieure à 600 nm, l'effet de la couche avec des NPs n'est pas meilleur que celui du film massif du ZnO.

Des simulations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre l'effet de l'épaisseur de la couche, ainsi que l'effet du caractère aléatoire de la NPs (leur taille et leur position dans la couche). Ensuite, il faudra prendre en compte la concentration en espèces luminescentes, le phénomène d'agrégation des NPs (facteur avéré d'extinction de la luminescence), la possibilité de réabsorption de la lumière générée par l'effet de down-shifting, etc. L'intégration d'une telle structure sans la down-conversion de fréquence a déjà permis un gain significatif en réflectivité. La Figure 46 montre les domaines du spectre solaire propices à la down et up-conversion de fréquence qui peuvent être utilisées par une cellule solaire « classique » en silicium (à jonction unique). L'idée était d'ajouter une couche de down-shifter de fréquence à la structure d'une cellule solaire, pour absorber la lumière UV (alors dans la zone spectrale où les cellules en Si ne sont pas très efficaces) et la convertir en lumière visible et de ce fait, augmenter le rendement des cellules silicium. ZnO NPs peuvent être utilisées à ce fin, car leur spectre d'émission luminescente visible donne la lumière dans les longueurs où le rendement quantique des cellules silicium est le meilleur (voir la Figure 59).

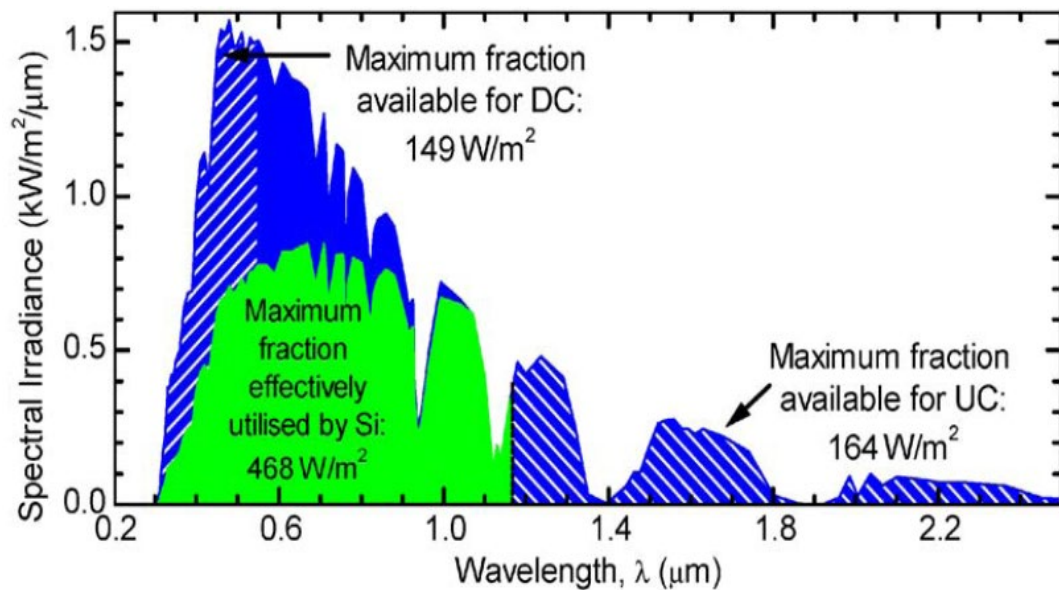


Figure 46. Spectre d'émission solaire AM1,5 montrant la fraction actuellement absorbée par une cellule solaire en silicium (Si) et les régions du spectre qui peuvent contribuer à la up-conversion et down-shifting (UC et DC, respectivement). λ - longueur d'onde¹⁴⁴.

Ces simulations nous ont permis de prouver l'effet antireflet (AR) de la couche des NPs de ZnO, sans prendre en compte l'effet de down-shifting. Ensuite nous avons simulé le comportement des cellules solaires avec une couche de down-shifter tel que ZnO sur différentes cellules solaires. Les simulations du rendement quantique externe (EQE) d'une cellule solaire Si (sans couche réfléchissante), une cellule Cuivre Indium Gallium Sélénure (CuIn_{1-x}Ga_xSe ou CIGS avec une couche de ZnO intrinsèque comme contact) et un CdTe (avec d'ITO comme couche de contact) ont été réalisées à l'aide du programme SCAPS®¹⁴⁵.

La Figure 47 présente les résultats des mesures d'EQE sur la cellule solaire Si recouverte d'une couche de passivation en SiO₂ et avec une couche de down-shifter en NPs de ZnO_x d'environ 10 nm déposée par la méthode de LECBD. Les NPs de ZnO_x ne sont pas stœchiométriques.

Une amélioration dans deux régions spectrales (le visible et proche infrarouge) a été observée dans le cas de la cellule solaire monocristalline Si recouverte d'une couche de NPs de ZnO_x (voir la Figure 47). On peut remarquer que les caractéristiques EQE obtenues sont modifiées dans trois régions spectrales spécifiques. De l'UV jusqu'à 525 nm, l'EQE diminue légèrement en raison de l'absorption de la lumière dans la couche de down-shifter. D'environ 525 nm jusqu'à 875 nm, la luminescence des NPs de ZnO_x est négligeable et seul l'effet antireflet dû à cette couche améliore l'EQE, avec une valeur moyenne de 2,9 %. Pour les photons allant de 875 nm jusqu'à 1100 nm, l'effet de la luminescence est également insignifiant, mais un indice de réfraction approprié de la couche des NPs de ZnO_x permet de nouveau une amélioration de l'EQE, avec une valeur moyenne de 8,5 %. Un véritable gain d'efficacité en raison de l'effet

¹⁴⁴ B. S. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (15), 2329–2337, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.035>

¹⁴⁵ A. Niemegeers, M. Burgelman, Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells, in: *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New York, 901–904, 1996, <http://hdl.handle.net/1854/LU-264195>

antireflet a été observé¹⁴⁶. Ceci a été aussi observé pour les NPs de ZnO dans la matrice de PMMA ayant les tailles d'environ 5 nm et même un léger gain en puissance de conversion a pu être obtenu (9,57 % sans la couche AR en NPs de ZnO et PMMA, 11,41 % avec¹⁴⁷).

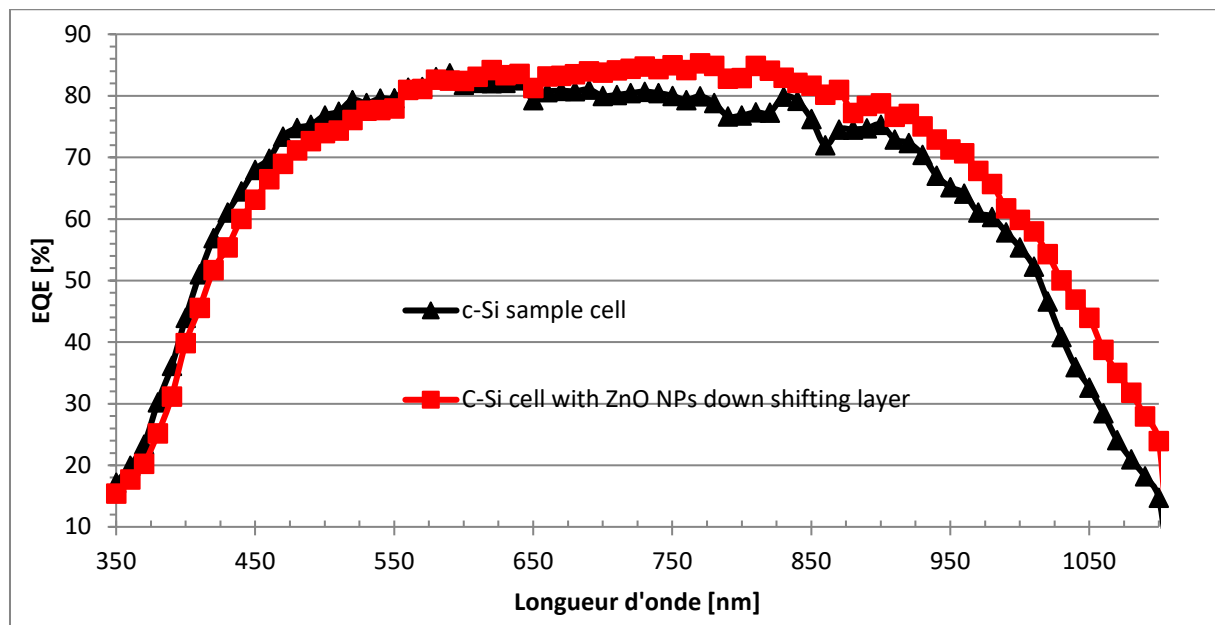


Figure 47. Caractéristique EQE de la cellule solaire monocristalline Si (c-Si) sans (triangles noirs) et avec (carrés rouges) couche de down-shifter des NPs ZnO_x placée sur la surface de la cellule¹⁴⁶.

Les caractéristiques d'EQE et courant-tension (I-V) pour trois types de cellules (Si, CIGS et CdTe) avec une couche de ZnO massif et avec une couche des NPs de ZnO_x à leur surface sont montrées en Figure 48 et Figure 49, respectivement.

À partir des simulations SCAPS® obtenues à partir des caractéristiques EQE et I-V et la mesure de l'EQE (dans le cas de la cellule solaire Si), le bénéfice provenant de la présence de la couche des NPs de ZnO_x dans la structure des cellules solaires a été confirmée. Le rendement et la densité du courant ont été améliorés pour les cellules solaires recouvertes de NPs de ZnO_x. Une augmentation de l'efficacité a été obtenue pour la cellule cristalline Si; cependant, pour les cellules CIGS et CdTe, une croissance relative de l'efficacité de 5,1 % et 15,1 % a été atteinte, respectivement. Seulement dans le cas de la cellule solaire CdTe, une petite baisse de la valeur FF a été observée, ce qui est typique pour ce type de cellules, lorsque l'augmentation du courant de court-circuit se produit¹⁴⁸ (voir Tableau 4).

Comme attendu, la valeur du circuit ouvert (V_{OC}) des cellules avec une couche des NPs de ZnO_x n'a été que très légèrement affectée par le spectre de la lumière solaire, car il dépend principalement de la bande interdite du matériau actif de la cellule solaire. Contrairement aux courbes d'EQE obtenues, les caractéristiques I-V simulées des cellules solaires sont fortement

¹⁴⁶ A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska, Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the down-shifting effect, *Microelectronic Engineering* 127, 51-56, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.025>

¹⁴⁷ A. Flores-Pacheco, J. R. Montes-Bojórquez, M. E. Alvarez-Ramos, A. A. Ayón, Down-shifting and antireflective effects of ZnO/PMMA thin films and their influence on silicon solar cells performance, *Micro and Nano Engineering* 15, 100128 (9 pp), 2022, <https://doi.org/10.1016/j.mne.2022.100128>.

¹⁴⁸ M. Sibiński, Cadmium telluride solar cells, thèse de doctorat, Lodz University of Technology, Lodz, Poland, 2008.

affectées par la présence de la couche de down-shifter photoluminescent à leur surface. La modification du spectre d'émission solaire AM 1,5 par l'émission des NPs de ZnO_x permet de mettre en évidence le changement de la forme des caractéristiques I–V, ainsi que de l'efficacité finale et de la valeur du FF.

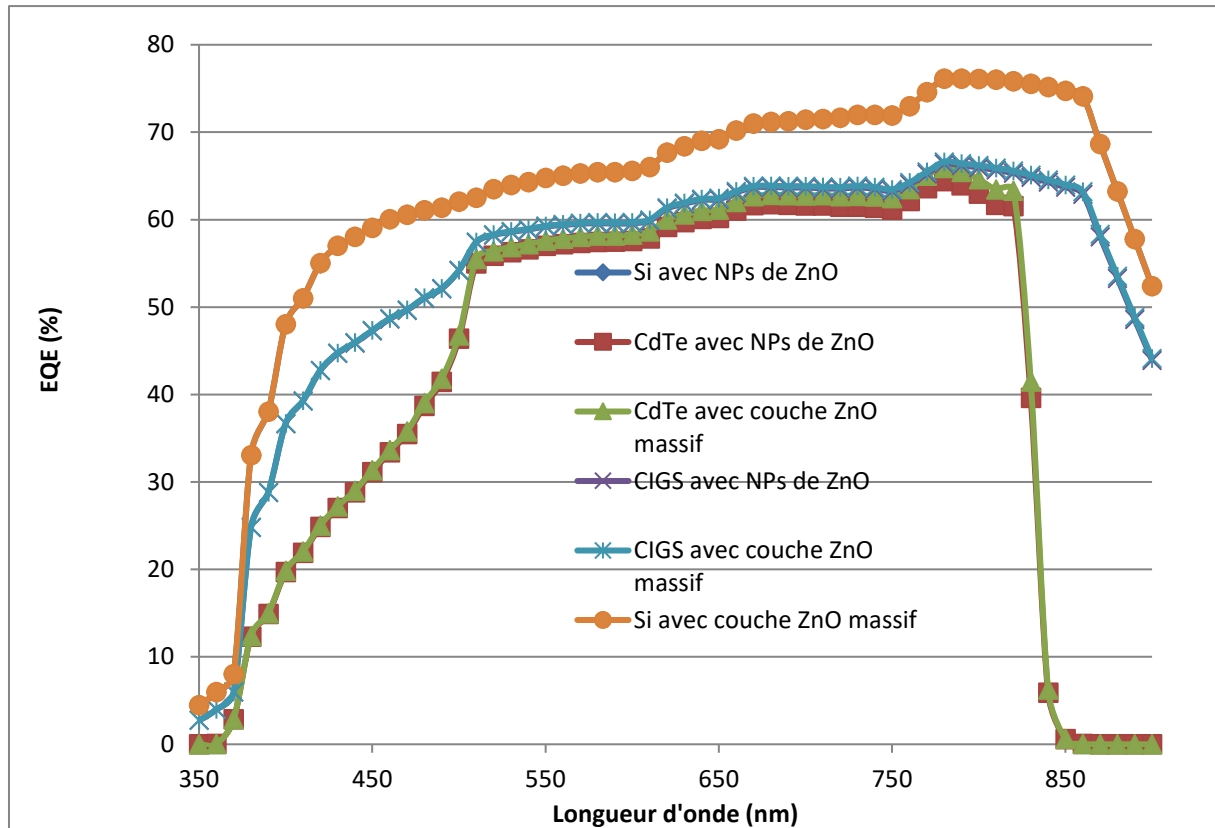


Figure 48. Le rendement quantique externe (EQE, and External Quantum Efficiency) simulé à l'aide du programme SCAPS® des cellules solaires Si, CIGS et CdTe, recouvertes soit par une couche antireflet massive de ZnO (marquée « ZnO massif » dans la légende) soit par une couche de down-shifter composée des NPs de ZnO (marqué « NPs de ZnO » dans la légende), en tenant compte de la modification du spectre d'éclairement solaire par la présence de la couche de down-shifter dans la structure de la cellule¹⁴⁶.

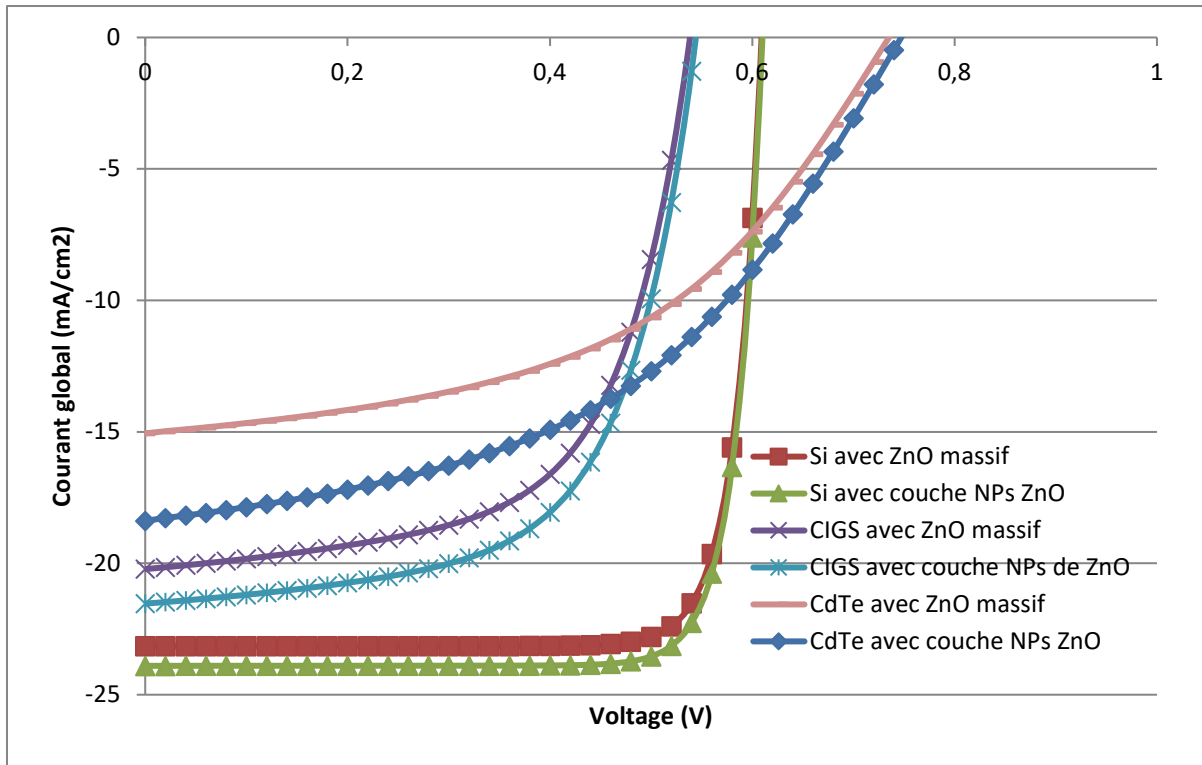


Figure 49. Les simulations des caractéristiques I–V obtenues à l'aide du programme SCAPS® pour des cellules solaires Si, CIGS et CdTe avec couche antireflet passive ZnO (marquée « avec ZnO massif" dans la légende) ou avec une couche de down-shifter composée des NPs de ZnO_x (marquée comme "avec couche NPs ZnO" dans la légende) sur leur dessus, sous un éclairage AM 1,5¹⁴⁶.

Tableau 4. Comparaison de l'influence de la couche de ZnO massif et de la couche de NPs de ZnO_x sur les paramètres électriques des cellules solaires Si, CdTe et CIGS.

Type de la cellule	η (%)	FF (%)	J _{sc} (mA/cm ²)
Cellule Si avec une couche de ZnO massif	11.68	82.88	23.16
Cellule Si avec une couche de NPs de ZnO _x	11.69	82.90	23.90
CIGS avec une couche de ZnO massif	6.66	61.16	20.22
CIGS avec une couche de NPs de ZnO _x	7.00	61.88	21.53
CdTe avec une couche de ZnO massif	5.33	48.12	15.06
CdTe avec une couche de NPs de ZnO _x	6.14	46.30	18.39

3.1.2. Fabrication des nanoparticules de ZnO par LECBD pour les applications de down-shifting dans les cellules solaires

Les premières études, effectuées dans le cadre du master et thèse de Mme Yao Zhu, que j'ai co-encadrés, étaient sur des photodiodes silicium commerciales (Hamamatsu S7686 ayant une sensibilité spectrale proche de celle d'un œil humain) recouvertes de 2 nm de ZnO déposées par LECBD¹⁵. Nous nous attendions à l'amélioration du rendement de ces diodes dans l'UV. La Figure 50 montre l'efficacité quantique externe de la photodiode en Si avant et après le dépôt d'une couche de 2 nm d'épaisseur des NPs de ZnO à sa surface.

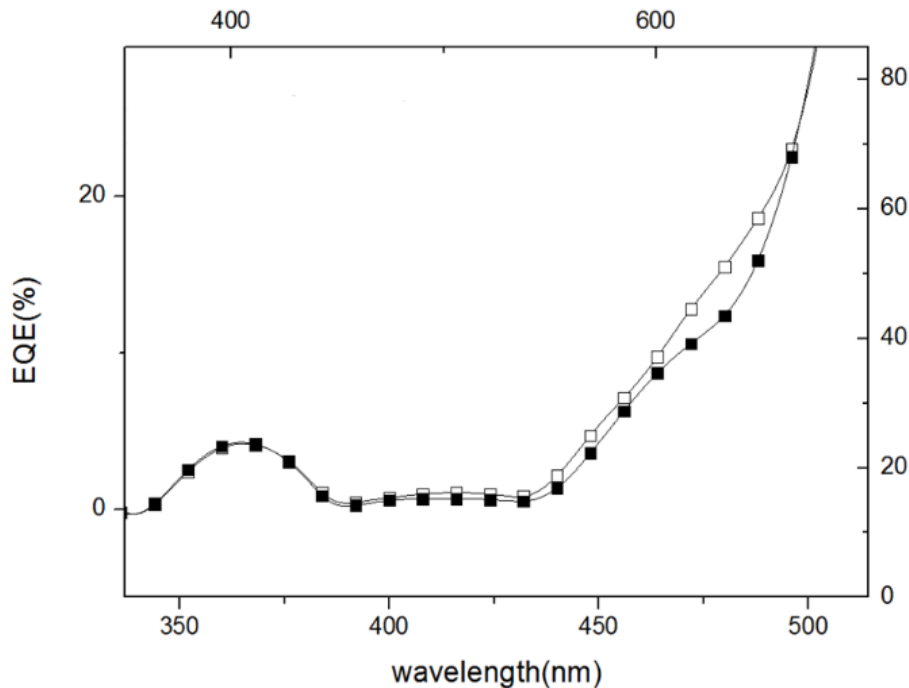


Figure 50. Le rendement quantique externe de la photodiode Si avec une faible efficacité quantique initiale dans l'UV avant (carrés pleins) et après (carrés vides) le dépôt de couche de ZnO de 2 nm d'épaisseur sur la face avant de l'appareil. Une augmentation de la réponse de la photodiode peut être observée entre 430 nm et 500 nm.

Il existe deux mécanismes principaux qui affectent l'EQE caractéristiques d'une photodiode après le dépôt d'une couche de NPs de ZnO sur la face avant de celle-ci: la première est l'effet de down-shifting et l'autre est le changement de la transmission lié à l'épaisseur et à la morphologie (rugosité, porosité, etc.) de la couche de NPs de ZnO. Comme les photons de haute énergie (UV) arrivent sur la couche de NPs de ZnO, ils sont absorbés et la lumière visible est émise via le phénomène de down-shifting. Cependant, à mesure qu'on augmente l'épaisseur de la couche des NPs de ZnO, sa transmission dans le visible diminue. Plus de lumière solaire incidente sera réfléchiée ou absorbée par la couche de NPs de ZnO placée sur la face avant de l'appareil, de sorte que l'EQE global diminuera à la fois dans la gamme spectrale d'UV et du visible. Ainsi, l'épaisseur de la couche de down-shifter est un paramètre très important qui sera toujours à optimiser.

Après la déposition de la couche de ZnO NPs, les pertes par réflexion et l'absorption peuvent avoir un effet négatif sur l'EQE des photodiodes, ce qui n'est pas compensé par l'effet de down-shifting. Pour les photodiodes Si utilisées ici, avant le dépôt des NPs ZnO, leur EQE était juste d'environ 8 % dans la gamme spectrale des UV. Après que nous ayons déposé la couche de NPs de ZnO sur la face avant du photodiode, le mécanisme de down-shifting a contrebalancé positivement l'effet négatif des pertes par la réflexion et l'absorption. En particulier, l'effet de down-shifting est bénéfique pour l'EQE de la photodiode pour les longueurs d'onde comprises entre 430 nm et 500 nm, comme le montre la Figure 50.

Nous avons étudié l'influence des conditions de dépôt sur la photoluminescence des NPs de ZnO déposées par la technique de LECBD.

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par la technique de LECBD, décrite déjà sur la page 24. La cible est constituée d'une poudre de ZnO stœchiométrique (pur à 99,99 %) qui a été précédemment pressée et chauffée dans un four à 1173 K sous atmosphère d'oxygène pendant 8 h. La taille des NPs, leur stœchiométrie, la cristallinité et la qualité de surface peuvent

être ajustées via le contrôle des paramètres dans l'enceinte lors de la synthèse des NPs. L'oxygène était injecté dans le plasma dans la chambre de nucléation avec différentes pressions partielles par rapport à la pression d'Ar, afin de faire varier la stœchiométrie des NPs de ZnO. Il convient de noter que l'ensemble des clusters de ZnO déposés a la même stœchiométrie que ce plasma. L'étude des NPs par microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction des rayons X a montré que les NPs sont cristallisées dans la structure wurtzite¹⁴⁹. La composition atomique et la masse surfacique des dépôts de ZnO ont été mesurées par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). L'analyse a été réalisée par le Dr Bruno Canut à l'aide d'ions 4He^+ d'énergie 2 MeV délivrés par l'accélérateur 4 MV Van de Graaff de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Les particules rétrodiffusées ont été détectées avec une jonction implantée de résolution de 13 keV réglée à un angle de 172° par rapport à l'axe du faisceau.

Les expériences de photoluminescence (PL) à température ambiante ont été réalisées avec un laser à argon doublé en fréquence à 244 nm. Le signal PL a été détecté à l'aide d'un monochromateur Jobin-Yvon HR 640 utilisant un réseau de 600 traits/mm blazé à 500 nm puis collecté par un photomultiplicateur GaAs (Hamamatsu H5701-50, sensible entre 185 et 900 nm). Dans tous les cas les spectres ont été corrigés par la réponse spectrale du système et normalisés à leur maximum.

Il apparaît que selon le mode d'incorporation de l'oxygène dans les NPs, des particules de stœchiométriques identique présentent des propriétés de l'émission photoluminescente bien différentes¹⁵⁰. Les études de la PL et de cathodoluminescence ont montré que l'ajout d'oxygène post-dépôt n'améliore pas de manière significative la stœchiométrie des NPs de ZnO¹⁵⁰. Ainsi, si nous voulons obtenir des NPs de ZnO non-stœchiométriques avec une luminescence efficace dans le visible (nécessaire pour le down-shifting), nous devons faire varier la pression d'oxygène dans le plasma pendant le LECBD, ce qui permettra de varier le taux des défauts liés à l'oxygène dans la maille cristalline du ZnO et ainsi sa cristallinité.

Nous avons étudié les couches minces des NPs de ZnO déposées sous différentes pressions partielles d'oxygène: 25 % du gaz tampon (résultant en NPs de ZnO_x stœchiométriques, avec $x = 1$), 12,5 % et 7 % du gaz tampon (résultant en NPs de ZnO_x non-stœchiométriques, avec des valeurs nominales de $x = 0,5$ et $0,28$, respectivement). Ensuite, les spectres PL des films fabriqués ont été mesurés. Comme le montre la Figure 51, deux pics de PL sont observés pour tous les échantillons - l'émission excitonique et la bande de luminescence dans le visible. Dans le cas des NPs non-stœchiométriques, on observe une émission verte et rouge, au détriment de l'émission excitonique. La contribution excitonique se situe vers 378 nm, comme déjà observé pour d'autres nanostructures de ZnO¹⁵¹. La bande de luminescence verte liée aux défauts est généralement observée autour de 530 nm. Il est à noter que le rapport entre ces deux contributions à la PL est souvent utilisé comme mesure indirecte de la qualité cristalline de structures de ZnO déposées.

L'émission de lumière dans le visible provient des défauts d'oxygène (principalement des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin ou les complexes liés à ces lacunes) et nous avons observé que le rapport entre la bande d'émission excitonique et la bande d'émission de photoluminescence visible (PL) peut être ajusté via la pression d'oxygène appliquée pendant le

¹⁴⁹ A. Apostoluk, B. Masenelli, E. Tupin, B. Canut, D. Hapiuk, P. Mélinon, J.-J. Delaunay, Efficient ultraviolet light frequency down-shifting by a film of ZnO nanoparticles, *International Journal of Nanoscience* 11, 1240022 (5 pp), 2012, <https://doi.org/10.1142/S0219581X12400224>

¹⁵⁰ D. Tainoff, B. Masenelli, O. Boisron, G. Guiraud, P. Mélinon, Crystallinity, Stoichiometry, and Luminescence of High Quality ZnO Nanoclusters, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (33), 12623–12627, 2008, <https://doi.org/10.1021/jp8006156>

¹⁵¹ A. B. Djurišić, Y. H. Leung, Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Small* 2 (8-9), 944–961, 2006, <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>

dépôt par le LECBD des NPs de ZnO. La plus forte émission visible, indiquant le que le matériau absorbe la lumière UV et émet efficacement (et ainsi, indique un down-shifting efficace), a été observée dans le film des NPs de ZnO_x pour lequel x = 0,5 (déposé sous 12,5 % d'oxygène dans le gaz tampon). Comme on peut voir dans la Figure 51, le signal de PL pour les NPs de ZnO_x avec une valeur nominale de x = 0,5 (12,5 % d'oxygène dans le gaz tampon) était supérieur à la luminescence visible des films ayant x = 1 (25 % d'oxygène dans le gaz tampon) et x = 0,28 comme valeur nominale (7 % d'oxygène dans le gaz tampon). Ce résultat indique clairement qu'il existe une pression partielle d'oxygène optimale dans le gaz tampon injecté lors du LECBD, ce qui permet d'obtenir des NPs de relativement mauvaise qualité cristalline, avec des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline. La qualité cristalline "relativement mauvaise" veut dire que le matériau n'est pas totalement amorphe, mais seulement possède une certaine quantité des défauts qui sont à l'origine de l'émission dans le visible.

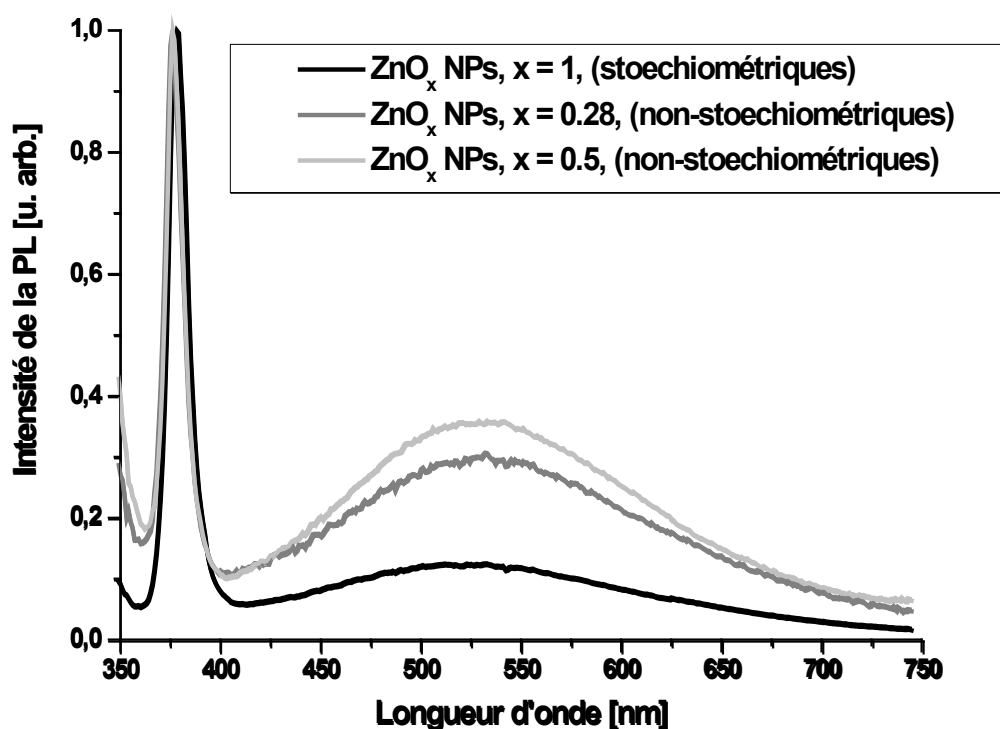


Figure 51. Les spectres de photoluminescence des NPs de ZnO_x en fonction de leur stoechiométrie. On peut voir clairement que la PL maximale dans le visible maximum est obtenue pour la stoechiométrie de x = 0.5.

Tous les films de ZnO NPs ont été exposés à l'air ambiant après dépôt et comme ils sont très poreux, l'adsorption d'oxygène à la surface des NPs s'est produite. Cette adsorption de surface améliore l'émission de luminescence verte, ce qui est également bénéfique pour le down-shifting. L'influence de la durée d'exposition à l'air ambiant sur l'intensité de la PL est présentée sur la Figure 52. On peut observer que l'exposition de 72 h entraîne un signal de luminescence plus élevé que pour l'exposition de 24 h, car probablement après 72 h, plus d'oxygène a été absorbé à la surface des NPs ZnO qu'après 24 h. La même mesure a été effectuée pour le ZnO_x avec la valeur nominale de x = 0,28 et elle n'a montré aucun changement dans l'intensité du signal de la PL après 72 h par rapport à la PL mesurée après 24 h d'exposition à l'air, ce qui

suggère que les NPs ZnO_x avec une valeur nominale de $x = 0,5$ sont plus efficaces pour le down-shifting.

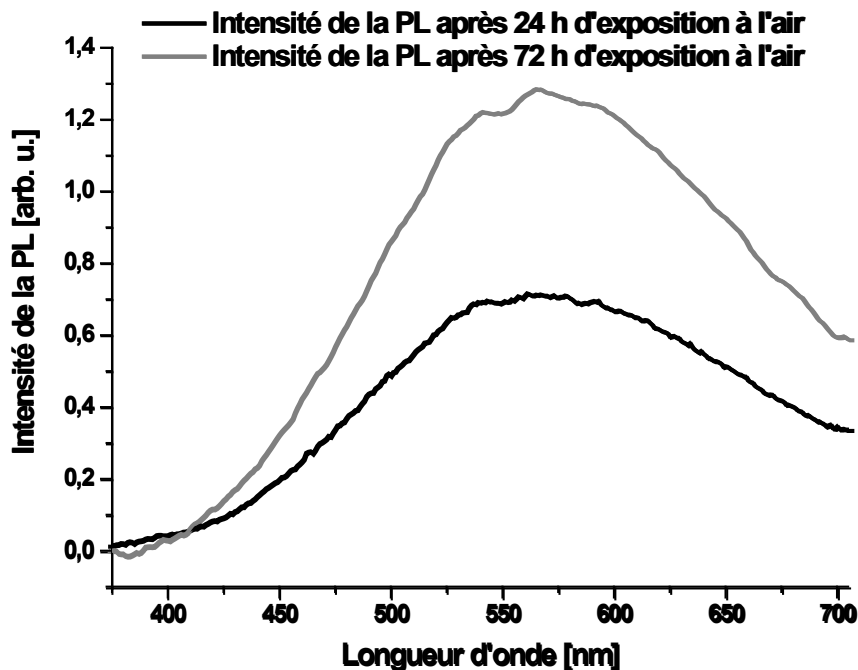


Figure 52. Les spectres PL des NPs de ZnO_x ayant $x = 0,5$, réalisés 24 heures et 72 heures après le dépôt du film de ZnO exposés à l'air ambiant. L'augmentation du PL après 72 h d'exposition à l'air indique l'adsorption efficace de l'oxygène à la surface des NPs de ZnO.

La stœchiométrie des NPs fabriquées par LECBD, mesurée par Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) a montré que, étrangement, pour tous les films étudiés, les NPs de ZnO_x sont stœchiométriques ($x = 1$). A première vue, ceci n'est pas logique, car les paramètres de LECBD utilisés pour la synthèse devraient aboutir à des NPs de ZnO ayant la stœchiométrie variable, des lacunes en oxygène (ZnO_x non-stœchiométrique) dans le cas de 7 % et 12,5 % d'oxygène dans le gaz tampon. Dans l'exemple du spectre RBS donné en Figure 53, la teneur en oxygène attendue était de $x = 0,28$. On pense que la couche de NPs a adsorbé l'oxygène de l'atmosphère ambiante, remplissant les lacunes à la surface des NPs, ce qui contribue à l'amélioration du signal de la PL visible des NPs. La rugosité élevée du film ZnO NPs, qui peut être mise en évidence par la queue à faible énergie du signal Zn sur la figure, qui soutient l'hypothèse d'une réactivité chimique accrue du dépôt. Il faut également noter que la qualité cristalline de ces NPs est loin d'être parfaite, ce qui est également bénéfique pour le signal de la PL.

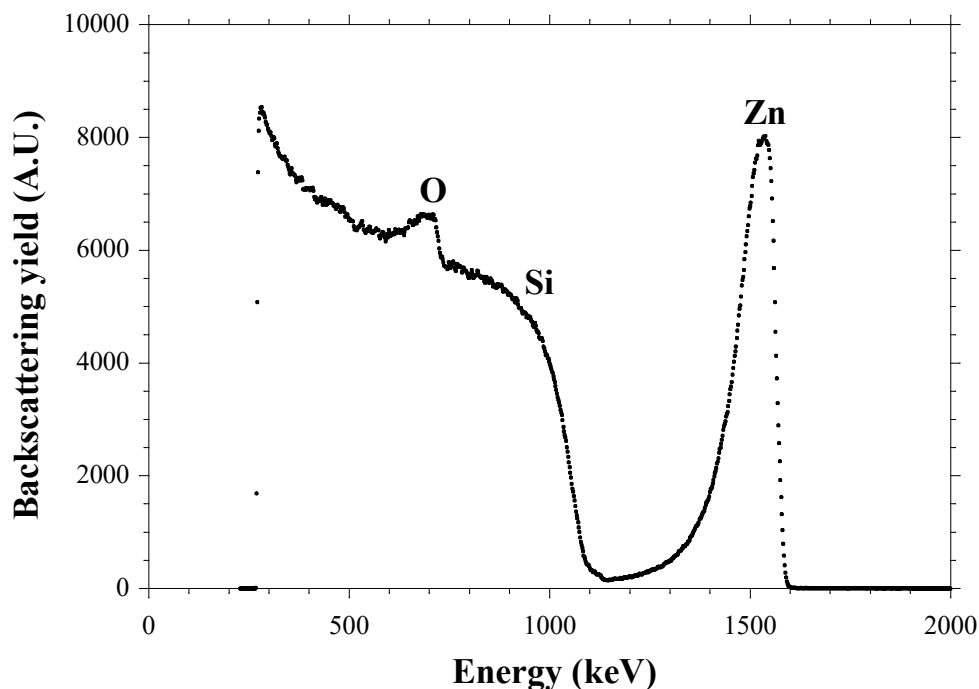


Figure 53. Spectre RBS enregistré pour des NPs de ZnO_x avec une valeur nominale $x = 0,28$. En prenant en compte les incertitudes expérimentales, le dépôt est stœchiométrique (valeur mesurée: $x = 1$) et sa masse surfacique est de $66 \mu g \cdot cm^{-2}$. Conditions d'analyse: ions $4He^+$ d'énergie 2 MeV, angle de détection de 172° .

Ceci montre que plus que la stœchiométrie elle-même, la quantité des défauts (surtout des lacunes d'oxygène) est responsable de la luminescence dans le visible des NPs de ZnO^{150} .

Cependant, la fabrication des nanoparticules par la technique de LECBD ne permet pas d'envisager les dépôts sur les larges surfaces, épais, qui peuvent être réalisés rapidement et à faible coût. La LECBD, malgré d'indéniables avantages surtout quand les autres techniques de dépôt font défaut²³, demande un équipement assez lourd; c'est une technique de fabrication coûteuse et limitée à des petites surfaces. De ce fait, pour envisager de futures applications industrielles, nous avons été obligés de chercher les méthodes de synthèse des NPs de ZnO à plus faible coût et plus large échelle.

3.1.3. Fabrication des nanoparticules de ZnO par la méthode sol-gel pour les applications de down-shifting dans les cellules solaires

3.1.3.1. Synthèse de NPs de ZnO par co-précipitation

Dans ce contexte, nous avons contacté l'équipe du Prof. Stéphane Danièle de Laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M, UMR 5128 CPE Lyon-CNRS-Université Lyon 1) du CPE (précédemment à l'IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, UMR5256), qui travaille sur l'ingénierie moléculaire en chimie inorganique (chimie de coordination et organométallique) afin de concevoir des précurseurs de nouveaux nanomatériaux accordables (hybrides) par des procédés de « chimie douce » en solution (Sol-Gel ou ang. Metal-Oxide Decomposition, MOD) ou en phase gazeuse (l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques - EPVOM, aussi connue comme MOVPE - metalorganic vapor phase epitaxy ou encore MOCVD - metalorganic chemical vapor deposition, terme plus général) ou ang. Atomic Layer Deposition, ALD). Ce savoir-faire

complet offre une manière unique d'établir des relations entre les précurseurs et le matériau final afin de mieux comprendre leur transformation et de développer des matériaux innovants pour diverses applications (en catalyse, énergie, optique, environnement, recyclage et microélectronique).

Depuis 2012 et dans le cadre de 2 thèses que j'ai co-encadrées et des Projets de Fin d'Etude (PFE), nous menons en commun des travaux visant à l'intégration de couches minces à conversion de fréquence sur les cellules solaires et diodes luminescentes blanches.

Augmenter le rendement des cellules solaires en incluant dans leur structure une couche de conversion de fréquences, sans rehausser significativement leur coût de fabrication, reste un défi majeur actuel. Le but de notre recherche est de développer un procédé de fabrication des NPs de ZnO à faible coût et à large échelle ayant des propriétés luminescentes à haut rendement. L'objectif final sera obtention des couches uniformes qui pourraient être déposées sur une grande surface, soit sur les cellules solaires, soit pour les diodes luminescentes blanches.

Une des premières études, dans le cadre de thèse de Mme Yao Zhu que j'ai co-encadrée, était réalisée sur de cellules solaires en silicium, en tirant parti de la technologie qui est déjà industriellement mature. Nous avons étudié la synthèse via la co-précipitation et l'hydrolyse de ZnEt₂ (diéthyle de zinc, Figure 54), un composé hautement pyrophorique, de formule Zn(C₂H₅)₂.

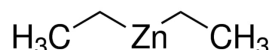


Figure 54. Structure de la molécule de diéthyle de zinc¹⁵².

La méthode de co-précipitation, possède plusieurs avantages, entre autres le rendement de la synthèse élevé, et la distribution étroite de taille des nanoparticules obtenues. De plus, faire la synthèse des nanoparticules dans l'eau est un atout environnemental et commercial non négligeable. La co-précipitation est réalisée par l'addition d'une base sous agitation et sous atmosphère non oxydante et à température ambiante, conduisant à la formation de nanoparticules. Les paramètres clés de processus qui régissent les propriétés de nanoparticules finales sont le type et le rapport molaire du sel utilisé, la température, le pH et la force ionique du milieu réactionnel. Elle permet un contrôle facile des paramètres de synthèse et divers tensioactifs peuvent être ajoutés lors de la synthèse pour protéger les nanoparticules (NPs). De nombreux rapports ont été publiés sur les nanostructures de ZnO synthétisées par la méthode de co-précipitation^{153,154}. Le solvant et la nature et la quantité de cations alcalins sont considérés comme les paramètres les plus importants qui affectent la taille de la nanostructure et influencent ainsi les émissions de défauts^{155,156}. LiOH induit généralement une taille plus petite des NPs de ZnO par rapport à KOH ou NaOH¹⁵⁵. Cependant, dans la littérature, l'influence des paramètres de synthèse est rarement corrélée à la nature des centres d'émission (nature des défauts) dans les nanostructures de ZnO. Dans notre travail, des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées via la méthode de co-précipitation et l'influence des conditions de synthèse (telles que la nature du précurseur, le type et la quantité d'hydroxyde alcalin et le solvant) a été étudié

¹⁵²https://www.sigmaaldrich.com/AU/en/product/aldrich/256781?gclid=Cj0KCQjwuLShBhC_ARIsAFod4fLZjOZ9zIppqP3Tln9guVA8JU5AtrMxrMdgZuQn5efaDdFYiCdSWrEaAsncEALw_wcB&gelsrc=aw.ds

¹⁵³ M. Farahmandjou, S. Jurablu, Co-precipitation Synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles by zinc nitrate precursor, Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater. 3, 179, 2014, http://ijbihn.iauvaramin.ac.ir/article_640348.html

¹⁵⁴ U. Manzoor, M. Islam, L. Tabassam, S. U. Rahman, Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method, Physica E 41, 1669, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.05.016>

¹⁵⁵ J. Singh, B. Mittu, A. Chauhan, A. Sharma, M. L. Singla, Role of alkali metal hydroxide in controlling the size of ZnO nanoparticles in non-aqueous medium, Int. J. Fundamental Applied Sci. 1, 91, 2012, <http://www.bma.org.in/>

¹⁵⁶ H. M. Xiong, R. Z. Ma, S. F. Wang, Y. Y. Xia, Photoluminescent ZnO nanoparticles synthesized at the interface between air and triethylene glycol, J. Mater. Chem. 21, 3178-3182, 2011, <https://doi.org/10.1039/C0JM02577A>

sur la qualité cristalline, la taille, la morphologie et les propriétés optiques des nanoparticules obtenues.

Pour synthétiser les NPs utilisées dans les couches de down-shifters, l'équipe de Prof. Stéphane Danièle a dissous 120 mmol (4,4 g) d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 70 ml d'éthanol ou d'eau sous agitation. Ensuite, 80 mmol (4,488 g) d'hydroxyde de potassium (KOH) ont été dissous dans 10 ml d'éthanol sous agitation vigoureuse, puis refroidis à température ambiante. La solution de KOH a ensuite été ajoutée goutte à goutte dans la solution d'acétate de zinc à l'aide d'une seringue. Le milieu réactionnel a encore été agité pendant 1 heure, puis centrifugé à 4000 tours/min pendant 10 minutes, de manière à isoler le solide ZnO formé. Deux étapes de lavage avec 20 ml d'eau suivies d'un lavage avec 20 ml d'éthanol ont été réalisées avant de placer le solide blanc résultant dans une étuve à 70 °C pendant 4 heures. Dans certaines synthèses, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été remplacé par du sulfate de zinc (ZnSO_4) et KOH a été remplacé par quantités variables de LiOH : les rapports du volume de solution de LiOH à l'acétate de zinc étant soit 2:1 (2 éq.) ou 4:1 (4 éq.), afin de comparer le rôle du précurseur et de l'ion alcalin sur l'émission lumineuse des nanoparticules de ZnO résultantes.

Le premier paramètre à contrôler dans la méthode de co-précipitation est la nature du solvant utilisé lors de la synthèse. Ici, le paramètre le plus important était la polarité du solvant. Par conséquent, l'eau a été utilisée comme solvant polaire et l'éthanol comme solvant non polaire. Des nanoparticules hexagonales de ZnO wurtzite (fichier JCPDS n° 04-003-2106) ont été obtenues dans les deux cas, comme le montrent les diffractogrammes XRD de la Figure 55. On peut également observer que les largeurs des pics XRD des NPs de ZnO synthétisées dans l'éthanol sont plus grands que celles synthétisées dans l'eau, indiquant que la taille moyenne des NPs est plus petite dans l'éthanol (environ 10 nm) que dans l'eau (environ 20 nm), comme on peut déduire à partir de diffractogrammes DRX de la Figure 55.

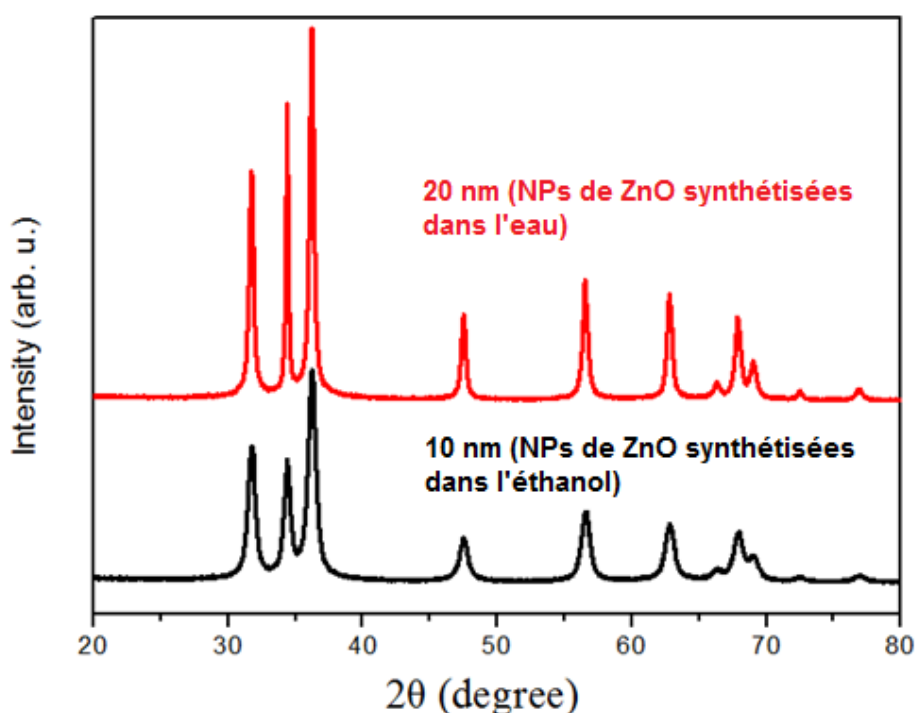


Figure 55. Diffractogrammes DRX de nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode de co-précipitation de l'acétate de zinc avec KOH (4 KOH/acétate de Zn) dans l'éthanol (en bas) et dans l'eau (en haut). Les courbes ont été déplacées le long de l'axe y seulement pour la clarté de présentation.

Les spectres de PL des NPs de ZnO synthétisées dans l'eau et dans l'éthanol donnent un spectre similaire avec un pic principal dans le visible à environ 610-620 nm, comme on peut le voir sur la Figure 56, bien que les NPs de d'oxyde de zinc synthétisées dans l'eau donnent une émission visible légèrement plus large que celles-ci synthétisées dans l'éthanol. Un deuxième pic d'émission, à 755 nm peut être également observé, attribué à la recombinaison radiative d'électrons faiblement piégés avec des trous profondément piégés au niveau des interstitiels d'oxygène¹⁵⁷. De plus, un rapport similaire d'intensité d'émission visible à UV (marqué comme VIS / UV sur la fig.) et PL QY à environ 2 % des deux types de NP ZnO sont obtenus. L'eau étant un produit bon marché et moins dangereux pour l'environnement, elle a été choisie comme solvant pour réaliser les synthèses de nanoparticules afin d'étudier l'influence de la nature d'ion alcalin (LiOH ou KOH) et le précurseur de zinc (acétate ou sulfate) sur les propriétés des NPs de ZnO.

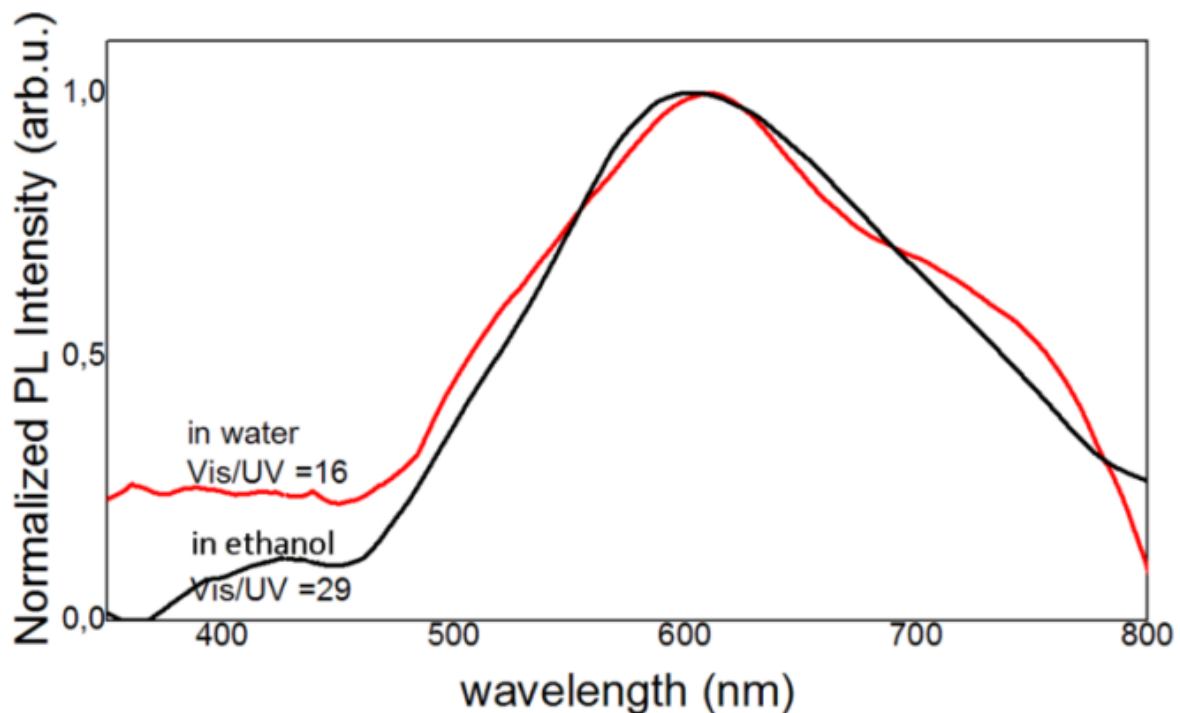


Figure 56. Spectres PL de poudres des NPs de ZnO synthétisées par la méthode de co-précipitation de l'acétate de zinc avec KOH (4 KOH/acétate de Zn) dans l'éthanol et dans l'eau.

L'influence de la composition des précurseurs dans la réaction de co-précipitation sur les propriétés et le rendement de la photoluminescence de la poudre des NPs d'oxyde de zinc ont également été étudiées. La Figure 57 et Figure 58 montrent les spectres de la PL des NPs ZnO synthétisés en utilisant l'acétate de zinc et le sulfate de zinc comme précurseurs, respectivement, et avec différents équivalents de KOH et LiOH. On peut remarquer, que tous les spectres sont dominés par une bande d'émission dans le visible forte et large, parfois accompagnée d'une faible bande d'émission dans l'UV. Le large pic d'émission visible a été analysé par ajustement gaussien et les résultats d'ajustement sont présentés aussi dans la Figure 57 et Figure 58 et résumés dans un Tableau 5. Pour les deux précurseurs, la bande d'émission visible est composée de deux sous-bandes: une raie d'émission jaune (570-580 nm) et une raie d'émission rouge (670 - 680 nm) marquées I₁ et I₂, respectivement.

¹⁵⁷ T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, Raman effect in zinc oxide, Phys. Rev. 142, 570-574, 1966, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>

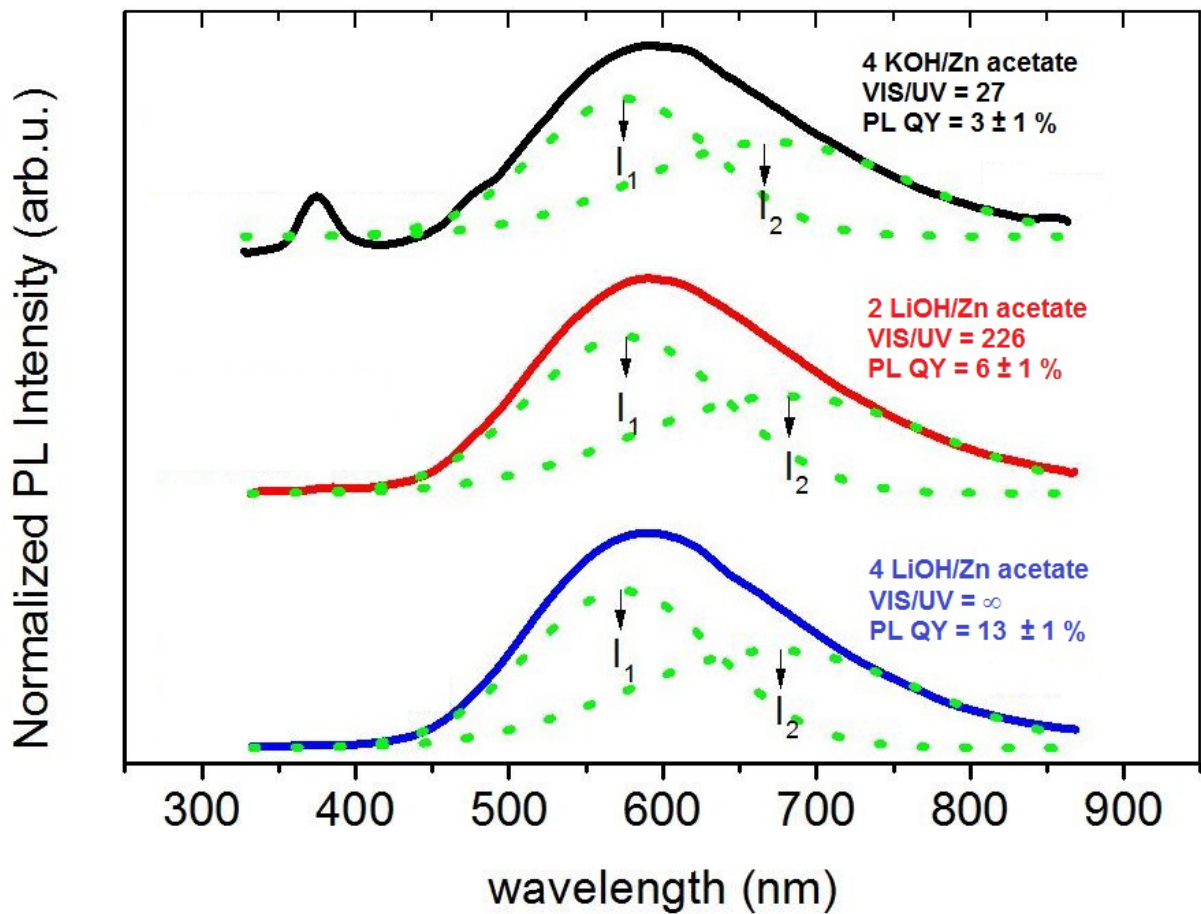


Figure 57. Spectres de la PL normalisés de poudres de nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode de co-précipitation de l'acétate de zinc avec du KOH (4 KOH/acétate de Zn, courbe en haut) et LiOH (2 LiOH/acétate de Zn, courbe du milieu et 4 LiOH/acétate de Zn, courbe en bas). Pour chaque spectre PL, la courbe expérimentale est représentée sous forme de ligne continue et les courbes en pointillés sont ajustées au pic d'émission visible. Les tracés ont été décalés le long de l'axe y pour la clarté de la présentation.

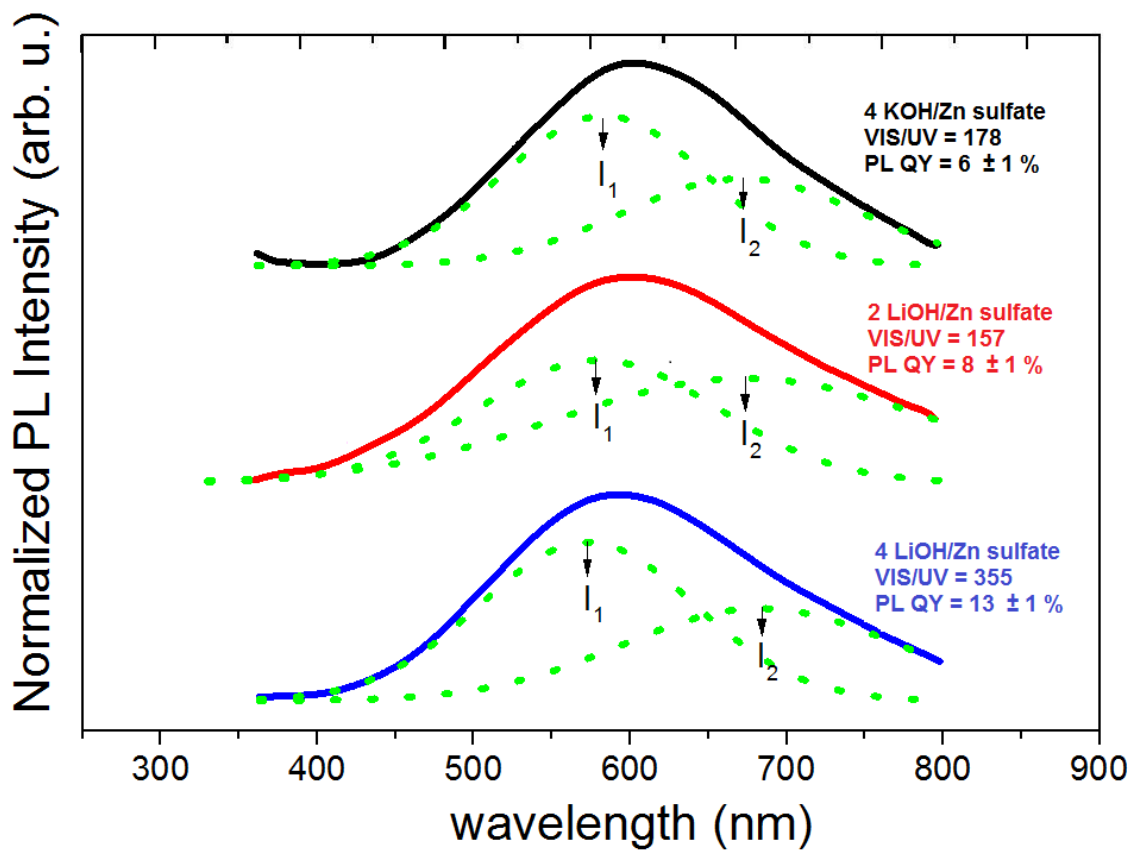


Figure 58. Spectres de la PL normalisés de poudres de nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode de co-précipitation du sulfate de zinc avec KOH (4 KOH/Zn sulfate, courbe du haut) et LiOH (2 LiOH/Zn sulfate, courbe du milieu et 4 LiOH/Zn sulfate, courbe du bas). Pour chaque spectre PL, la courbe expérimentale est représentée sous forme de ligne continue et les courbes en pointillés sont ajustées au pic d'émission visible. Les tracés ont été décalés le long de l'axe y pour plus de clarté.

Tableau 5. Résumé des positions spectrales des pics et de rapports d'intensités intégrées des pics I_1 et I_2 des NPs de ZnO synthétisées par co-précipitation avec l'acétate de Zn et le sulfate de Zn.

Conditions de synthèse	Position spectrale de I_1 (nm)	Position spectrale de I_2 (nm)	Rapport d'intensités intégrées I_1/I_2	VIS/UV	PL QY [%] erreur de ± 1 %
4 KOH/ acétate de Zn	578	673	0.9	27	3
2 LiOH/ acétate de Zn	575	678	1.0	226	6
4 LiOH/ acétate de Zn	571	670	1.0	∞	13
4 KOH/ sulfate de Zn	582	670	1.0	178	6
2 LiOH/ sulfate de Zn	579	673	0.7	157	8
4 LiOH/ sulfate de Zn	569	680	1.3	355	13

La première observation que l'on peut faire est que le PL QY augmente lorsque la teneur en LiOH augmente elle aussi, et c'est la même tendance pour les NPs de ZnO synthétisées avec les deux sels. Par conséquent, nous concluons que la présence d'ions Li lors de la synthèse soit augmente la concentration des défauts responsables de l'émission visible, soit augmente la diffusion au sein de l'échantillon. De plus, non seulement l'émission due à ces défauts emporte sur l'émission excitonique, mais elle commence également à concurrencer favorablement les canaux de recombinaison non-radiative. Cependant, des comportements différents sont observés pour les deux sels précurseurs. Pour les NPs de ZnO fabriqués avec de l'acétate de Zn comme précurseur, le rapport entre les intensités d'émission visible et UV (marquées VIS/UV sur la Figure 57 et Figure 58) passe de 27 à presque l'infini (c'est-à-dire qu'il n'y a pas du tout d'émission UV) et le rapport d'intensité intégrée des deux sous-bandes du pic visible (l'émission jaune à l'émission rouge, notée I_1/I_2 sur la Figure 57 et Figure 58) garde presque la même valeur lorsque la quantité d'ions Li augmente. Contrairement à l'acétate de zinc, dans le cas des NPs de ZnO synthétisées avec du sulfate de Zn, les rapports VIS/UV et I_1/I_2 sont aussi influencés par la teneur en ions OH^- , en plus de la teneur en ions Li^+ .

Les rapports d'intensité de bandes VIS/UV et I_1/I_2 suivent l'ordre $4 \text{ LiOH} > 4 \text{ KOH} > 2 \text{ LiOH}$. Lorsque KOH ou une faible concentration de LiOH est utilisée, le PL QY est plus élevé avec le sulfate de Zn que celui avec l'acétate de Zn. Cependant, à plus forte concentration en Li, le PL QY augmente et est identique pour les deux précurseurs salins.

Les ions Li^+ sont connus pour agir comme des capteurs de trous lorsqu'ils se trouvent dans les sites interstitiels¹⁵⁸ et pour donner lieu à une émission de PL vers 570 nm. Cependant, ils agissent comme un accepteur profond lorsqu'ils sont en substitution de Zn ¹⁵⁹. Une analyse NRA (ang. nuclear reaction analysis), permettant la détection et le dosage des éléments légers et ceci quelle que soit la nature de la matrice, a été réalisée sur les échantillons synthétisés avec LiOH. La présence de Li n'a été détectée, ce qui indique que sa concentration atomique de Li dans les nanoparticules de ZnO est inférieure à la limite de détection NRA, qui est de 0,5 %. De plus, la variation d'intensité relative de la composante d'émission visible I_1 , illustrée par le rapport I_1/I_2 du tableau 2 pour les deux précurseurs, ne suit pas la variation de la concentration en Li^+ . Même si le pic I_1 pourrait être lié aux ions Li^+ dans les sites interstitiels, mais ces défauts ne sont pas les seuls étant à l'origine de ce pic. Il peut également être attribuée aux défauts intrinsèques induits par l'utilisation du Li lors de la synthèse des NPs. Les synthèses ont été réalisées dans l'eau, c'est-à-dire dans les conditions riches en oxygène, dans laquelle V_{Zn} et O_i ont l'énergie de formation la plus faible¹⁶⁰. Ainsi, les défauts les plus probables liés à l'émission visible sont V_{Zn} et O_i . Étant donné que l'absorption sous-bande interdite sous excitation à 532 nm et émission rouge a été attribuée à un seul défaut - V_{Zn} ¹⁶¹, nous avons également effectué la mesure PL à l'aide d'un laser à 532 nm sur des NP ZnO synthétisés par la méthode de co-précipitation de l'acétate de zinc avec LiOH (4 LiOH/acétate de Zn), ce qui donne le PL QY optimal. Le spectre PL est représenté sur la Figure 60. Il montre clairement que les NPs de ZnO absorbent les photons ayant une énergie inférieure à sa bande interdite et réémettent une émission rouge à environ 630 nm. Par conséquent, l'existence de défauts de type V_{Zn} dans les échantillons de NPs de ZnO est confirmée. Cependant, V_{Zn} et ses complexes sont plus stables sur les plans non polaires (100)^{162,163}. Pour les deux précurseurs, les ions Li^+ inhibent la vitesse de croissance selon la direction [001], alors qu'ils augmentent celle selon la direction [100]. Par conséquent, avec l'utilisation d'ions Li^+ , la fraction du plan non-polaire (100) devrait diminuer et la concentration en V_{Zn} également, entraînant une diminution du PL QY. Puisque ce n'est pas ce que nous observons, nous pouvons en déduire que le V_{Zn} n'est pas le seul défaut responsable de l'émission visible.

¹⁵⁸ P. Felbier, J. Yang, J. Theis, R. W. Liptak, A. Wagner, A. Lorke, G. Bacher, U. Kortshagen, Highly Luminescent ZnO Quantum Dots Made in a Nonthermal Plasma, *Adv. Funct. Mater.* 24, 1988-1993, 2014, <https://doi.org/10.1002/adfm.201303449>

¹⁵⁹ M. D. McCluskey, S. J. Jokela, Defects in ZnO, *J. Appl. Phys.* 106, 071101 (1-13), 2009, <https://doi.org/10.1063/1.3216464>

¹⁶⁰ A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B* 76, 165202 (1-22), 2007, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>

¹⁶¹ A. J. Morfa, B. C. Gibson, M. Karg, T. J. Karle, A. D. Greentree, P. Mulvaney, S. Tomljenovic-Hanic, Single-photon emission and quantum characterization of zinc oxide defects, *Nano. Lett.* 12, 949-954, 2012, <https://doi.org/10.1021/nl204010e>

¹⁶² Y. H. Leung, X. Y. Chen, A. M. C. Ng, M. Y. Guo, F. Z. Liu, A. B. Djurišić, W. K. Chan, X. Q. Shi, M. A. Van Hove, Green emission in ZnO nanostructures - Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies, *Appl. Sur. Sci.* 271, 202-209, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.160>

¹⁶³ M. J. Li, G. C. Xing, G. Z. Xing, B. Wu, T. Wu, X. H. Zhang, T. C. Sum, Origin of green emission and charge trapping dynamics in ZnO nanowires, *Phys. Rev. B* 87, 115309 (1-8), 2013, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115309>

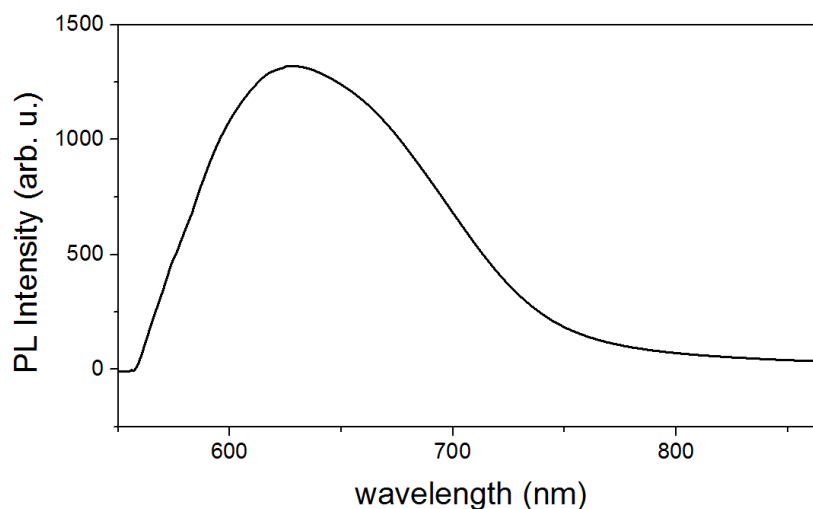


Figure 59. Spectre de la PL des NPs de ZnO sous excitation de 532 nm synthétisées par la co-précipitation de l'acétate de zinc avec LiOH (4 LiOH/acétate de Zn), qui présentent le PL QY optimal.

Li et al.¹⁶⁴ ont attribué une émission jaune et une émission rouge à O_i , situées à la fois, dans le volume du réseau cristallin et en surface des NPs. Ainsi le défaut responsable de l'émission visible pourrait être le complexe $V_{Zn}-O_i$ dont la création dépend des ions Li. Lorsque l'acétate est utilisé comme sel précurseur, le rapport I_1/I_2 ne change pas, peu importe la nature des hydroxydes alcalins utilisé lors de la synthèse et leur variation de quantité équivalente, indiquant que le rapport entre O_i en surface et dans le volume reste assez constant. Cela peut être lié au fort effet stabilisant de l'acétate. En même temps, l'augmentation de la concentration en Li^+ augmente le PL QY, probablement en créant davantage des défauts mentionnés. La spectroscopie Raman a aussi indiqué que le réseau cristallin était fortement perturbé par LiOH. Cependant, lorsque le sulfate de zinc est utilisé comme précurseur, la situation change. D'autre part, la DRX indique une augmentation de la taille moyenne du domaine cristallin des NPs de ZnO synthétisées avec du sulfate de zinc et du LiOH. Dans ce cas, malgré la taille de cristallites relativement grande, il y a plus de défauts radiatifs. Par conséquent, le PL QY augmente à mesure que la teneur en Li^+ augmente. Par ailleurs, l'introduction de LiOH lors de la synthèse de nanoparticules de ZnO a déjà été rapportée¹⁶⁵, et le rôle des ions Li^+ dans le contrôle du pH de la solution a été mis en évidence. Le maintien du pH du milieu réactionnel à des valeurs basiques maintient le caractère oxydant de la solution. Comme le sulfate a un effet stabilisant plus faible que l'acétate, les NPs de ZnO synthétisées dans ce cas sont très sensibles à la concentration en OH^- , qui influence la création et la diffusion d' O_i ¹⁶⁶, entraînant le changement du rapport I_1/I_2 . On peut en conclure que la taille des nanoparticules est importante pour la PL QY (plus elle est petite, mieux c'est), mais aussi que la fraction des facettes des NPs de ZnO

¹⁶⁴ D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, W. K. Chan, Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1601-1603, 2004, <https://doi.org/10.1063/1.1786375>

¹⁶⁵ Y. Lv, W. Xiao, W. Li, J. Xue, J. Ding, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles with high intensity visible photoemission and investigation of its mechanism, *Nanotechnology* 24, 175702 (1-10), 2013, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175702>

¹⁶⁶ W. An, X. J. Wu, X. C. Zeng, Adsorption of O_2 , H_2 , CO , NH_3 , and NO_2 on ZnO nanotube: a density functional theory study, *J. Phys. Chem. C* 112, 5747-5755, 2008, <https://doi.org/10.1021/jp711105d>

mal cristallisées ait une influence significative sur l'intensité de la luminescence dans le jaune-rouge des NPs¹⁶⁷.

Comme les désavantages de la méthode de co-précipitation sont le temps de synthèse long et les problèmes de reproductibilité d'un lot de nanoparticules à l'autre¹⁶⁸, il nous a fallu trouver un autre procédé de synthèse.

3.1.3.2. Synthèse de NPs de ZnO par l'hydrolyse de diéthyle de zinc

Désormais, la synthèse par l'hydrolyse de ZnEt₂ (diéthyle de zinc) a été utilisée. Bien que les NPs de ZnO synthétisés par la méthode de co-précipitation aient une efficacité d'émission visible, d'environ 13 %, et supérieure à celle des NPs de ZnO synthétisées par LECBD, elles ne sont pas dispersibles dans l'eau ou tout autre solvant. Il est donc impossible de réaliser une couche de down-shifter contenant des NPs de ZnO dispersées de façon homogène. Le groupe de Prof. Stéphane Danièle a prévu qu'avec la méthode d'hydrolyse effectuée dans l'eau la surface des NPs peut être facilement modifiée et qu'en modifiant les conditions de synthèse, il sera possible de synthétiser des NP ZnO dispersibles et émettant dans le visible (voir la Figure 60). De plus, comme l'agrégation de nanoparticules peut détruire l'efficacité d'émission visible des NPs de ZnO, elle doit donc être évitée. Le diéthylzinc (ZnEt₂) a été utilisé pour effectuer l'hydrolyse dans l'eau avec l'introduction de PAAH (acide polyacrylique) et PAANa (polyacrylate de sodium) comme agents tensioactifs stabilisants.

La réaction se passe selon l'équation:



C'est une réaction exothermique.

Le PAAH ayant un poids moléculaire de $M_w = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et avec les ratios différents (0, 0,063, 0,63, 6,3 % en poids) a été ajouté dans de l'eau lors de la synthèse pour contrôler les états de surface des NPs de ZnO. On peut remarquer sur les diffractogrammes XRD qu'au fur et à mesure que la concentration en PAAH augmente, les pics de diffraction associés à la structure wurzite ZnO diminuent et finissent par disparaître pour la concentration de PAAH la plus élevée. Ceci est conforme aux résultats FTIR et confirme que la qualité cristalline se dégrade à mesure que la teneur en PAAH augmente¹⁶⁹. On peut donc conclure que davantage de défauts sont progressivement introduits dans la structure des nanoparticules de ZnO et finalement on obtient un matériau amorphe. Parallèlement, la taille des particules, estimée à l'aide de l'équation de Scherrer, varie de 17 nm (pas de PAAH), passant par 15 nm (0,063 wt%) à 8 nm (0,63 wt%). Remarquons qu'à la concentration de 0,063 % en poids et 0,63 % en poids, quelques

¹⁶⁷ A. Apostoluk, Y. Zhu, P. Gautier, A. Valette, J.-M. Bluet, T. Cornier, B. Masenelli, S. Daniele, Improved Visible Emission from ZnO Nanoparticles Synthesized via the Co-Precipitation Method, *Materials* 16 (15), 5400 (20 pp), 2023, <https://doi.org/10.3390/ma16155400>

¹⁶⁸ A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. Thomas, Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, editor(s): S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, In: *Micro and Nano Technologies, Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Woodhead Publishing, pages 121-139, 2018, ISBN 9780081019757, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>

¹⁶⁹ Y. Zhu, thèse de doctorat, ZnO nanoparticles as a luminescent down-shifting layer for solar cells, INSA Lyon, soutenue le 08-10-2015, <https://theses.hal.science/tel-01339845>

traces de ϵ -Zn(OH)₂ (wulfangite) sont présentes en parallèle avec la phase wurtzite de ZnO, comme on peut observer en Figure 61.

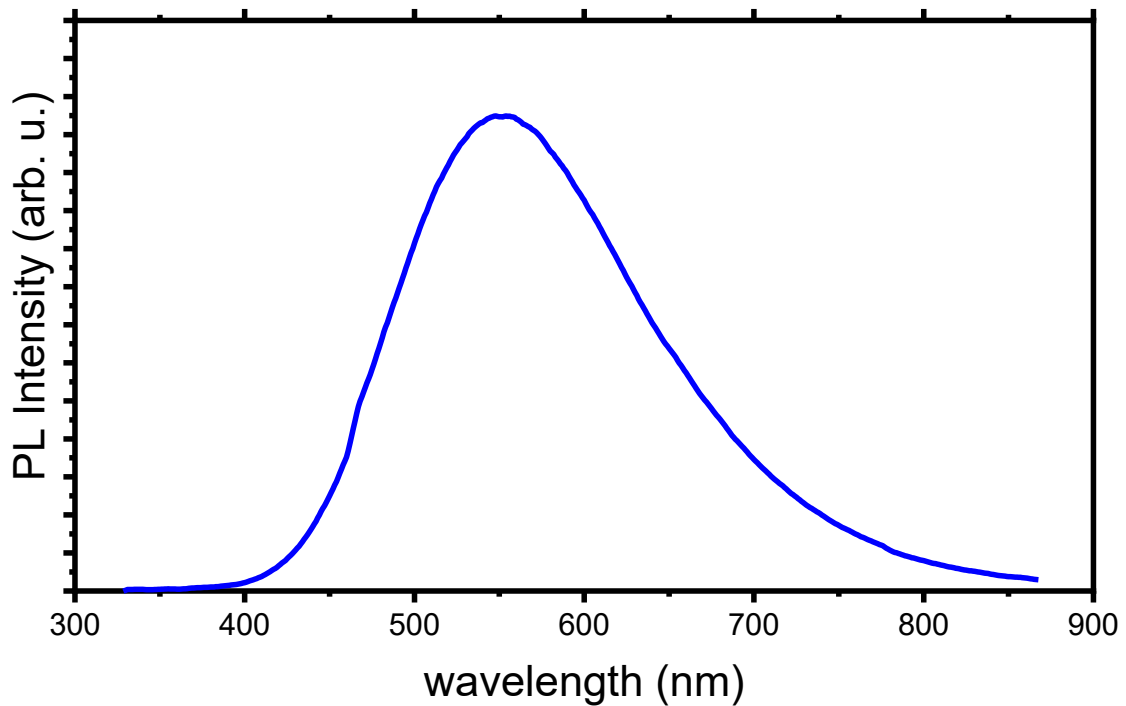


Figure 60. Le spectre de photoluminescence (PL) des mésosphères ZnO/PAA excitées à 266 nm synthétisées par l'hydrolyse de ZnEt₂.

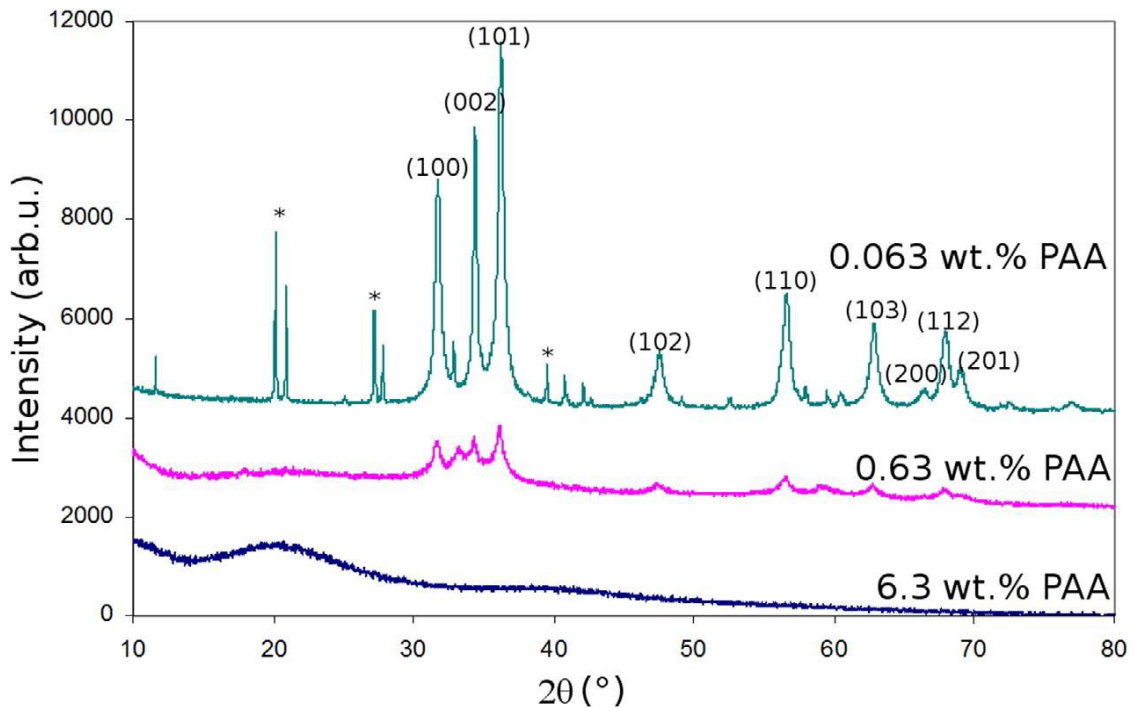


Figure 61. Les diffractogrammes de NPs de ZnO synthétisées par l'hydrolyse de ZnEt₂ avec différentes concentrations de PAAH (0,063 %, 0,63 % poids et 6,3 % poids, de haut en bas). Les courbes sont décalés le long de l'axe y pour plus de visibilité. Les pics marqué d'un * désignent la phase wulfangite Zn(OH)₂¹⁶⁹.

Nous avons aussi observé que le rendement quantique de luminescence, mesuré avec une sphère intégrante et avec une excitation à 266 nm, a été maximal pour le poids en PAAH de 0,63 %, comme on peut voir sur la Figure 62 et que ces NPs sont organisées en nanosphères d'environ de 200 nm de diamètre, comme on peut remarquer sur la Figure 63. Il s'avère que la présence de ces sphères est obligatoire pour un rendement quantique haut de la PL¹⁷⁰.

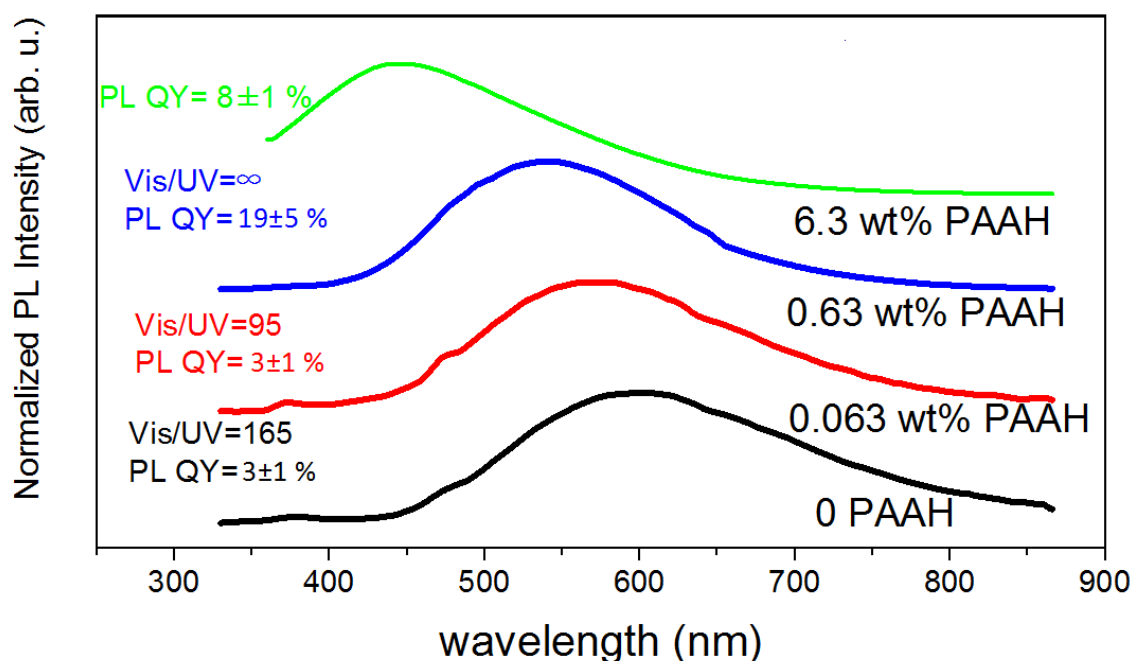


Figure 62. Spectres PL des NPs de ZnO synthétisées par l'hydrolyse de $ZnEt_2$ avec différentes concentrations de PAAH (de bas vers le haut: 0 % en poids de PAAH, 0,063 % en poids de PAAH, 0,63 % en poids de PAAH et 6,3 % en poids de PAAH). Les courbes sont décalées le long de l'axe y pour la visibilité¹⁶⁹.

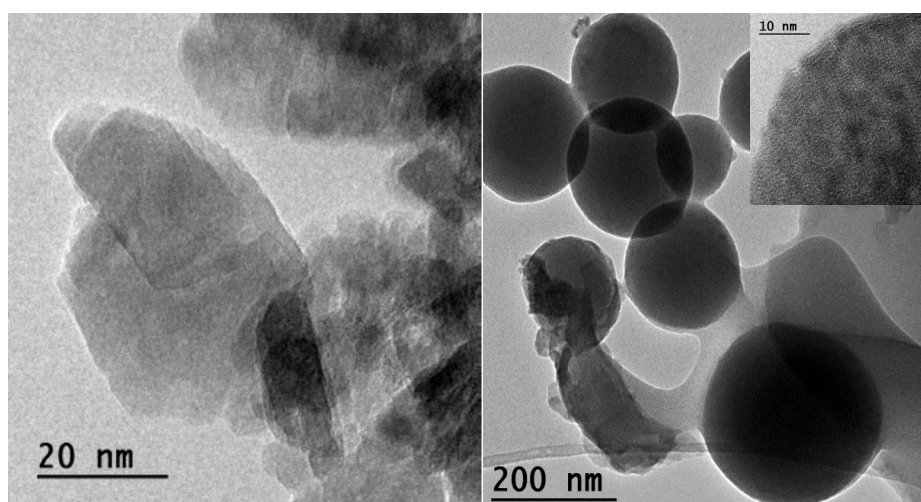


Figure 63. Images TEM de nanoparticules de ZnO synthétisées par l'hydrolyse de $ZnEt_2$ (a) avec 0,063 % en poids de PAAH et (b) avec 0,63 % en poids de PAAH (l'encart est un zoom de la surface d'une mésosphère)¹⁶⁹.

¹⁷⁰ Y. Zhu, A. Apostoluk, P. Gautier, A. Valette, T. Cornier, J. Bluet, K. Masenelli-Varlot, S. Danièle, B. Masenelli, Intense visible emission from ZnO/PAAX (X = H or Na) nanocomposite synthesized via a simple and scalable sol-gel method, Scientific Reports 6, 23557 (1-11), 2016, <https://doi.org/10.1038/srep23557>

Les études suivantes ont démontré l'importance de l'existence des mésosphères pour le rendement quantique obtenu. Lorsque le poids de PAAH passe de 2000 à 5000 g·mol⁻¹, le nanocomposite est constitué de mésosphères, mais a une qualité cristalline globalement inférieure à celle de 2000 g·mol⁻¹ et le PL QY passe de 19 % à 33 %. Lorsque le poids de PAAH augmente à 100 000 g·mol⁻¹, le spectre de la PL et de PL QY (3 %) sont identiques à ceux des nanoparticules de ZnO synthétisées sans PAAH. Dans ce cas, les propriétés optiques des nanocomposites ZnO/PAAH ne sont pas influencées par la présence de PAAH car l'interaction entre les PAAH à chaînes carbonées plus longues (correspondant à un poids plus élevé) et les nanoparticules de ZnO est bien plus faible¹⁷¹. Un poids de PAAH beaucoup plus élevé (de 240 000 g·mol⁻¹) résulte en nanocomposites amorphes avec un spectre de la photoluminescence décalé vers le bleu et un PL QY bas (8 %), comme dans le cas d'une forte concentration de PAAH à chaîne courte ($M_w = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Chaque sphère contient des nanocristaux de ZnO de quelques nanomètres, comme le montre la Figure 64.

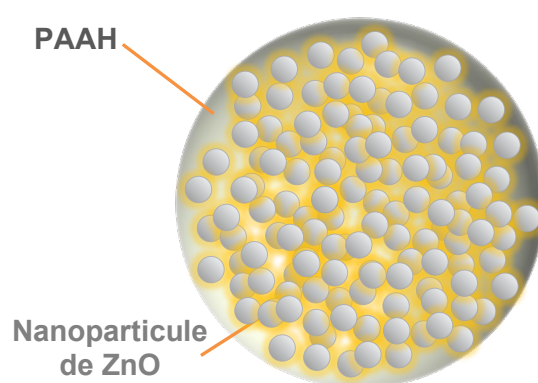


Figure 64. Schéma des sphères de PAAH contenant des nanocristaux de ZnO dans leur sein.

Nous avons aussi observé que la destruction de mésosphères mène à la baisse du rendement quantique de la PL, comme on peut l'observer sur la Figure 65. Les études faites en collaboration avec le Prof. Stéphane Danièle pour les NPs de ZnO synthétisées avec du PAAH ayant une chaîne moléculaire courte ($M_w = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le fait de chauffer les NPs de ZnO jusqu'à 400 °C mène à la décomposition du PAAH, ce qui résulte en perte de la structure de nanosphères et la baisse de PL QY. Le fait qu'il est plus élevé à 400 °C qu'à 350 °C est dû au fait qu'à 400 °C le matériau a probablement amélioré sa qualité cristalline (d'où un peu d'émission dans l'UV) et stabilisé ses défauts de surface après la décomposition des chaînes polymériques.

¹⁷¹ J. Chang, E. R. Waclawik, Experimental and theoretical investigation of ligand effects on the synthesis of ZnO nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research 4, 1012 (1-14), 2012, <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1012-4>

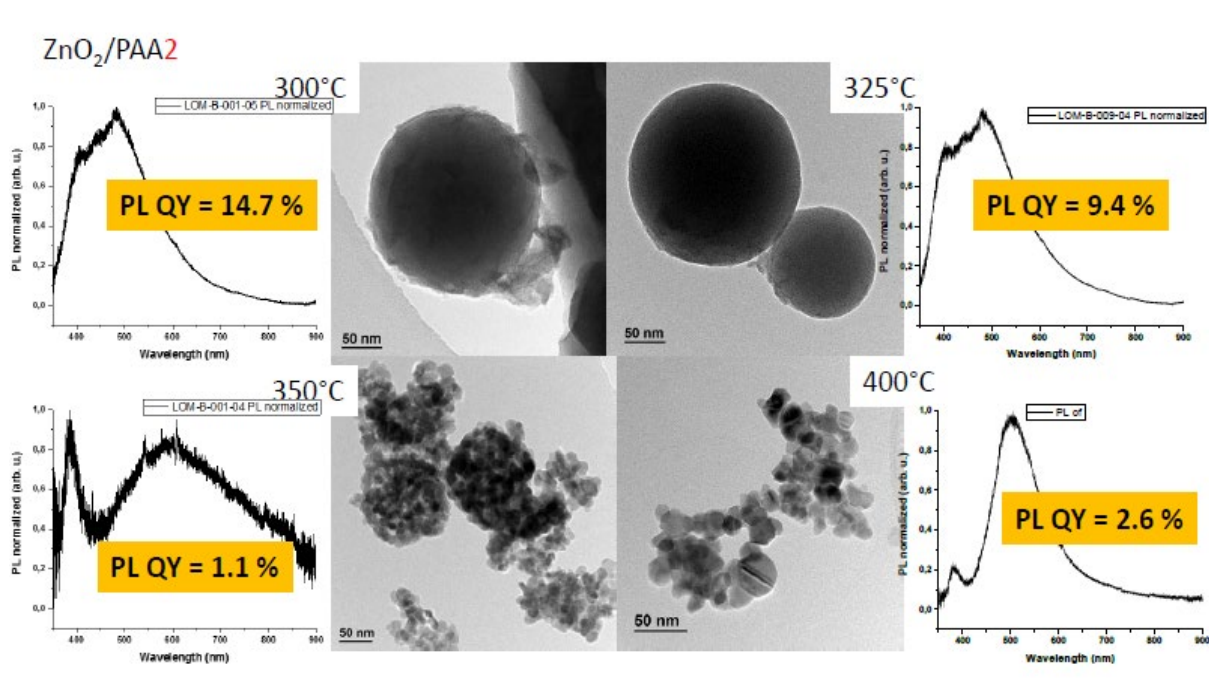


Figure 65. Images TEM des mésosphères contenant des nanoparticules de ZnO synthétisées par l'hydrolyse de $ZnEt_2$ avec 0,63 % en poids de PAAH et les spectres de la PL correspondants (excités à 266 nm) avec la valeur du rendement quantique de la PL. La température à laquelle l'échantillon a été chauffé avant de faire la mesure de la PL et du rendement quantique est indiquée dans chaque cas. Crédits des images TEM: IRCELYON.

Nous avons proposé un modèle des niveaux d'énergie du composite des NPs de ZnO/PAAH, avec les niveaux de bande de conduction et de valence de ZnO et les HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (plus basse orbitale moléculaire inoccupée) de PAAH, présenté en Figure 66. Les deux matériaux forment une hétérojonction de type II. Lorsqu'un photon UV est absorbé par ZnO ou par le PAAH, l'électron descend facilement vers le fond de la bande de conduction ZnO, tandis que le trou est piégé dans le HOMO de PAAH. Ce mécanisme limite la formation des excitons dans ZnO si les deux matériaux sont mélangés à l'échelle de longueur inférieure à la longueur de diffusion de l'exciton. Ensuite, l'électron descend vers un niveau du défaut dans la bande interdite du ZnO où il est piégé. Finalement, l'électron piégé et le trou se recombinent pour donner lieu à l'émission visible. L'efficacité d'émission est augmentée en raison du fort chevauchement entre les fonctions d'onde de l'électron piégé et du trou. Pour résumer l'effet de la concentration en PAAH sur la synthèse des NP de ZnO, il existe clairement une concentration optimale autour de 0,63 % en poids du PAAH, ce qui conduit à de petits nanocristaux de ZnO (~ 8 nm) intégrés dans de grandes sphères polymères (~ 200 nm). Le PL QY est maximum atteignant près de 20 %. Pour une teneur en PAAH inférieure, presque aucune différence dans la forme du spectre PL et PL QY n'est observée par rapport aux échantillons synthétisés sans PAAH. Lorsque la concentration en PAAH est élevée (6,3 % en poids), aucune indication de la présence du ZnO cristallin n'est obtenue et l'émission PL est fortement décalée vers le bleu et présente un PL QY réduit. A forte concentration en PAAH à petite chaîne ou à faible concentration en PAAH à longue chaîne, l'encombrement stérique provoqué par le PAAH est identique et limite l'hydrolyse et la nucléation des particules de ZnO. Par conséquent, en ce qui concerne la valeur PL QY, un faible poids moléculaire de PAAH doit être privilégié pour la synthèse des NPs de ZnO ayant un haut rendement quantique de luminescence¹⁶⁹.

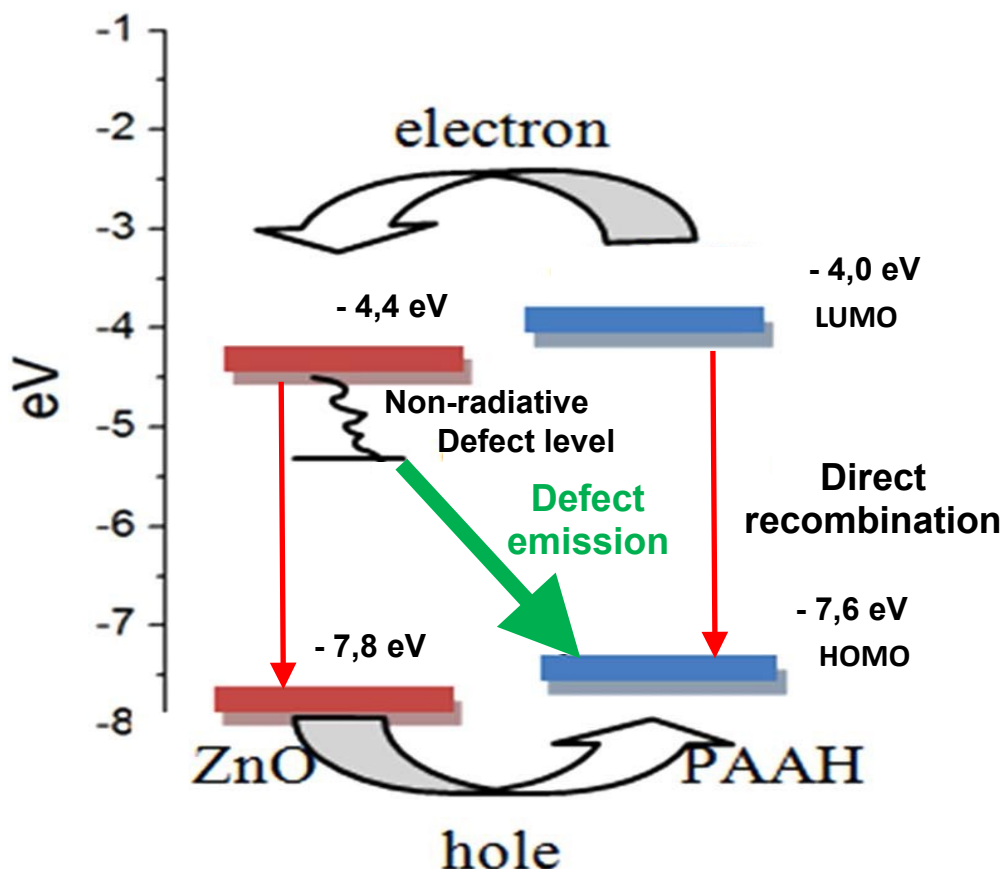


Figure 66. Diagramme des niveaux d'énergie pour les nanocomposites des NPs de ZnO/PAAH et le supposé mécanisme de la photoluminescence observée. D'après¹⁷⁰.

Le fait que les NPs de ZnO doivent servir comme down-shifters, veut dire qu'elles seront déposées à la surface d'une cellule solaire¹⁷². Alors ces NPs doivent être dispersées dans une matrice polymère, assurant la protection mécanique, environnementale (humidité et l'oxygène), la résistance à la corrosion, légèreté et une certaine rigidité. Les NPs de ZnO synthétisées par l'hydrolyse avec l'ajout de 0,63 % en poids de PAAH avec chaîne courte ($2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont été utilisées pour préparer une dispersion colloïdale à utiliser pour le dépôt de la couche de down-shifter. Ces nanoparticules sous forme de poudre ont été dispersées dans une solution aqueuse contenant différentes quantités de PAAH utilisé comme tensioactif et ceci de façon réversible (voir la Figure 67). Il a été démontré que ces NPs de ZnO peuvent être dispersées de manière homogène, ce qui est dû à leur valeur de potentiel zêta élevée.

¹⁷² A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska, Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the down-shifting effect, *Microelectronic Engineering* 127, 51-56, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.025>

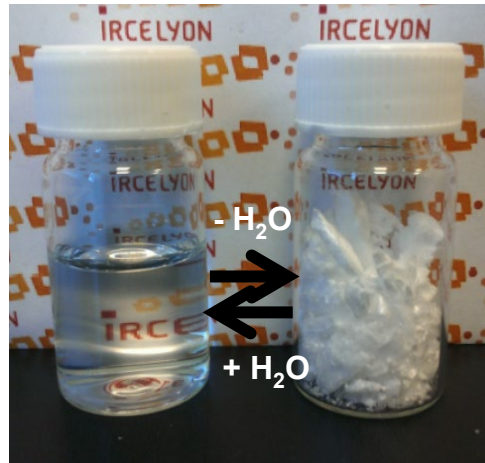


Figure 67. Image des NPs de ZnO synthétisées par l'hydrolyse de $ZnEt_2$ avec un mélange de PAAH et PAANa avec le rapport de 50:50 en volume, la concentration de 0,63 % en poids et le temps de réaction de 1h. Crédits: IRCELYon.

Habituellement, une dispersion colloïdale avec une valeur de potentiel zêta proche de ± 30 mV ou une valeur de potentiel zêta absolu supérieure à 30 mV est considérée comme stable et homogène¹⁷³. Plus la concentration en PAAH est élevée, plus les NPs de ZnO peuvent être facilement dispersées. Ceci peut être observé dans le diagramme montrant la quantité de NPs de ZnO en suspension en fonction de la concentration de la solution de PAAH présenté en Figure 68.

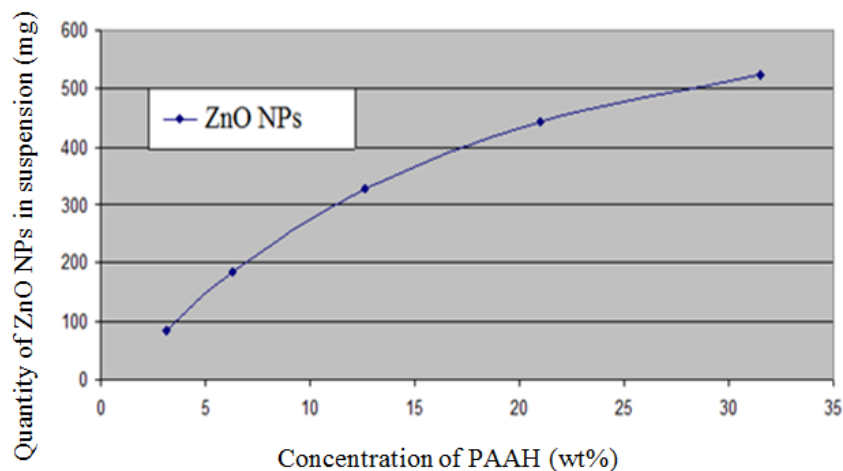


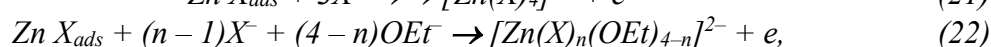
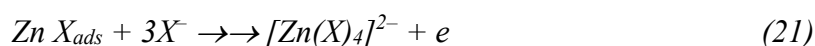
Figure 68. Diagramme de la quantité des NPs de ZnO dispersées dans 10 mL de suspension en fonction de la concentration en PAAH¹⁶⁹.

Il s'avérait que les NPs ZnO fonctionnalisées par les PAAH pourraient être dispersées dans une solution de PAAH, mais pas dans d'autres solvants comme l'eau ou l'éthanol. De plus, la dispersion des NPs de ZnO induit un autre problème: la dispersion dans la solution de PAAH résulte en quenching de l'émission verte, et à la place, a donné seulement une émission bleue. Ainsi, la dispersion dans la solution PAAH n'est pas favorable pour la fabrication de la couche de down-shifters pour dispositifs photovoltaïques. D'où l'idée d'appliquer ces NPs dans les diodes blanches luminescentes, ce qui sera présenté dans la suite.

¹⁷³ R. Ikono, N. N. Maulana, T. Dewingih, M. Effendi, W. B. Widayanto, A. Sukarto, N. Taufiq, Effect of polyacrylic acid addition to improve nano zinc oxide dispersion stability, International Journal of Engineering & Technology 12 (6), 95-99, 2012

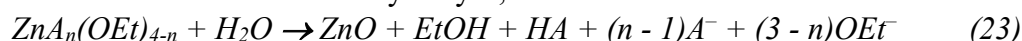
3.1.3.3. Synthèse de NPs de ZnO par la méthode d'électrochimique

Les NPs venant des autres laboratoires ont aussi été testées en vue de leur application comme les couches de convertisseurs de fréquence. Une collaboration avec Prof. Maria Starowicz de l'University of Science and Technology in Kraków (AGH), Krakow, Pologne, Faculty of Foundry Engineering, nous a permis d'obtenir les nanoparticules de ZnO obtenues par la méthode de synthèse électrochimique de nanoparticules lors de la dissolution anodique du zinc dans les alcools¹⁷⁴. La taille de nanoparticules de ZnO dont peut être contrôlée par la teneur en eau dans la solution lors de la synthèse. Dans cette réaction, l'électrode d'étude était celle de zinc et les réactions électrochimiques ont lieu à température ambiante dans des solutions anhydres de LiCl et éthanol et dans des électrolytes contenant 1 à 5 % de H₂O. L'électrode Ag/AgCl a été utilisée comme électrode de référence. Le processus qui se produit est la formation de complexes solubles coordonnés par l'anion et/ou les groupes d'alcooates selon la réaction:



pour $n < 4$.

Les molécules d'eau ajoutées au milieu réactionnel provoquent le changement de ligands autour l'atome de zinc et finalement conduisent à l'hydrolyse, selon la réaction¹⁷⁵:



où $0 < n < 4$ et où A est un anion (ici Cl⁻).

Nos collaborateurs d'AGH ont mis en évidence la présence des NPs de ZnO dans la suspension colloïdale blanche formée dans les deux électrolytes (LiCl et l'éthanol). Les tailles de NPs de ZnO obtenues sont entre 5 et 20 nm. Les mécanismes de croissance ont été explicités pour les NPs de CuO, mais ils sont sensiblement les mêmes pour ZnO¹⁷⁶.

Les NPs de ZnO étudiées ici en forme de couches minces de 50 nm environ ont eu un rendement de photoluminescence de 5 % (+ 0.1 %), sous l'excitation à 340 nm. Par conséquent, leur application pratique dans les couches convertisseuses de fréquence sur les cellules solaires n'est pas envisageable. Mais les couches de ZnO et les NPs de ZnO dopées avec du lithium sont connues comme matériaux ferroélectriques^{177,178,179,180,181} et peuvent trouver d'autres

¹⁷⁴ M. Starowicz, B. Stypuła, Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles, Eur. J. Inorg. Chem. 6, 869–872, 2008, <https://doi.org/10.1002/ejic.200700989>

¹⁷⁵ B. Stypuła and M. Starowicz and M. Hajos and E. Olejnik, Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles During Anodic Dissolution of Zinc in Alcohols Solvents, Archives of Metallurgy and Materials, 56, 288-292, 2011, <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0032-x>

¹⁷⁶ M. Starowicz, Electrochemical synthesis of copper oxide particles with controlled oxidation state, shape and size, Mater. Res. Express 6 (8), 0850a3 (9 pp), 2019, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab239d>

¹⁷⁷ M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si(100) by pulsed laser deposition, Appl. Phys. Lett. 74, 2534-2536, 1999, <https://doi.org/10.1063/1.123889>

¹⁷⁸ X. S. Wang, Z. C. Wu, J. F. Webb, and Z. G. Liu, Ferroelectric and dielectric properties of Li-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, Appl. Phys. A 77 (3), 561-565, 2003, <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1497-2>

¹⁷⁹ Dhananjay, J. Nagaraju, P. R. Choudhury and S. B. Krupanidhi, Growth of ferroelectric Li-doped ZnO thin films for metal- ferroelectric-semiconductor FET, J. Phys. D Appl. Phys. 39, 2664-2669, 2006, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/13/005>

¹⁸⁰ A. Onodera and M. Takesada, Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO, Advances in Ferroelectrics, Edited by A. Peláiz Barranco, InTech Open, 2012, <https://doi.org/10.5772/52304>

¹⁸¹ J. Yin and G. Zhang, Fabrication of Li-doped ZnO nanoparticles in aqueous solution and their ferroelectricity-like behavior, Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012, Aveiro, Portugal, 1-4, 2012, <https://doi.org/10.1109/ISAF.2012.6297720>

applications intéressantes, comme la spintronique¹⁸² ou dans les nano-dispositifs de mémoire ferroélectriques non-volatiles¹⁸³.

Les spectres d'excitation de photoluminescence (Figure 69) montrent un pic situé à 329 nm (3.76 eV) et un minimum à 350 nm (3.54 eV, bien qu'une émission à des longueurs d'onde d'excitation plus basses n'a pas été testée), qui peut correspondre à la valeur du bord d'absorption pour les NPs de ZnO, surtout de petite taille. Ce gap peut paraître grand, mais cette valeur a déjà été observé pour les films de ZnO en partie amorphes déposées par MOCVD¹⁸⁴ ou NPs de ZnO¹⁸⁵. Les spectres de la PL présentés en Figure 70, en fonction de la longueur d'onde d'excitation montrent un léger red-shift avec la longueur d'onde d'excitation (voir Tableau 6). Ceci est peut-être dû à l'excitation sélective des niveaux liés à la surface des nanoparticules de ZnO¹⁸⁶. L'excitation plus près du bord de la bande interdite résulte en intensité plus élevée d'émission de la PL et probablement l'excitation des NPs plus larges présents dans la couche.

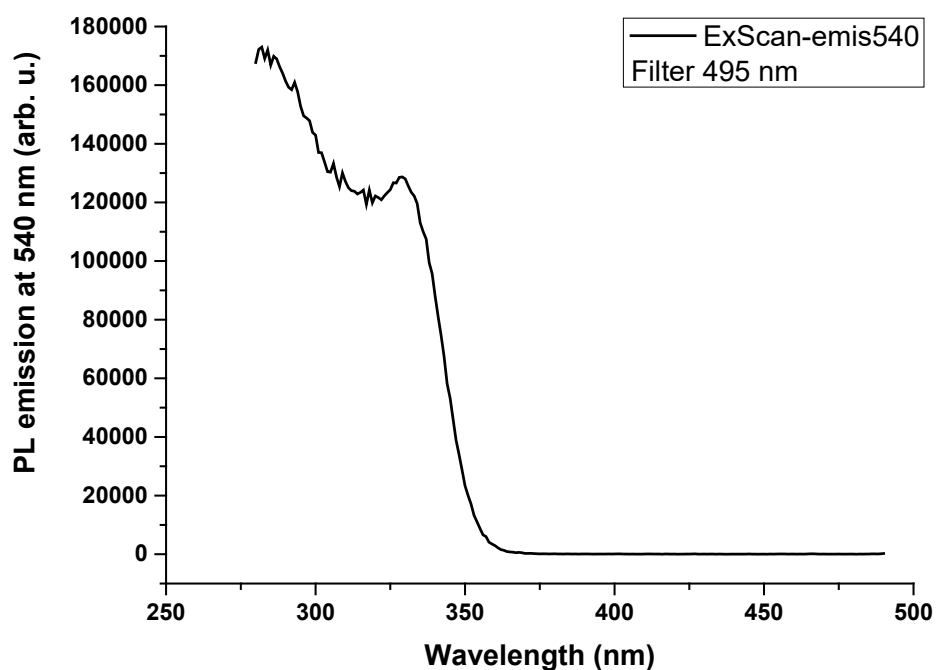


Figure 69. Intensité de l'émission de photoluminescence (PLE) à 540 nm des NPs de ZnO déposées à partir de la solution d'éthanol, en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Un filtre passe-haut à 495 nm a été utilisé.

¹⁸² G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, High T_c ferroelectricity in Ba-doped ZnO nanoparticles, *Materials Letters* 126, 274–277, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.054>

¹⁸³ J. Maiz, P. Loxq, P. Fau, K. Fajerweg, M. L. Kahn, G. Fleury, G. Hadziioannou, G. Guegan, J. Majimel, M. Maglione, V. Rodriguez, E. Pavlopoulou, Ferroelectricity in undoped ZnO nanorods, *Journal of Physical Chemistry C* 123 (48), 29436–29444, 2019, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08247>

¹⁸⁴ S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun and W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang and S. J. Chua, Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *J. of Appl. Phys.* 98, 013505, 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1940137>

¹⁸⁵ R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals, *J. of Mater. Chem.* 14 (4), 661–668, 2004, <https://doi.org/10.1039/B310404D>

¹⁸⁶ X. Li, Y. He, S. S. Talukdar and M. T. Swihart, Process for Preparing Macroscopic Quantities of Brightly Photoluminescent Silicon Nanoparticles with Emission Spanning the Visible Spectrum, *Langmuir* 19 (20), 8490–8496, 2003, <https://doi.org/10.1021/la034487b>

Pour une détermination des contributions à la bande d'émission verte, nous avons procédé à la déconvolution de spectres par deux gaussiennes. Comme montré dans la Figure 70 et dans le Tableau 6, la bande verte est composée de deux pics - P1 centré à 1,99-2.00 eV et P2 centrée à environ 2,3 eV. Le premier pic P1, provient de la transition de la bande de conduction à l'oxygène en défaut interstitiel O_i , tandis que le deuxième pic, situé à 2,30 eV provient de la transition de la conduction vers le défaut de lacune d'oxygène V_o (comme représenté sur la Figure 71). La position de deux pics varie avec la longueur d'onde d'excitation et pour 340 et 350 nm, il est à 1.97 et 1.95 eV pour P1 et à 2.26 et 2.24 eV pour P2, respectivement. Il est possible que le fait que les deux pics changent de position est lié au fait que le gap de NPs change avec la taille des NPs (il devient plus petit) et comme la longueur d'onde plus élevée excite les NPs plus grandes, on observe ce déplacement vers les énergies plus faibles. Les détails de déconvolution de chaque spectre de la PL sont montrés en Annexe I.

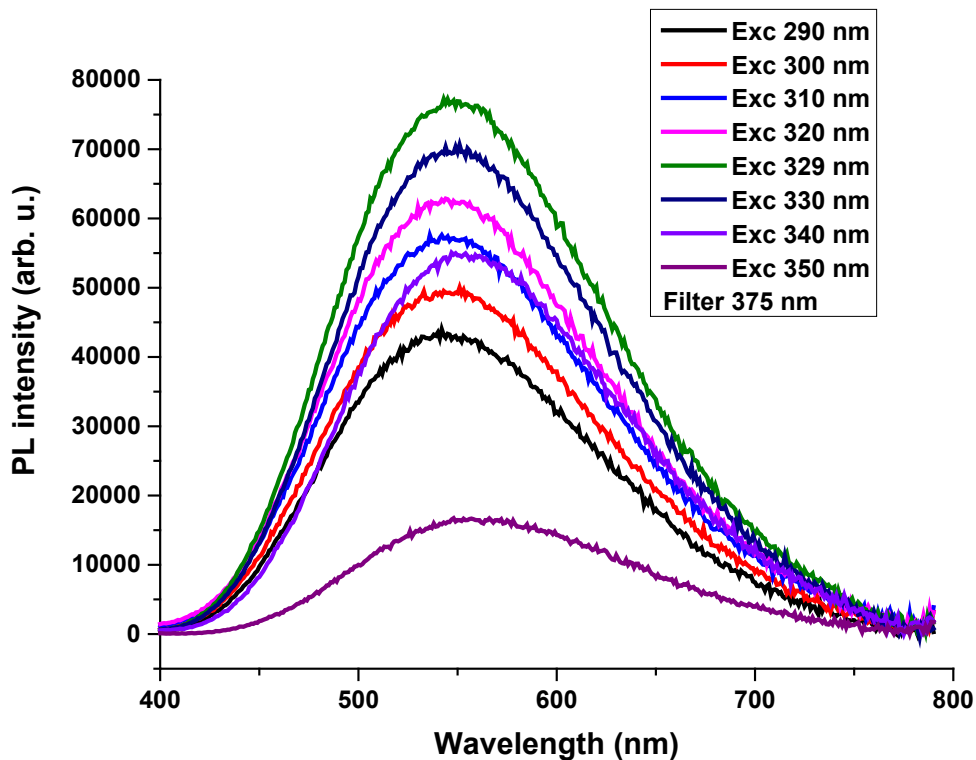


Figure 70. Intensité de photoluminescence des NPs de ZnO déposées à partir de la solution d'éthanol, en fonction de longueur d'onde de l'excitation. Un filtre passe-haut WG375 a été utilisé. L'intensité d'émission maximale est obtenue pour une longueur d'onde d'excitation de 329 nm.

Le détail de déconvolution de chaque spectre de la PL est montré en Figure 1 de l'Annexe I.

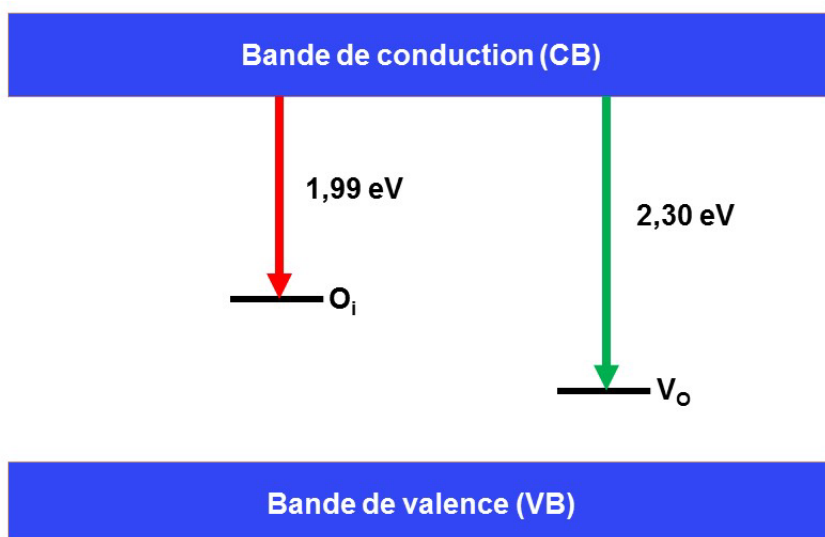


Figure 71. Schéma des transitions possibles entre la bande de conduction et les défauts présents dans les NPs de ZnO, responsables de l'émission verte et rouge.

Tableau 6. Résumé des longueurs d'onde d'excitation, les maxima d'émission, les positions spectrales des pics P1 et P2 et du rapport d'intensités intégrées des pics P1 et P2 pour des couches de NPs ZnO déposées à partir d'une suspension d'éthanol.

Longueur d'onde d'excitation (nm) et en (eV)	Longueur d'onde maximale d'émission (nm) et (eV)	Position du pic P1 (eV) (et son intensité intégrée (u. arb.))	Position du pic P2 (eV) (et son intensité intégrée (u. arb.))	Rapport d'intensités P2/P1
290 (4.275)	542 (2.287)	1.99 (2012.12)	2.30 (28615.63)	14.22
300 (4.133)	543 (2.283)	2.00 (2572.66)	2.30 (32460.71)	12.61
310 (4.000)	545 (2.275)	1.99 (2850.81)	2.29 (37280.75)	13.07
320 (3.875)	544 (2.279)	1.99 (2906.31)	2.29 (40496.83)	13.93
329 (3.768)	543 (2.283)	1.99 (4638.06)	2.29 (49431.86)	10.65
330 (3.757)	544 (2.279)	1.98 (3713.27)	2.28 (45035.76)	12.12
340 (3.647)	547 (2.266)	1.97 (3344.83)	2.26 (33907.18)	10.13
350 (3.542)	548 (2.262)	1.95 (957.89)	2.24 (9912.45)	10.34

Nous avons mesuré la décroissance temporelle du signal de la PL (voir la Figure 72) L'excitation était assurée par un laser à 377.2 nm avec une impulsion de 50 ns pour des NPs de ZnO déposées à partir de la solution d'éthanol. Le meilleur ajustement a été obtenu pour trois fonctions exponentielles, comme montré en Figure 72.

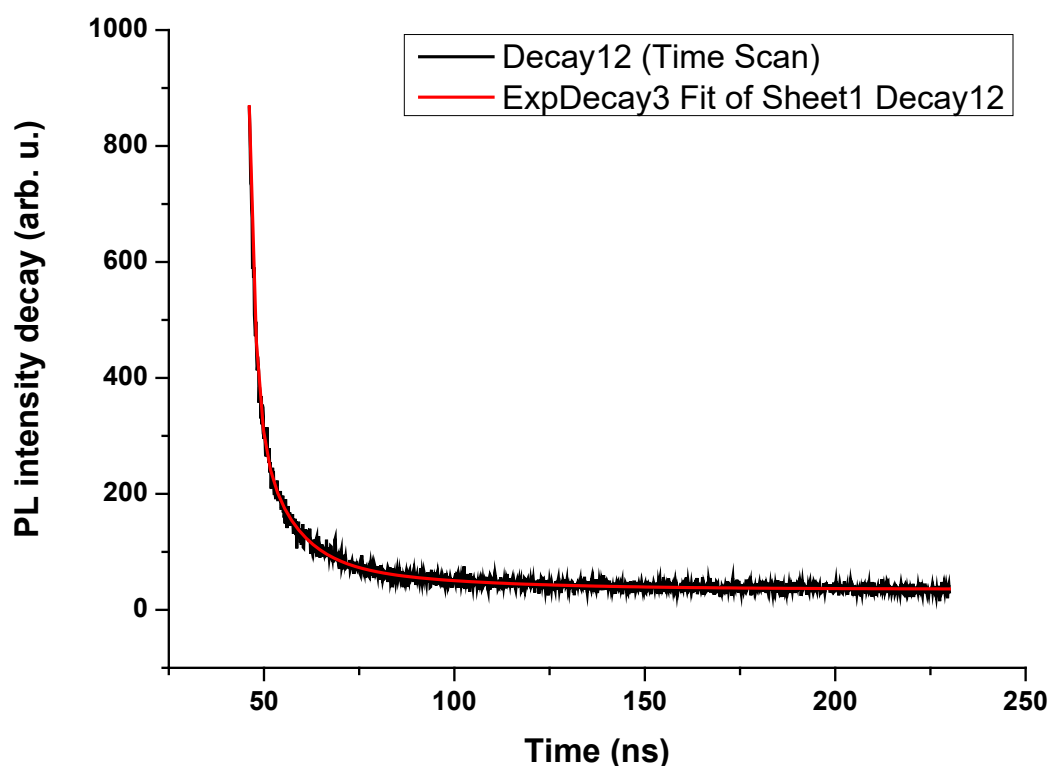


Figure 72. Décroissance temporelle du signal de la PL mesurée à $540 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ sur une couche des NPs de ZnO déposées à partir de la solution d'éthanol.

L'équation d'ajustement nécessite 3 fonctions exponentielles décroissantes:

$$y = y_0 + A_1 * e^{-(x-x_0/t_1)} + A_2 * e^{-(x-x_0/t_2)} + A_3 * e^{-(x-x_0/t_3)} \quad (24)$$

Tableau 7. Déconvolution de la décroissance de la PL mesurée à 540 nm avec trois exponentielles.

Paramètre	Valeur	Erreur standard
y_0	35.72879	0.61972
x_0	45.43791	-
A_1	795.88588	-
t_1 (ns)	1.57863	0.04736
A_2	286.35628	-
t_2 (ns)	8.7794	0.5728
A_3	59.78232	-
t_3 (ns)	37.65431	4.77724

Le fait que le meilleur ajustement de la courbe du signal de décroissance de la PL est obtenu avec trois fonctions exponentielles montre que différents phénomènes entrent en jeu lors d'émission de la PL et que la structure des NPs est désordonnée.

Il faut aussi poser la question où se placent les atomes de lithium – dans la maille cristalline des NPs ou pas. De façon générale, le dopage Li (s'il est incorporé dans la maille cristalline)

modifie les défauts dans ZnO, et il a été démontré qu'il incite la formation de lacunes d'oxygène et réduit l'oxygène interstitiel¹⁸⁷. Les ions Li ne peuvent pas remplacer O (Li_O) dans le réseau cristallin en raison de l'énergie de formation élevée de ce type de défauts¹⁸⁸. Mais, ils peuvent diffuser dans le réseau cristallin et former les défauts ponctuels interstitiels (Li_i)¹⁸⁹, ils modifient la concentration relative de défauts intrinsèques, ce qui peut aider à maîtriser l'émission liée au défauts intrinsèques.

Ces types de défauts dans les NPs de ZnO ajustables avec le dopage en Li permettent un contrôle efficace des nanomatériaux émettant dans le visible.

La Figure 73 montre l'études par la technique de Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) pour la détermination de la stœchiométrie des nanoparticules étudiées, effectuée par le Dr B. Canut, INL. La teneur en lithium (Li) a été étudiée à l'aide de l'analyse de réaction nucléaire (NRA) basée sur la réaction nucléaire de $^7\text{Li} (p, \alpha) \alpha$. Un faisceau de protons d'une énergie de 2 MeV a été utilisé et la quantité de particules α formées a été mesurée pour déterminer la teneur en Li dans les échantillons. La sensibilité est limitée lorsque la concentration en élément est inférieure à 0,5 % et comme on ne détecte pas la présence de Li, on peut supposer que la concentration de ces ions est inférieure à cette valeur. On détecte la présence de Cl, qui provient du milieu réactionnel.

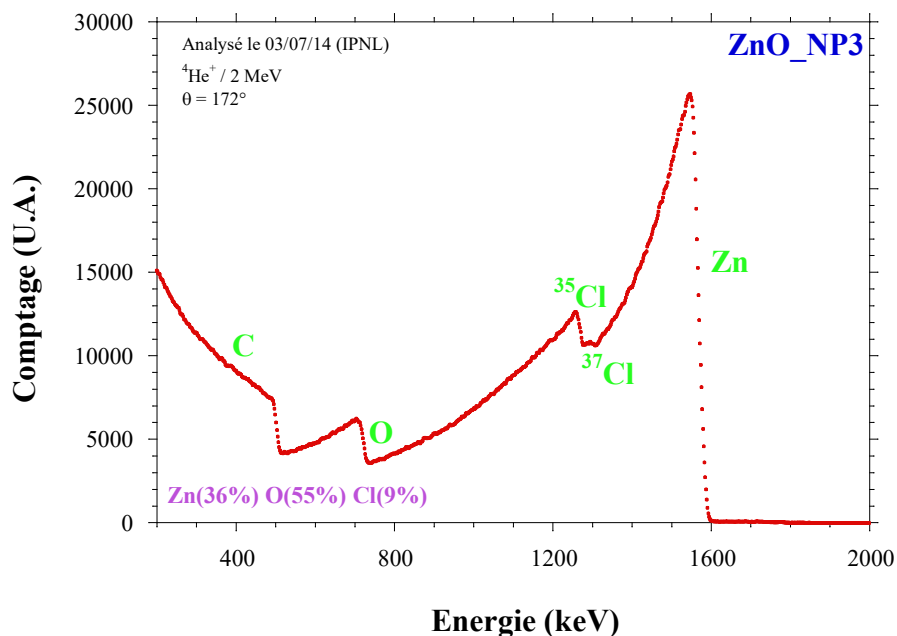


Figure 73. Spectre RBS enregistré pour des NPs de ZnOx dispersées dans l'éthanol, déposées sur un substrat en carbone. Conditions d'analyse: ions 4He^+ d'énergie 2 MeV, angle de détection de 172° .

Les résultats obtenus jusqu'à aujourd'hui montrent qu'il est possible d'inclure le dépôt de couches minces à conversion de fréquence dans un processus de fabrication des cellules solaires à base de silicium. Cependant, les couches ainsi obtenues souffrent de problèmes liés à la

¹⁸⁷ M. Hjiri, M. S. Aida, O. M. Lemine, L. El Mir, Study of defects in Li-doped ZnO thin films, Materials Science in Semiconductor Processing 89, 149–153, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.010>

¹⁸⁸ M. G. Wardle, J. P. Goss, P. R. Briddon, Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping, Phys. Rev. B 71 (15), 155205 (10 pp), 2005, <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.155205>

¹⁸⁹ P. Ruankham, T. Sagawa, H. Sakaguchi, S. Yoshikawa, Vertically aligned ZnO nanorods doped with lithium for polymer solar cells: defect related photovoltaic properties, Journal of Materials Chemistry 21 (26), 9710–9715, 2011, <https://doi.org/10.1039/c0jm04452k>

stabilité face aux conditions atmosphériques et leur utilisation reste coûteuse en raison des matériaux utilisés, ce qui limite leurs applications commerciales.

L'inconvénient de toutes les solutions dans lesquelles une telle couche luminescente est utilisée, est que l'émission de photons générés via le down-shifting est bidirectionnelle. C'est pour cette raison, que dans le cas de la couche luminescente mise à la surface de la cellule, ainsi que de la couche luminescente placée entre deux cellules, environ 50 % de l'énergie lumineuse convertie via le down-shifting sera perdue pour la conversion en électricité. Nous avons proposé un système convertisseur qui augmente significativement le rendement énergétique de photoconversion de la cellule solaire¹⁹⁰. Le système proposé fait objet d'un brevet.

L'objet du brevet correspondant est représenté sur la Figure 74. Il consiste en une cellule solaire équipée d'une jonction semi-conductrice p-n, recouverte d'une couche luminescente 2, à base de nanoparticules de ZnO dans une matrice transparente de polymère PAAH $(\text{CH}_2\text{-CHCO}_2\text{H})_n$, ou son dérivé PAAN $(\text{CH}_2\text{-CHCO}_2\text{N})_n$, utilisée pour convertir des photons dans UV en photons dans le vert et rouge via le down-shifting. Le système est équipé d'une couche à transmission optique directionnelle 1 (couche de miroir sans tain), en direction de la jonction p-n, réalisée par frittage à basse température de pâtes d'argent, ou par application de couches polymères optiquement sélectives. Il réfléchit la lumière émise via le down-shifting dans son intégralité vers la jonction semi-conductrice (la cellule proprement dite) par cette couche à base de nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs de ZnO) dans une matrice polymère et déposée à la surface de la cellule solaire par sérigraphie ou centrifugation.

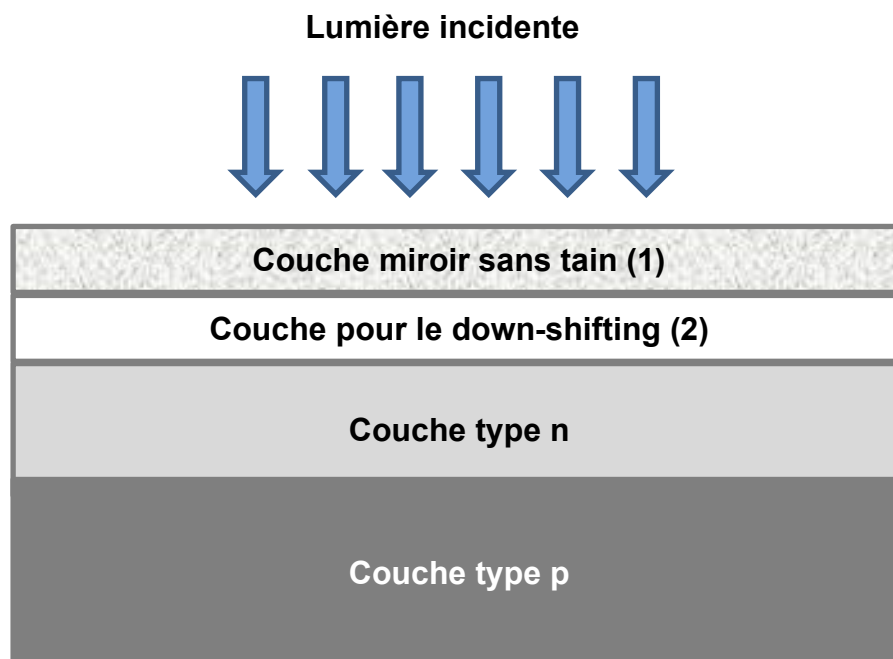


Figure 74. Schéma d'une cellule solaire avec une couche convertisseuse de fréquence (2) recouverte d'un miroir sans tain (1) pour assurer que toute la lumière générée via le down-shifting soit dirigée vers la cellule en bas¹⁹⁰.

¹⁹⁰ M. Sibiński, A. Apostoluk, K. Znajdek, Z. Lisik, Polish patent "Konwerter Down długości fali światła przeznaczony do zwiększania sprawności ogniw słonecznych" (in English "Down light wavelength converter designed to increase the efficiency of solar cells"), P. 419389, 30/06/2020

Chapitre IV

4.1. Phosphors persistants comme down-shifters pour les cellules solaires

Ces matériaux ont été étudiés dans le cadre de thèse de Mme Aleksandra Sosna-Glebska en collaboration avec Lodz University of Technology sous la direction de Prof. Maciej Sibinski. Les matériaux luminescents ont été achetés chez Nemoto & Co., Ltd. Japon (<https://www.nemoto.co.jp/en/luminouspigment/>). L'idée était de les appliquer comme couche de down-shifter sur les cellules photovoltaïques à base de Si et de profiter de leur conversion dans l'obscurité grâce à l'irradiation de la cellule par la lumière de longue durée produite par le phosphore persistant¹⁹¹. Ces matériaux suscitent un intérêt croissant aussi pour la conception de bio-marqueurs, de photocatalyseurs, de capteurs optiques, de détecteurs et de dispositifs photoniques¹⁹². Nous avons étudié leurs propriétés séparément, ainsi que les propriétés de mélanges de plusieurs matériaux, en vue de leurs application comme potentiels matériaux pour les down-shifters, en fonction de leur temps de broyage.

Le mécanisme de la phosphorescence persistante est différent de celui de la fluorescence et de la phosphorescence « classique ».

Cette phosphorescence persistante peut être divisée en quatre étapes distincts:

- a) Excitation des porteurs de charge; lors d'une excitation optique (avec la lumière UV, VIS ou NIR), implantation électronique (par le faisceau d'électrons) ou par l'irradiation avec des rayons à haute énergie (rayons X, rayons β ou γ , etc.), des porteurs de charge (électrons ou trous) sont générés. Ceci est suivi par leur délocalisation et migration.
- b) Capture de porteurs de charge générés. Les porteurs excités sont capturés sur les pièges; la capacité de stockage dans les pièges dépend fortement du nombre de porteurs de charge et des défauts présents.
- c) La relâche de porteurs de charge qui s'échappent des pièges. En plus de la profondeur des pièges, le taux et la vitesse de libération des porteurs capturés dans les pièges peut également être influencé par la perturbation des facteurs extérieurs (optiques, thermiques, mécaniques), permettant un contrôle de la durée de la phosphorescence persistante.
- d) La recombinaison des porteurs de charge.

Initialement, ces phosphors ont été utilisés dans les affichages et les panneaux de sécurité¹⁹³. Ensuite, d'autres applications comme le stockage optique, les capteurs et les détecteurs ont été

¹⁹¹ C. B. Wang, T. T. Xuan, J. Q. Liu, H. L. Li and Z. Sun, Long Afterglow SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphors as Luminescent Down-Shifting Layer for Crystalline Silicon Solar Cells, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12, 722–727, 2015, <https://doi.org/10.1111/ijac.12281>

¹⁹² Y. Li, M. Geceviciusa and J. Qiu, Long persistent phosphors—from fundamentals to applications, *Chem. Soc. Rev.* 45, 2090–2136, 2016, <https://doi.org/10.1039/c5cs00582e>

¹⁹³ S. Y. Kaya, E. Karacaoglu and B. Karasu, Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors, *Ceram. Int.* 38 (5), 3701–3706, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.013>

proposés^{194,195,196,197}. Au cours des dernières années, le développement de l'imagerie optique in-vivo a proposé des phosphores persistants comme des bio-marqueurs ayant des caractéristiques tels qu'une faible autofluorescence, rapport signal/bruit élevé¹⁹⁸ et la capacité de pénétrer dans des tissus profonds et dans les cellules et les tissus. En plus de l'imagerie optique, ce type de phosphores a également été appliqué dans des essais biologiques ayant pour but l'administration de médicaments et thérapies localisées contre le cancer¹⁹⁹. Autres applications potentielles incluent par exemple les couches de haute efficacité^{200,201,202} pour la photocatalyse.

Les phosphores suivants ont été étudiés:

- G-300 M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺), ayant taille de particules entre 2–60 μm,
- GLL-300M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺), taille moyenne de particules entre 2–40 μm,
- BGL-300M (Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺), taille moyenne de particules est de 25 μm,
- GSS (ZnS:Cu), taille de particules entre 17–23 μm,
- GSO (ZnS:Cu,Mn,Co), taille moyenne de particules de 25 μm,
- Et leurs mélanges (mélange 1 – les phosphores G-300M, BGL-300M, GSS et GSO avec le ratio 1:1:1:1, mélange 2 – réalisé en utilisant les pigments GLL-300M, BGL-300M, GSS et GSO dans un rapport de 1:1:1:1, mélange 3 - réalisé en utilisant les pigments GLL-300M, BGL-300M, GSS et GSO dans un rapport de 1:1:3:3).

Il existe plusieurs modèles pour expliquer la phosphorescence persistante¹⁹². Dans le cas des colorants utilisés ici, le modèle de lacunes d'oxygène implique les lacunes d'oxygène comme pièges à électrons, qui est universellement adapté à l'analyse du mécanisme de phosphorescence persistante dans les composés de SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺²⁰³.

¹⁹⁴ X. Liu, J. H. Zhang, X. Zhang, Z. D. Hao, J. Qiao and X. L. Dong, Strongly enhancing photostimulated luminescence by doping Tm³⁺ in Sr₃SiO₅:Eu²⁺, Opt. Lett. 38 (2), 148–150, 2013, <https://doi.org/10.1364/OL.38.000148>

¹⁹⁵ H. J. Guo, W. B. Chen, W. Zeng, G. Li, Y. H. Wang, Y. Y. Li, Y. Li and X. Ding, Structure and luminescence properties of a novel yellow super long-lasting phosphate phosphor Ca₆BaP₄O₁₇:Eu²⁺,Ho³⁺, J. Mater. Chem. C 3, 5844–5850, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5TC00810G>

¹⁹⁶ K. Li, M. M. Shang, Y. Zhang, J. Fan, H. Z. Lian and J. Lin, Photoluminescence properties of single-component white-emitting Ca₉Bi(PO₄)₇:Ce³⁺,Tb³⁺,Mn²⁺ phosphors for UV LEDs, J. Mater. Chem. C 3, 7096–7104, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5TC00927H>

¹⁹⁷ P. C. Ricci, C. M. Carbonaro, D. Chiriu and A. Anedda, Structurally defective cerium doped lutetium–yttrium oxyorthosilicates for optically stimulated luminescence imaging devices, J. Mater. Chem. 21, 18425–18430, 2011, <https://doi.org/10.1039/C1JM13456F>

¹⁹⁸ Y. Li, R. C. Chen, Y. Y. Li, K. Sharafudeen, S. J. Liu, D. K. Wu, Y. L. Wu, X. X. Qin and J. R. Qiu, Folic acid-conjugated chromium(III) doped nanoparticles consisting of mixed oxides of zinc, gallium and tin, and possessing near-infrared and long persistent phosphorescence for targeted imaging of cancer cells, Microchim. Acta 182, 1827–1834, 2015, <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1486-8>

¹⁹⁹ T. Maldiney, M. U. Kaikkonen, J. Seguin, Q. L. de Chermont, M. Bessodes, K. J. Airenne, S. Yla-Herttuala, D. Scherman and C. Richard, Persistent Luminescence Nanoparticles for Diagnostics and Imaging, Bioconjugate Chem. 23, 472–478, 2012, <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1113.ch001>

²⁰⁰ X. L. Ma, J. C. Zhang, H. H. Li, B. C. Duan, L. N. Guo, M. D. Que and Y. H. Wang, Violet blue long-lasting phosphorescence properties of Mg-doped BaZrO₃ and its ability to assist photocatalysis, J. Alloys Compd. 580, 564–569, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.128>

²⁰¹ D. R. Li, Y. H. Wang, K. Xu, H. Zhao and Z. F. Hu, Persistent luminescent and photocatalytic properties of Zn_xGa₂O_{3+x} (0.8 ≤ x ≤ 1) phosphors, RSC Adv. 5, 20972–20975, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA01133G>

²⁰² H. H. Li, S. Yin, Y. H. Wang, M. Kobayashi, S. Tezuka, M. Kakihana and T. Sato, Effect of carboxyl group on the visible-light photocatalytic activity of SrTiO₃ nanoparticles, Res. Chem. Intermed. 39, 1615–1621, 2013, <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0894-1>

²⁰³ F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M. H. Whangbo, A. Garcia and T. Le Mercier, Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺, Chem. Mater. 17, 3904–3912, 2005, <https://doi.org/10.1021/cm050763r>

La découverte des propriétés de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ par Matsuzawa et al.²⁰⁴ a permis de mettre de côté l'utilisation de $\text{ZnS}:\text{Co},\text{Cu}$, en raison de la luminosité de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, qui est dix fois supérieure à celle de $\text{ZnS}:\text{Co},\text{Cu}$. Ces valeurs ont encouragé la recherche sur les aluminates de strontium. À température ambiante et lors d'une excitation à 260 nm, l'émission PL de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (voir la Figure 75 et la Figure 77) consiste en une seule large bande d'émission verte. Sa position maximale ($\lambda_{\text{max}} = 520$ nm) et sa largeur de bande (FWHM ~ 80 nm) sont conformes à la littérature. Cette émission est caractéristique des transitions 5d-4f en Eu^{2+} où les électrons sont transférés du niveau $4f^7$ (état fondamental) $\rightarrow 4f^6 5d^1$ (état excité). 260 nm est d'ailleurs la longueur d'onde optimale d'excitation de cette transition (voir la Figure 76 et la Figure 78).

Dans le cas de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$, le processus de luminescence persistante est principalement contrôlé par le taux de transition électronique des pièges profonds aux niveaux de Eu^{2+205} (voir la Figure 79). Le maximum de l'émission est décalé plus vers le bleu (490 nm), comparé au $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (520 nm) (voir la Figure 80). Ceci a été déjà observé et ce phénomène est attribué à l'influence du champ cristallin sur les ions dopants (Eu^{2+}) et le degré de covalence (numéro de coordination) de ces ions avec les atomes d'oxygène environnants détermine l'émission des échantillons²⁰⁶. Ainsi, SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ présentent des maxima d'émission différents à 520 et 490 nm, respectivement.

Pour ce qui concerne le $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Cu_{Zn} est le défaut profond responsable de la luminescence verte (voir les spectres dans la Figure 81) et l'émission se passe via la transition d'un électron de la BC vers le niveau du défaut²⁰⁷. La position maximale d'émission se situe à 530 nm pour la longueur d'onde d'excitation optimale de 260 nm (voir la Figure 82). Quant à $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Mn},\text{Co}$, Co^{2+} n'est pas un centre luminescent en soi dans $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+},\text{Co}^{2+}$ – c'est seulement un sensibilisateur qui active les transitions luminescentes liées au Cu^{2+} et peut modifier la concentration de ces défauts (en les favorisant, si la concentration de Co^{2+} est petite)²⁰⁸. Les échantillons co-dopés $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Mn},\text{Co}$, ont montré deux bandes d'émission centrées à ~ 540 nm et ~ 580 nm (voir la Figure 83). La bande d'émission PL à ~ 580 nm est due à la transition ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ (splitting de l'orbital d) des impuretés Mn^{2+} ,^{209,210}, alors qu'une bande d'émission à ~ 540 nm est apparue en raison de Cu^{2+} ,²¹¹. Cependant, la Figure 84, montre qu'il y a deux transitions possibles pour exciter l'émission à 580 nm (à 260 nm et 350 nm). 350 nm correspond au gap de ZnS (en forme de zinc blende) à 300 K.

²⁰⁴ T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.* 143 (8), 2670-2673, 1996, <https://doi.org/10.1149/1.1837067>

²⁰⁵ T. Qiu, J. Z.-G. Ji, Z. Kong, H.-X. Li, Preparation and Optimization of Long Persistent Luminescent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu},\text{Dy})$ Phosphor Materials, *Journal of Inorganic Materials* 27 (12), 1341-1344, <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2012.12344>

²⁰⁶ A. M. Achari, V. Perumalsamy, G. Swati and A. Khare, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Long Afterglow Phosphor and Its Flexible Film for Optomechanical Sensing Application, *ACS Omega* 8, 48, 45483-45494, 2023, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05222>

²⁰⁷ K. Hoang, C. Latouche, S. Jobic, Defect energy levels and persistent luminescence in Cu-doped ZnS, *Computational Materials Science* 163, 63-67, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.03.016>

²⁰⁸ P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, C. Song and G. Zhou, The effect of Co^{2+} and Co^{3+} on photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystallines, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (6), 1181-4, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00287-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00287-0)

²⁰⁹ A. K. Kole, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, Room temperature synthesis of Mn^{2+} doped ZnS d-dots and observation of tunable dual emission: Effects of doping concentration, temperature, and ultraviolet light illumination, *J. Appl. Phys.* 113, 114308-114319, 2013, <https://doi.org/10.1063/1.4795779>

²¹⁰ S. Jana, B. B. Srivastava and N. Pradhan, Correlation of dopant states and host bandgap in dual-doped semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1747-1752, 2011, <https://doi.org/10.1021/jz200673q>

²¹¹ P. Kumbhakar, S. Biswas, Subrata, P. Prafull, C. Tiwary, K. Pathik, Tailoring of structural and photoluminescence emissions by Mn and Cu co-doping in 2D nanostructures of ZnS for the visualization of latent fingerprints and generation of white light, *Nanoscale* 11 (4), 2017-2026, 2019, <https://doi.org/10.1039/C8NR09074B>

Le broyage induit une amélioration d'émission d'électroluminescence dans le cas de ZnS:Cu,Cl²¹² seul. Nous avons donc étudié l'influence de ce processus sur les propriétés d'émission de ces phosphores dans les mélanges. Le mélange 1 – les phosphores G-300M, GLL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1 a été étudié aussi en fonction du temps de broyage dans un moulin à billes. Le temps de broyage était de 10 et 20 minutes. On observe un très léger red shift dans le cas de broyage de 20 min (voir les Figure 87 et Figure 88), mais il est difficile de statuer quel colorant prédomine.

Le mélange 2 – les phosphores G-300M, BGL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1 a été étudié avec un temps de broyage de 20 min. Les spectres montrent l'émission avec une composante plus dans le vert, comparée à celle du mélange 1 (voir la Figure 89).

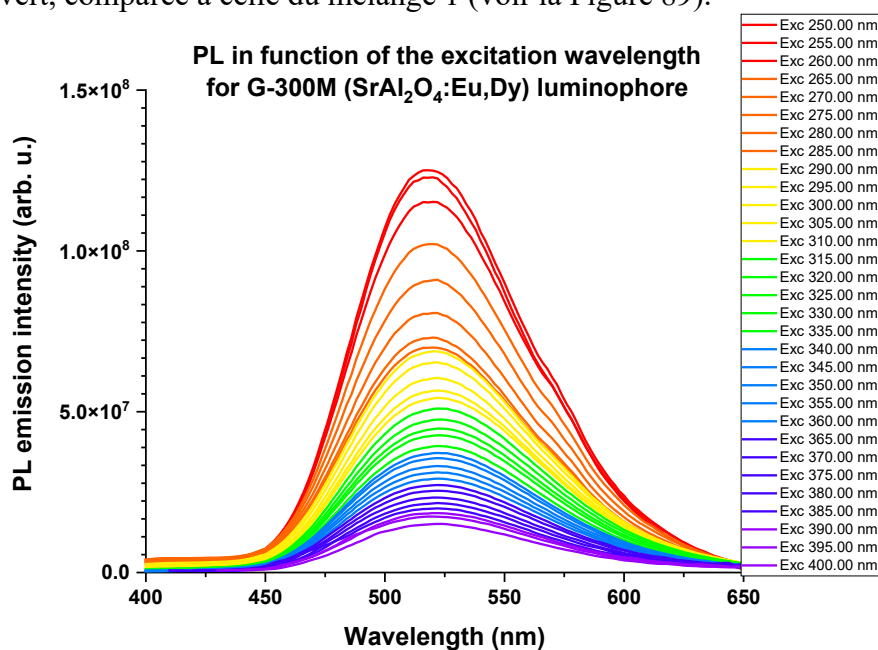


Figure 75. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour G-300M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺).

²¹² S. Medling, C. France, B. Balaban, M. Kozina, Y. Jiang, F. Bridges and S. A. Carter, Understanding and improving electroluminescence in mill-ground ZnS : Cu,Cl phosphors, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (20), 205402 (7 pp), 2011, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/20/205402>

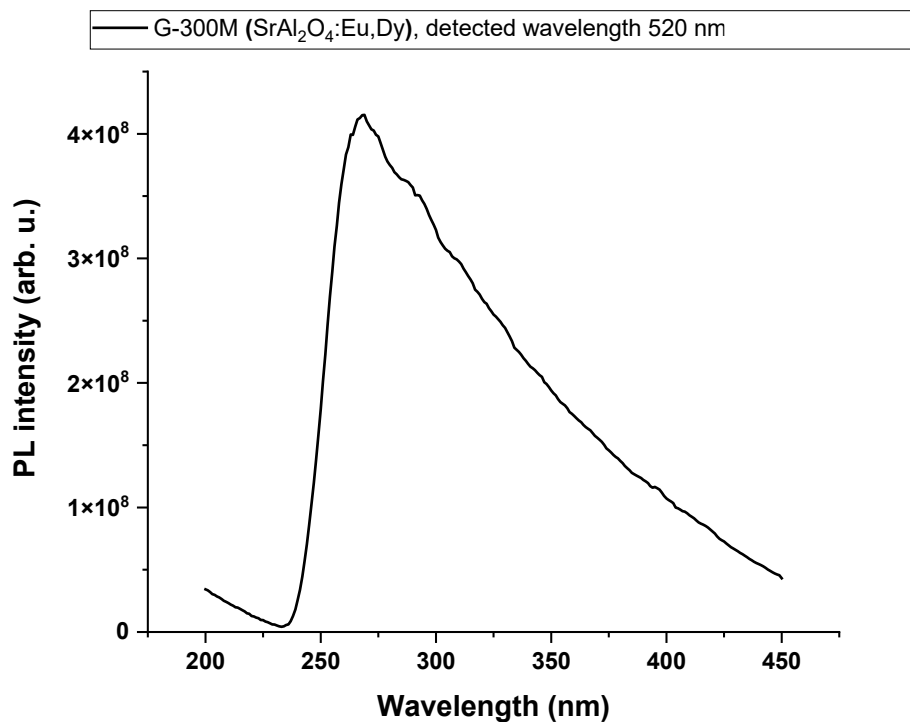


Figure 76. L'intensité de photoluminescence à 520 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour G-300M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺).

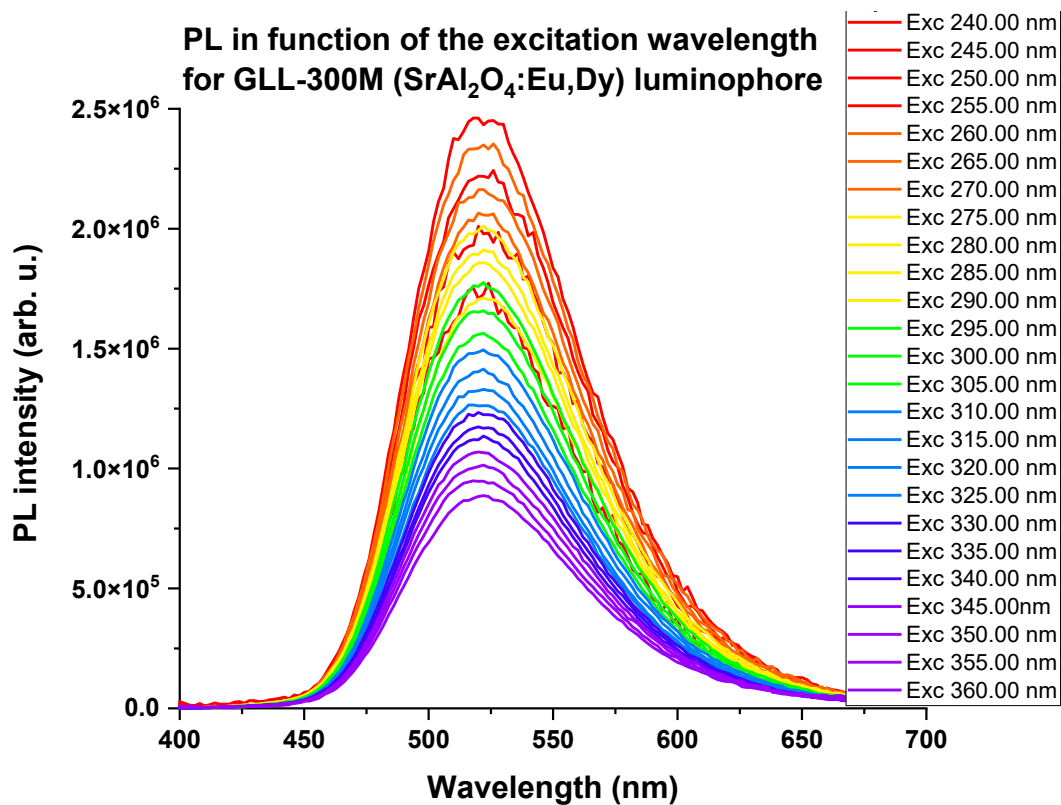


Figure 77. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GLL-300M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺).

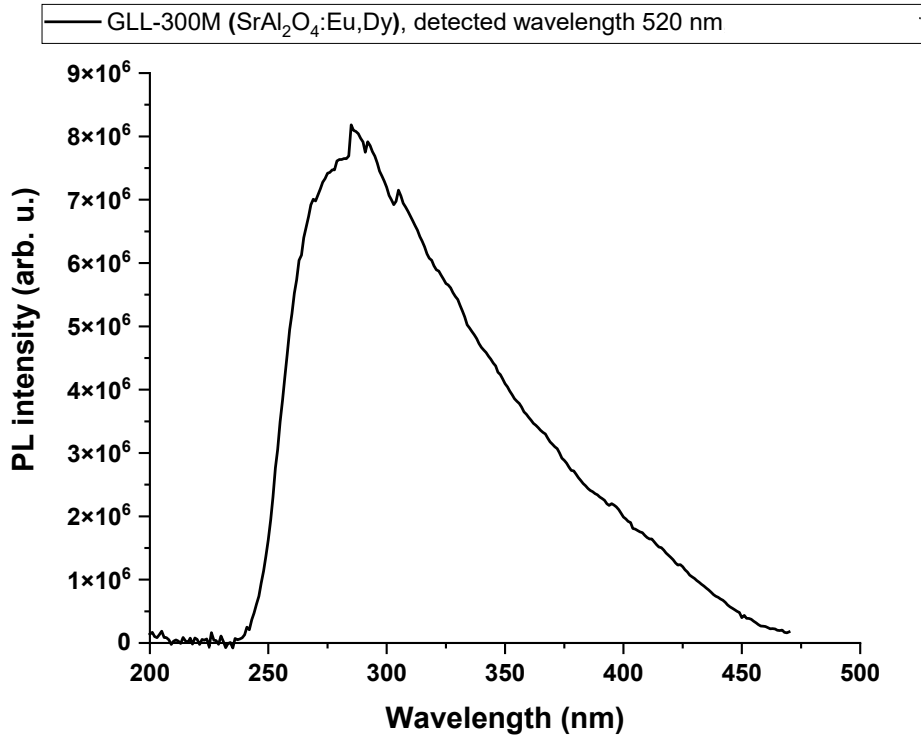


Figure 78. L'intensité de photoluminescence à 520 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GLL-300M (SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺).

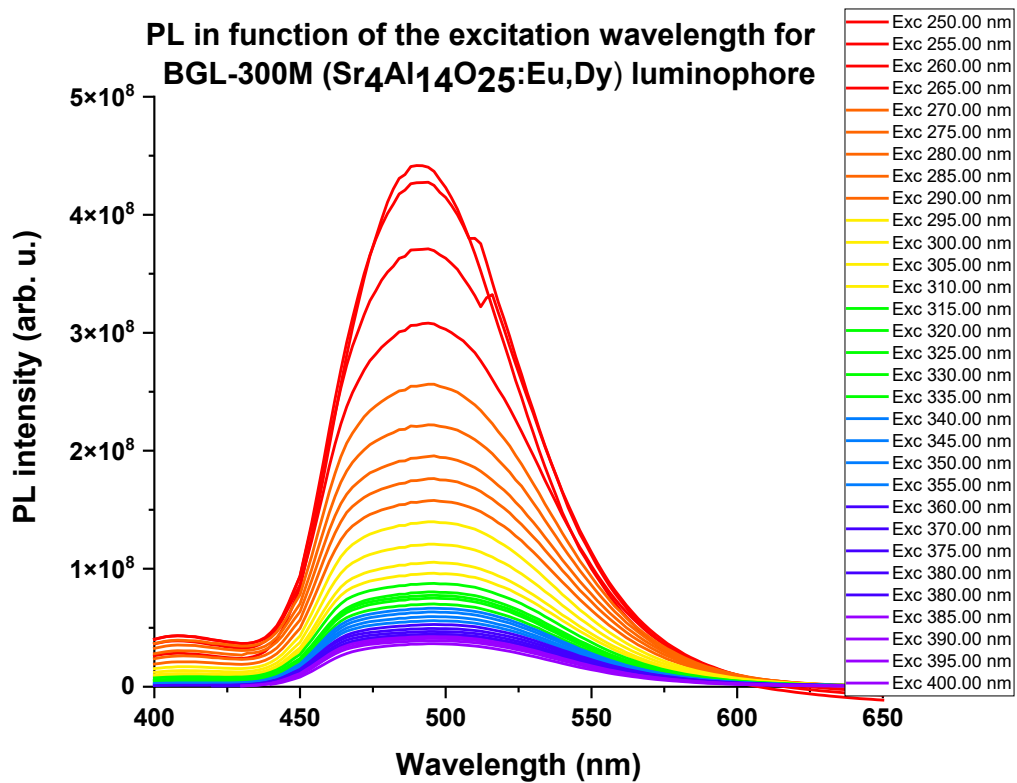


Figure 79. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour BGL-300M (Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺).

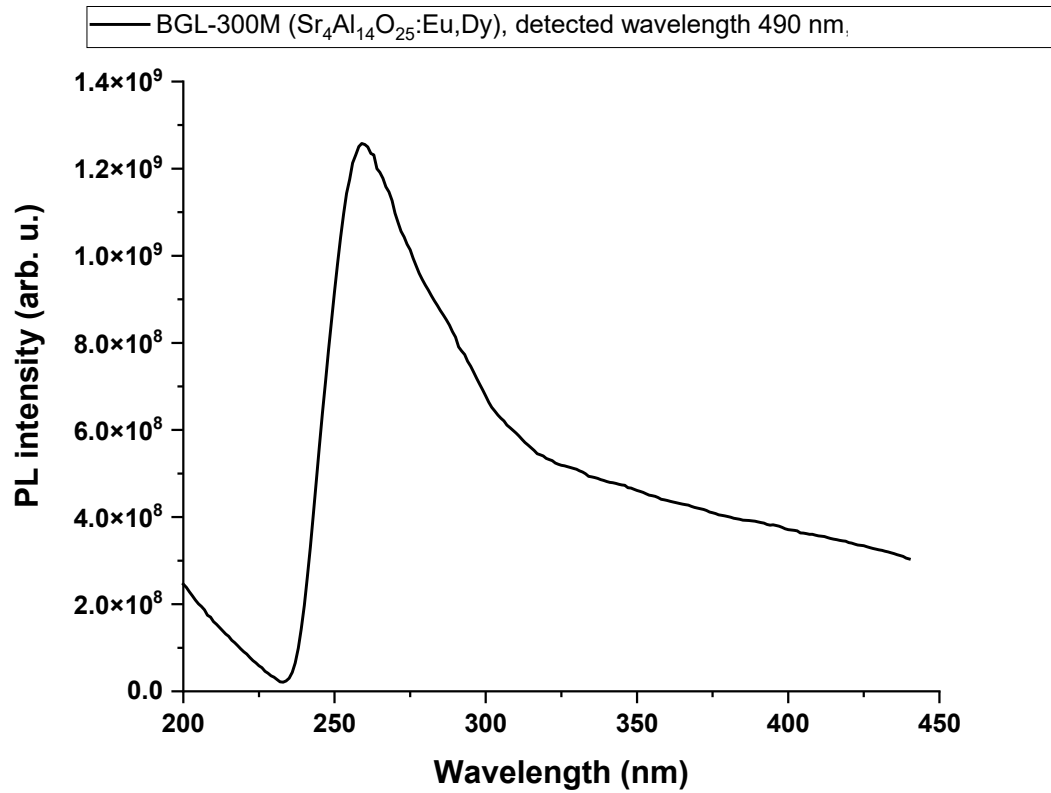


Figure 80. L'intensité de photoluminescence à 490 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour BGL-300M ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$).

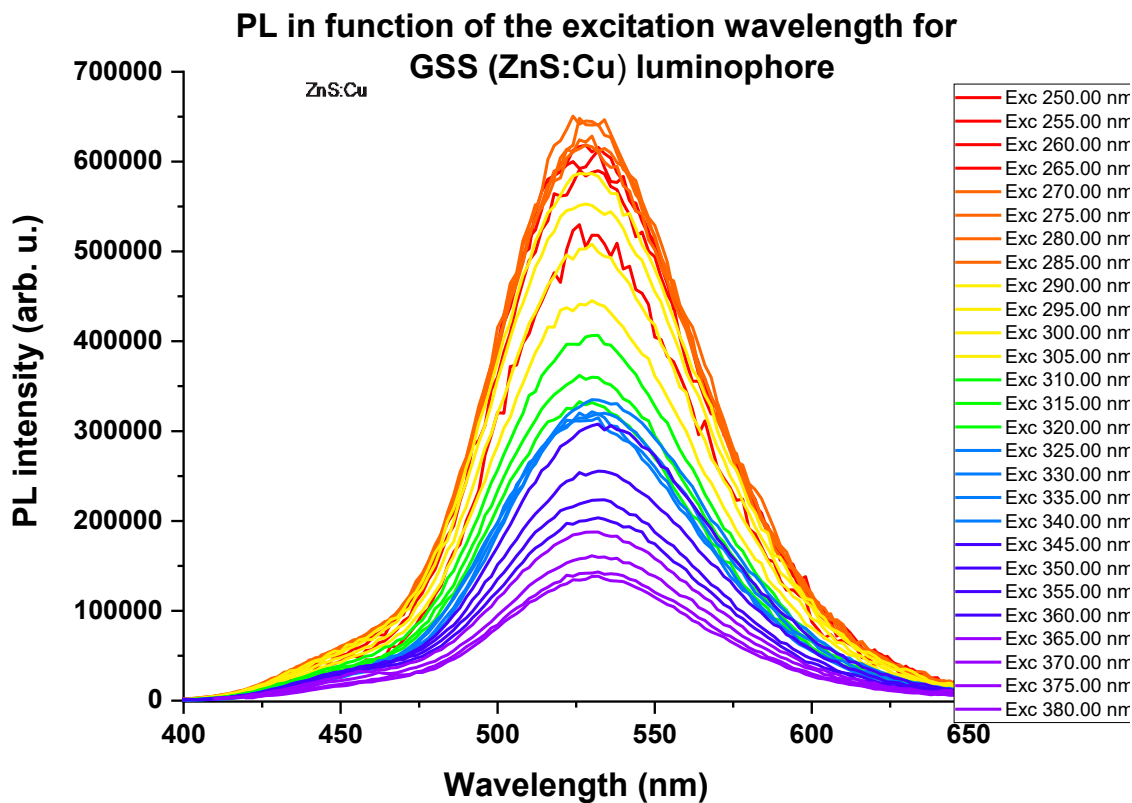


Figure 81. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GSS (ZnS:Cu).

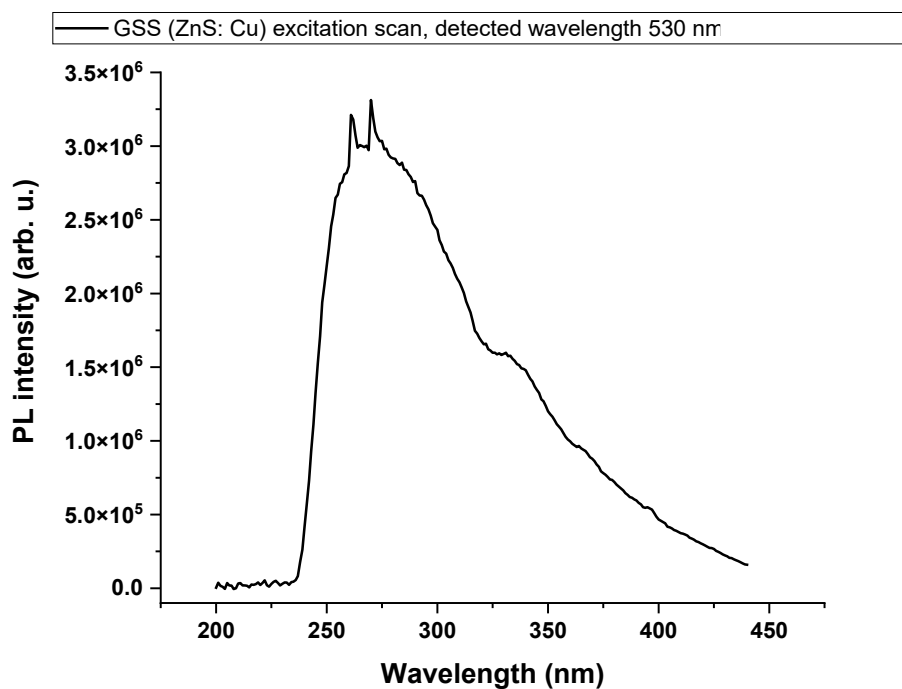


Figure 82. L'intensité de photoluminescence à 530 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GSS (ZnS:Cu).

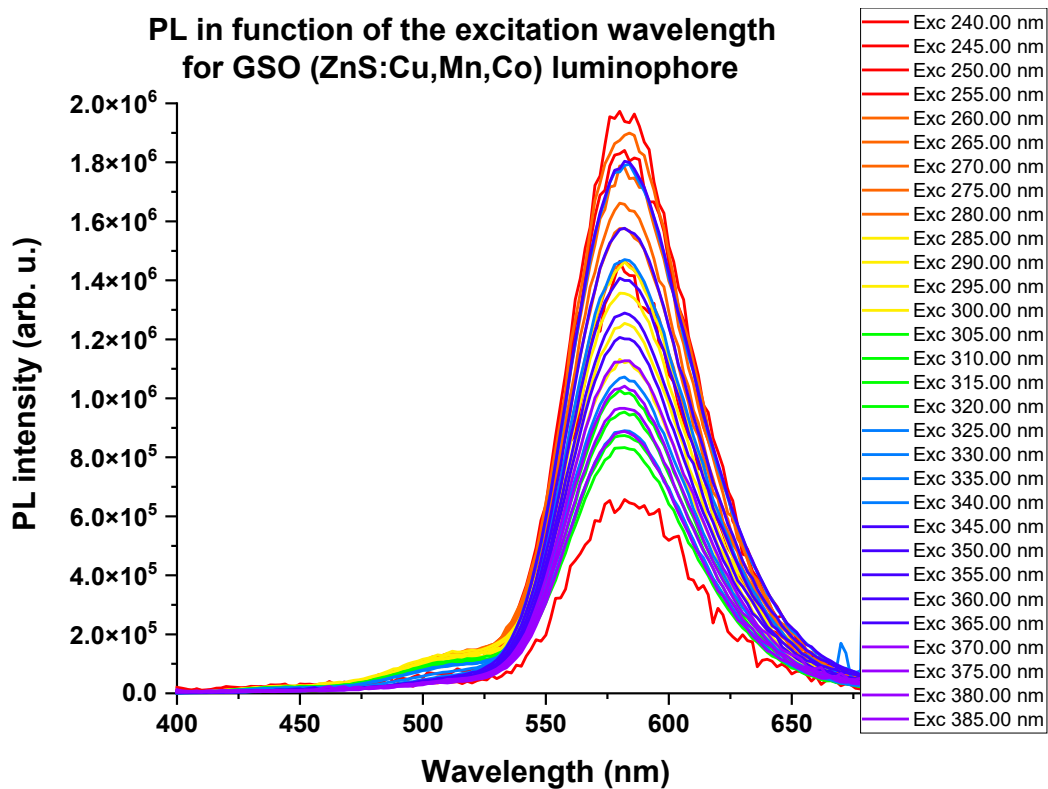


Figure 83. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GSO (ZnS:Cu,Mn,Co).

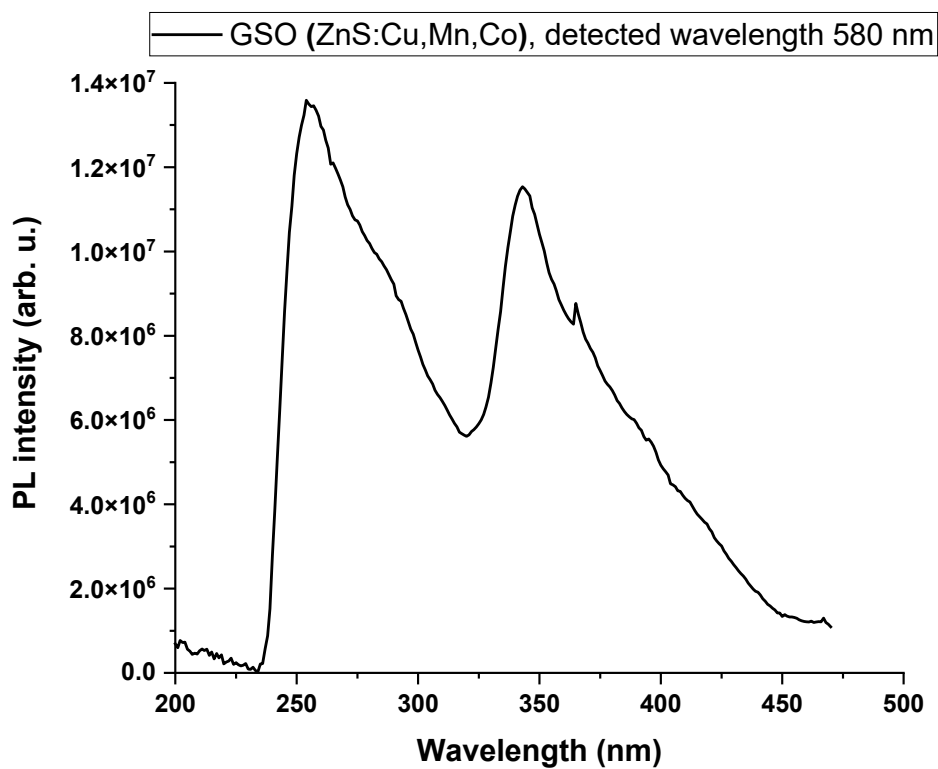


Figure 84. L'intensité de photoluminescence à 580 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour GSO (ZnS:Cu,Mn,Co).

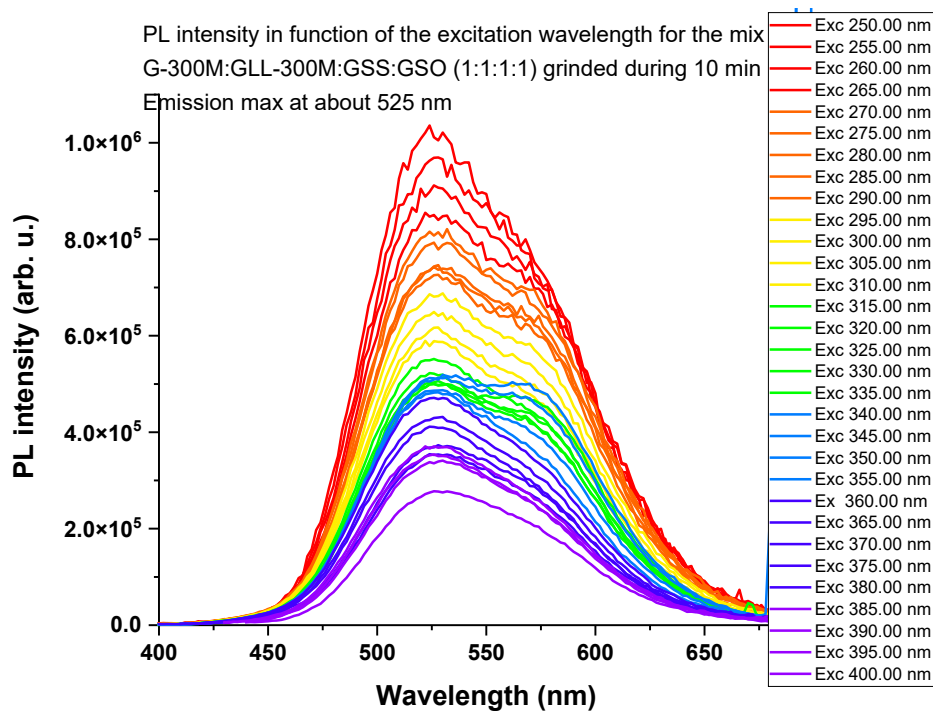


Figure 85. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le mélange 1 – les phosphors G-300M, GLL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1, broyés pendant 10 minutes.

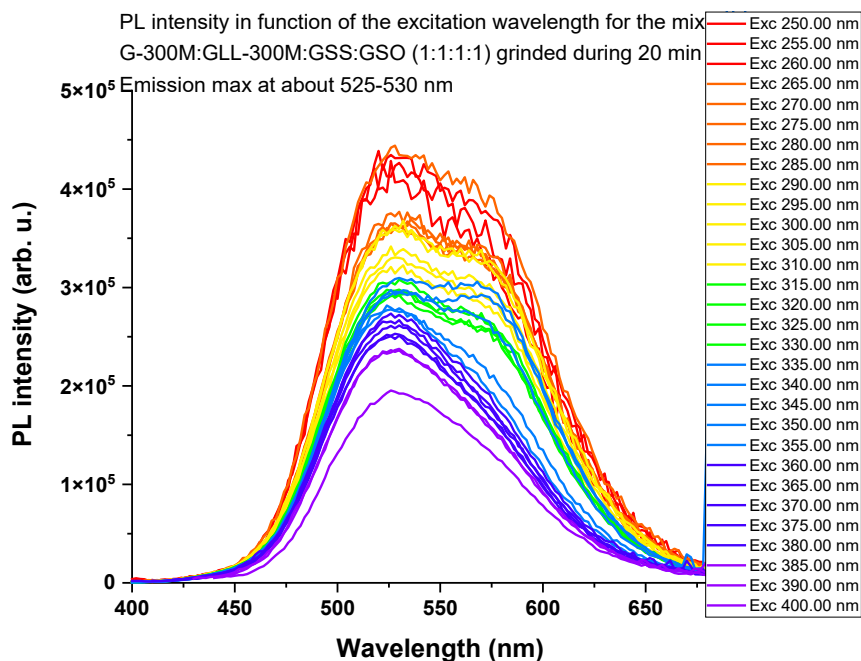


Figure 86. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le mélange 1 – les phosphors G-300M, GLL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1, broyés pendant 20 minutes.

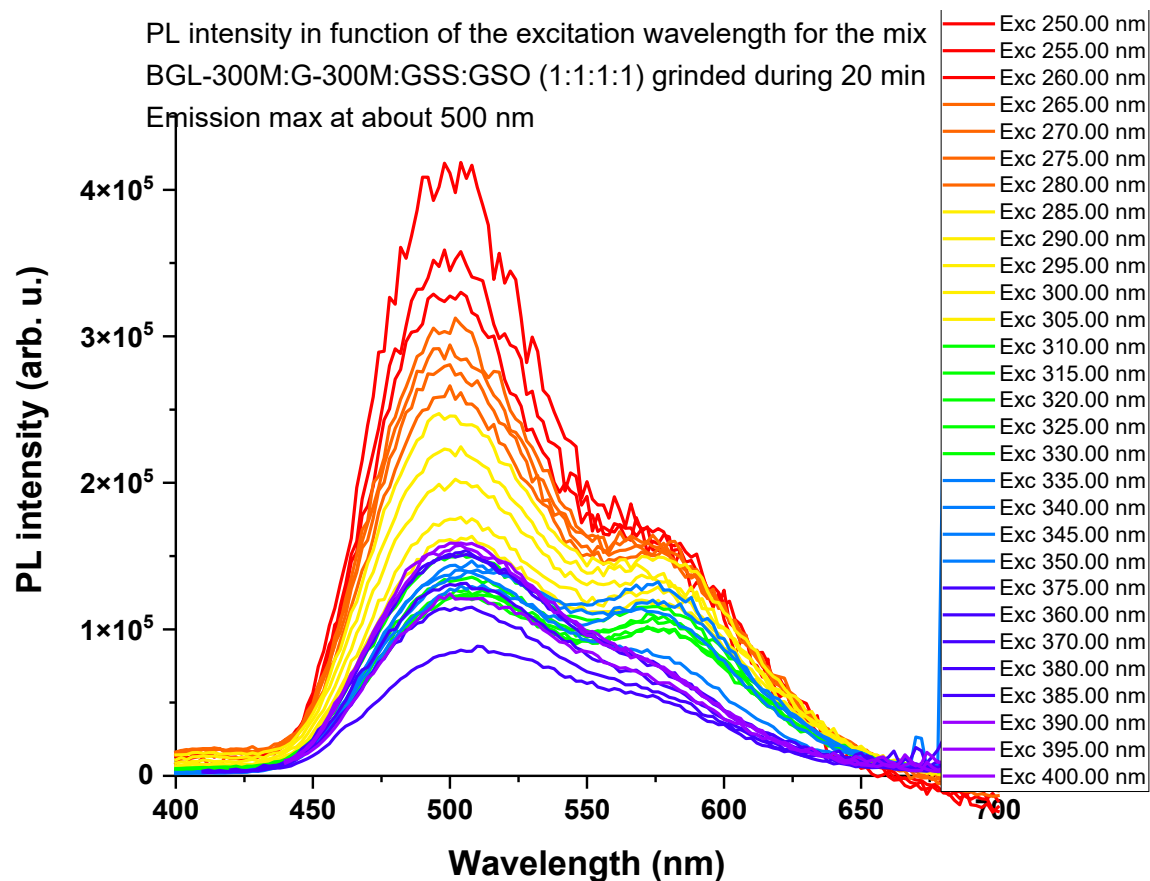


Figure 87. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le mélange 2 – les phosphors GLL-300M, G-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1, broyés pendant 20 minutes.

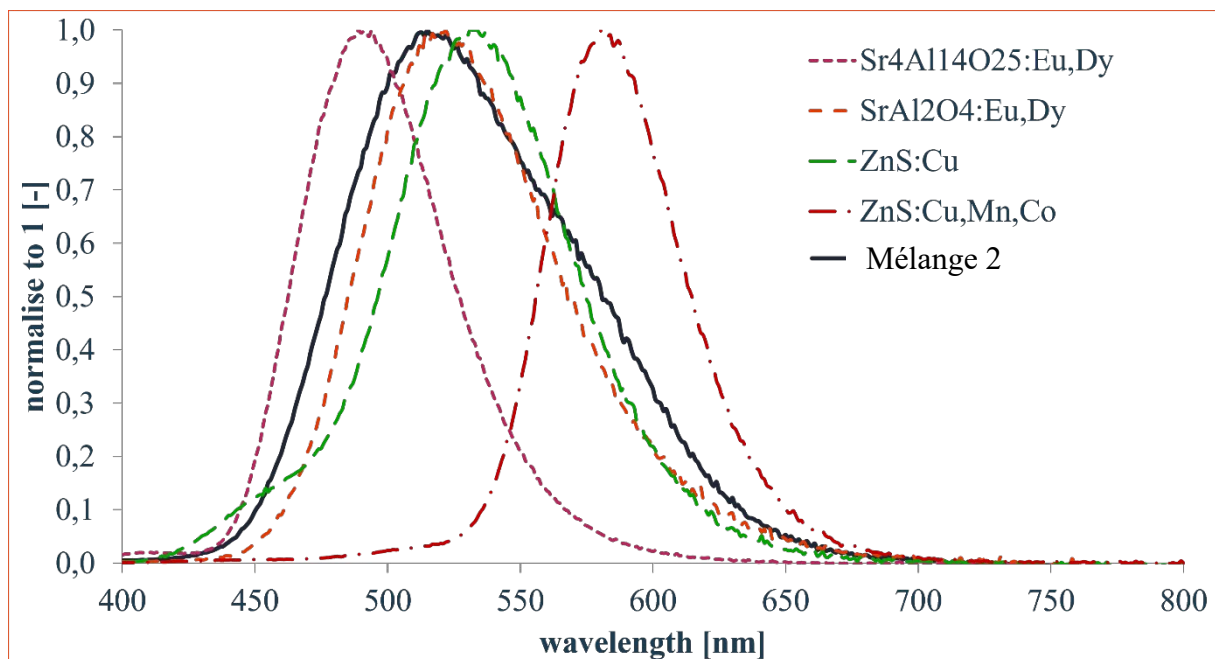


Figure 88. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le mélange 2 – les phosphors GLL-300M, BGL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:1:1, broyés pendant 20 minutes.

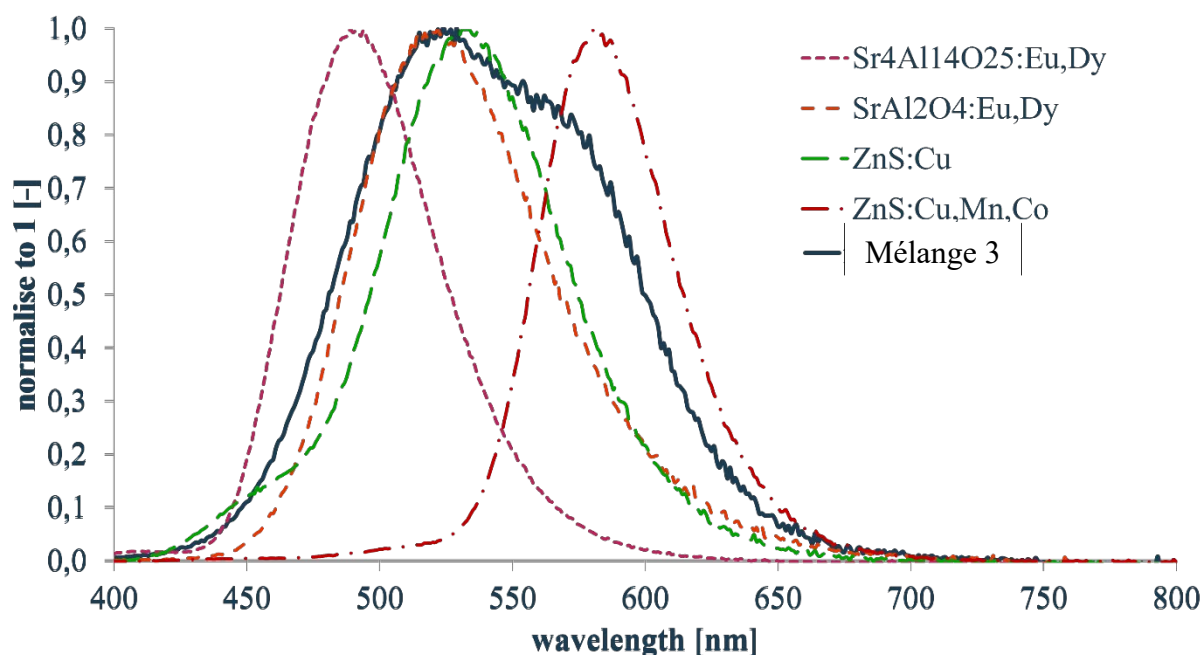


Figure 89. L'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le mélange 3 – les phosphors GLL-300M, BGL-300M, GSS et GSO en ratio 1:1:3:3, broyés pendant 20 minutes.

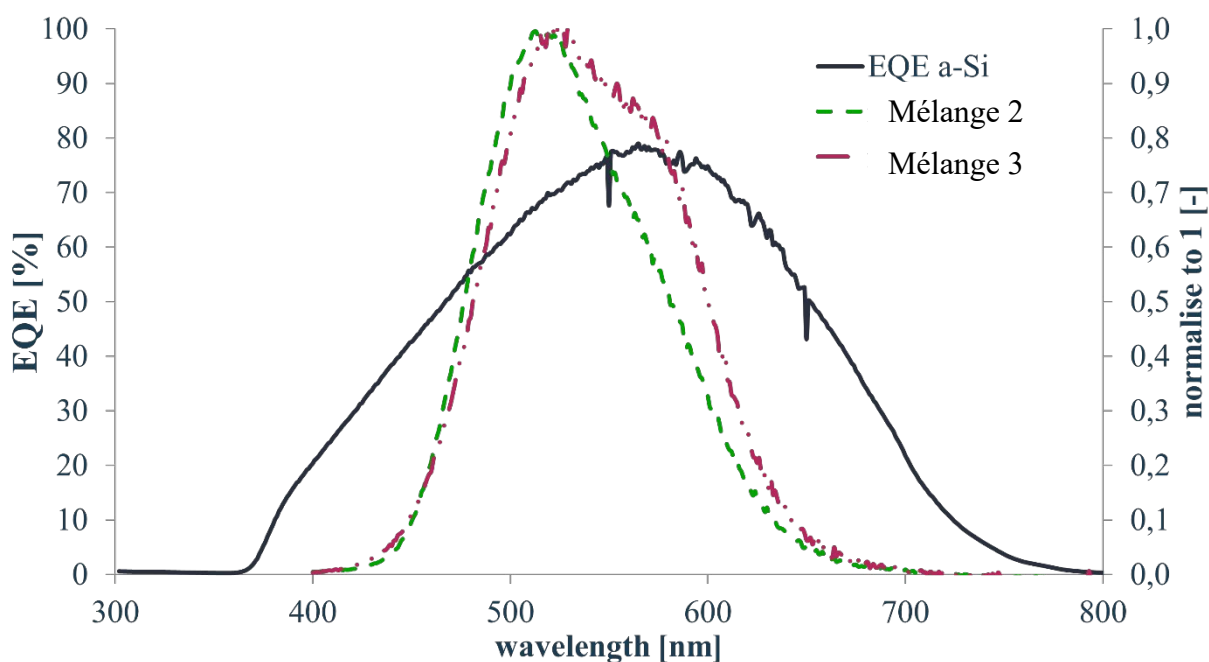


Figure 90. L'efficacité quantique externe de la cellule solaire a-Si et le spectre d'émission des mélanges analysés.

On remarque que le spectre d'émission d'un mélange n'est pas la somme des spectres d'émission des phosphors individuels (voir la Figure 88 et la Figure 89). Les phosphors BGL-300 M et G-300M ont été mis dans une matrice de PMMA avec succès par screen-printing et leur transmittance atteignait 90 %²¹³. La Figure 90 montre que les phosphors individuels et les mélanges 2 et 3 peuvent être utilisés comme down-shifters dans les cellules solaires Si, car leur

²¹³ P. Czarnecki, K. Znajdek, N. Szczecińska, A. Sosna-Głębska, M. Sibiński, Ultraviolet to visible light conversion - characterization of down-shifting layers, *Przeegląd Elektrotechniczny* 97 (12), 195-198, 2021, <https://doi.org/10.15199/48.2021.12.41>

spectre d'émission correspond au maximum d'EQE de cellules solaires Si. La luminescence persistante peut être utilisée non seulement dans le down-shifters, mais comme « matériaux de stockage d'énergie » pour un rendement amélioré des cellules solaires, voire des LEDs blanches. C'est surtout valable dans les LEDs alimentées en courant alternatif^{214,215,216}. Il a récemment été proposé que la durée de vie prolongée de cette luminescence persistante puisse être utilisée pour réduire l'effet de « flickering » (les périodes d'obscurité pendant lesquelles les LEDs n'émettent pas), réduisant ainsi les variations temporelles de l'intensité globale des LEDs²¹⁷. Nous avons testé le temps de décharge de ces matériaux et ils sont tous d'ordre de quelques secondes (entre le maximum et 95 % de la valeur maximale). Les résultats de variation du signal de la PL en fonction de temps avec et sans l'excitation à 380 nm pour GSS et GSO sont présentés en Figure 91 et Figure 92.

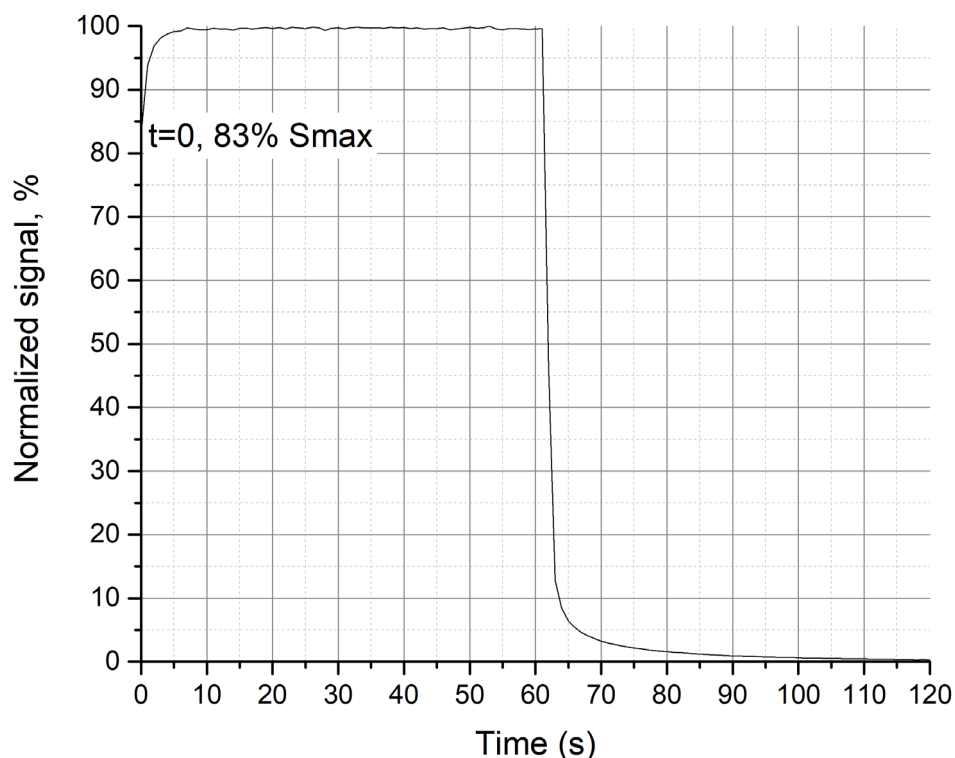


Figure 91. Signal de la PL de GSS (ZnS:Cu) émis à 530 nm excité avec 380 nm en fonction du temps. Mesure faite dans le cadre de thèse de Mme Aleksandra Sosna.

Les temps caractéristiques de la décroissance du signal de la PL en fonction de temps sont présentés en Tableau 8. Les temps d'ordre de quelques secondes sont obtenus, ce qui permet leur application comme les phosphors dans les LEDs sans le flickering.

²¹⁴ C. W. Yeh, Y. Li, J. Wang and R. S. Liu, Appropriate green phosphor of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺, Mn²⁺ for AC LEDs Opt. Express 20 (16), 18031–18043, 2012, <https://doi.org/10.1364/OE.20.018031>

²¹⁵ Y. F. Liu, P. Liu, L. Wang, C. E. Cui, H. C. Jiang and J. Jiang, A two-step solid-state reaction to synthesize the yellow persistent Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ phosphor with an enhanced optical performance for AC-LEDs, Chem. Commun. 53 (77), 10636–10639, 2017, <https://doi.org/10.1039/C7CC05041K>

²¹⁶ H. Lin, B. Wang, J. Xu, R. Zhang, H. Chen, Y. Yu and Y. Wang, Phosphor-in-Glass for High-Powered Remote-Type White AC-LED, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (23), 21264–21269, 2014, <https://doi.org/10.1021/am506251z>

²¹⁷ D. Poelman, D. Van der Heggen, J. Du, E. Cosaert, P. F. Smet, Persistent phosphors for the future: Fit for the right application, J. Appl. Phys. 128, 240903, 2020, <https://doi.org/10.1063/5.0032972>

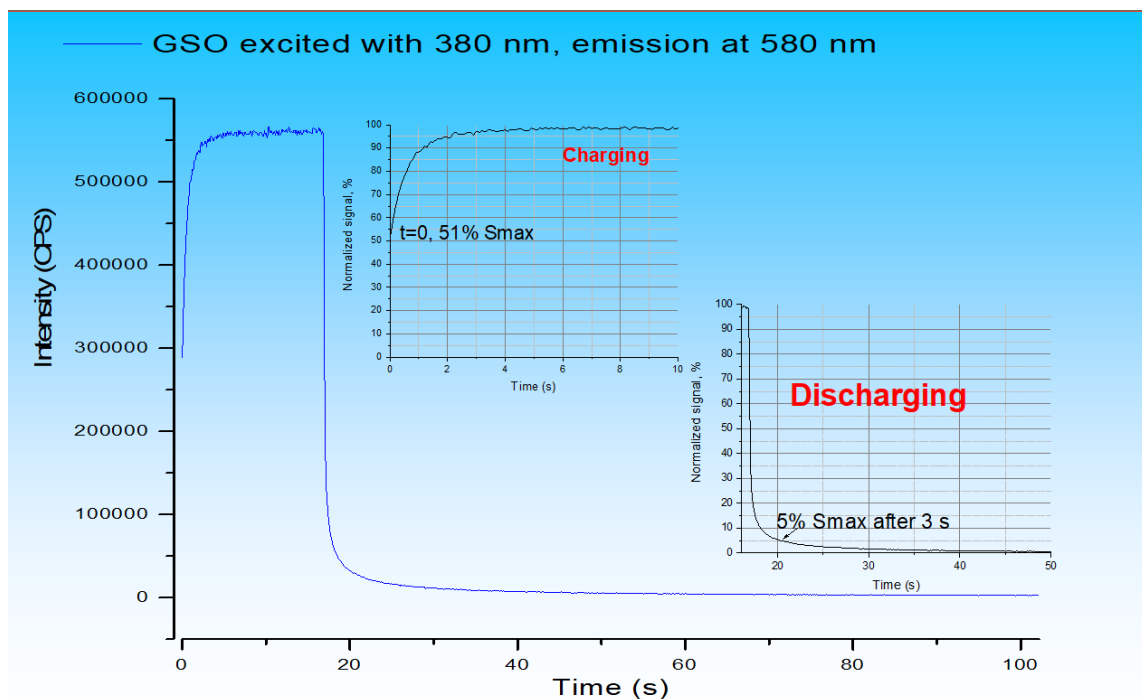


Figure 92. Signal de la PL de GSO (ZnS:Cu,Mn,Co) à 580 nm excité avec 380 nm en fonction du temps. Mesure faite dans le cadre de thèse de Mme Aleksandra Sosna.

Tableau 8. Paramètres temporels du signal de la PL de GSS (ZnS :Cu) et GSO (ZnS:Cu,Mn,Co) à 530 et à 580 nm, respectivement, excité avec 380 nm en fonction du temps. Mesure faite dans le cadre de thèse de Mme Aleksandra Sosna.

Matériaux	Excitation λ	Emission λ	Excitation		Desexcitation
			Signal à $t = 0$	Temps à 95 % de S_{max}	Temps à 5 % de S_{max}
GSS (ZnS:Cu)	380 nm	530 nm	83 % S_{max}	2 s	~ 5 s
GSO (ZnS:Cu,Mn,Co)	380 nm	580 nm	51 % S_{max}	2 s	~ 3.5 s

4.2. Matériaux pour les WLEDs et les OLEDs

4.2.1. Nanoparticules de ZnO fabriquées par sol-gel pour les diodes blanches (WLEDs)

Les LEDs basés sur le ZnO pourraient être potentiellement plus lumineuses que les diodes fabriquées à partir d'autres semi-conducteurs, grâce à l'énergie de liaison élevée des excitons dans ZnO, par rapport à l'énergie thermique à température ambiante⁴². Mais ils existent de sérieux problèmes pour fabriquer des WLEDs efficaces à base de ZnO, notamment la

stabilisation du dopage de type p. Le GaN, qui domine actuellement ce marché, n'est pas aussi attractif surtout en termes de facilité et coût de fabrication des dispositifs^{218,219,220}.

Dans la suite de la collaboration avec le groupe du Prof. Stéphane Danièle et dans le cadre de la thèse de M. Yu Zhang que j'ai co-encadrée, les matériaux luminescents à base de NPs de ZnO initialement prévus comme couches down-shifters pour les cellules solaires, se sont avérées plus attractifs comme émetteurs dans les diodes blanches. Plus intéressant encore, le ZnO peut être un excellent matériau pour les WLEDs en raison de sa large bande d'absorption dans le domaine UV et une large bande d'émission dans le domaine visible, ainsi qu'une forte émission à bande interdite. Comme nous l'avons dit, sa large émission visible provient de divers défauts ponctuels natifs, tels que les interstitiels d'oxygène (O_i), les lacunes d'oxygène (V_O), les antisites d'oxygène (O_{Zn}), les interstitiels de zinc (Zn_i), les lacunes de zinc (V_{Zn}) et les antisites de zinc (Zn_o) (voir la Figure 36). Comme ces défauts ont un impact significatif sur la photoluminescence des NPs du ZnO, il est donc impératif de maîtriser leur incorporation et de comprendre l'influence de ces défauts sur l'émission des NPs de ZnO pour le développement de dispositifs optoélectroniques spécifiques.

Nous avons étudié l'émission des NPs de ZnO pures et dopées synthétisées par l'hydrolyse de diéthyl de zinc (voir l'équation (20)). Pour éviter l'utilisation des matériaux de terres rares (RE, ang, Rare Earth) comme dopants, ce qui peut poser des risques environnementaux en raison de la toxicité de certains de ces éléments et pourrait entraîner une augmentation des coûts de production des diodes blanches et de traitement des déchets associés à ces matériaux, nous avons opté pour les éléments non-RE. Les ions dopants que nous avons utilisés ont généralement une taille ionique plus petite que les lanthanides. Ils ont donc une solubilité plus élevée dans ZnO permettant une incorporation plus aisée de ces dopants, ce qui permet de moduler plus facilement les propriétés du ZnO. Certains des dopants non-RE les plus étudiés sont des métaux de transition (TM), dont certains (par exemple Co, Fe, Mn) sont par ailleurs d'excellents candidats pour faire du ferromagnétisme dans le ZnO non ferromagnétique. En ce qui concerne les propriétés optiques, le Cu et le Cr font partie des éléments non-RE les plus étudiés dans le ZnO.

Les taux de dopages de 0,1 %, 1 % et de 5 % ont été testés pour les atomes suivants: Ag, Bi, Ce, Cu(I), Cu(II), Ni, Mn, Co, Cr, Fe(II), Fe(III), et Al, classés selon leur rayon ionique décroissant.

La priorité sera toujours de préserver la structure de mésosphères, si importantes pour le haut rendement quantique de luminescence¹⁷⁰. Le premier est d'améliorer l'interaction lumière-matière en raison de la diffusion induite par les mésosphères. Cela devrait également aider à passiver la surface de nanocristaux de ZnO en réduisant ainsi la présence d'états de surface non-radiatifs. Ces deux effets devraient donc améliorer le rendement quantique de la luminescence de notre matériau. Cependant, cet effet n'est pas prédominant ici puisque les échantillons mésosphériques (par exemple dopés au Cu) ont le même PL QY que les échantillons pour lesquels la présence des mésosphères est très réduite (dopés au Bi, voir la Figure 94.b)).

L'influence d'atome dopant et de sa concentration sur la morphologie a été étudié. Aussi, les différents atomes ne se comportent pas de la même façon. Comme le montre la Figure 93, une faible concentration de ions de Mn (0,1 %) permet de préserver les mésosphères du ZnO, avec

²¹⁸ X. L. Nguyen, T. N. N. Nguyen, V. T. Chau and M. C. Dang, The fabrication of GaN-based light emitting diodes (LEDs), *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 1, 025015 (5 pp), 2010, <https://doi.org/10.1088/2043-6254/1/2/025015>

²¹⁹ H. Kim, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, M. Morita, Y. Tokumoto and H. Fujioka, Fabrication of full-color GaN-based light-emitting diodes on nearly lattice-matched flexible metal foils, *Sci. Rep.* 7, 2112 (5 pp), 2017, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02431-7>

²²⁰ T. A. Tabbakh, D. Anandan, M. J. Sheldon, P. Tyagi and A. Alfaifi, Recent Advancements in GaN LED Technology, in *Light-Emitting Diodes - New Perspectives*, C. S. Pathak and U. Dadwal (Eds), 118 pp, ISBN: 978-1-80356-561-3, InTechOpen, 2023, <https://doi.org/10.5772/intechopen.107365>

un diamètre moyen d'environ 50 nm. Les sphères sont composées de nanoparticules intégrées dans une matrice organique de PAA, comme le démontre l'encadré de la Figure 93 (a). A 5 % de dopage en Mn, les mésosphères sont toujours présentes, mais avec une taille moyenne plus importante, d'environ 100 nm de diamètre (voir la Figure 93 (b)).

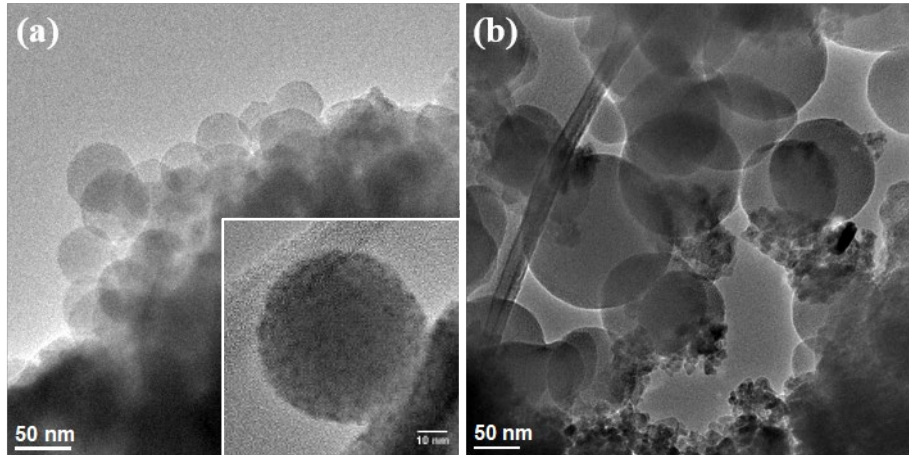


Figure 93. Morphologies de (a) NPs de ZnO dopées au Mn à 0,1 % et (b) des NPs de ZnO dopées au Mn à 5 %²²¹.

Mais ce n'est pas toujours le cas. La Figure 94 montre que le dopage avec au même niveau, mais avec deux ions différents, peut détruire la structure de mésosphères déjà à 0,1 %, ce qui est surtout clairement visible pour le bismuth (Figure 94.b)).

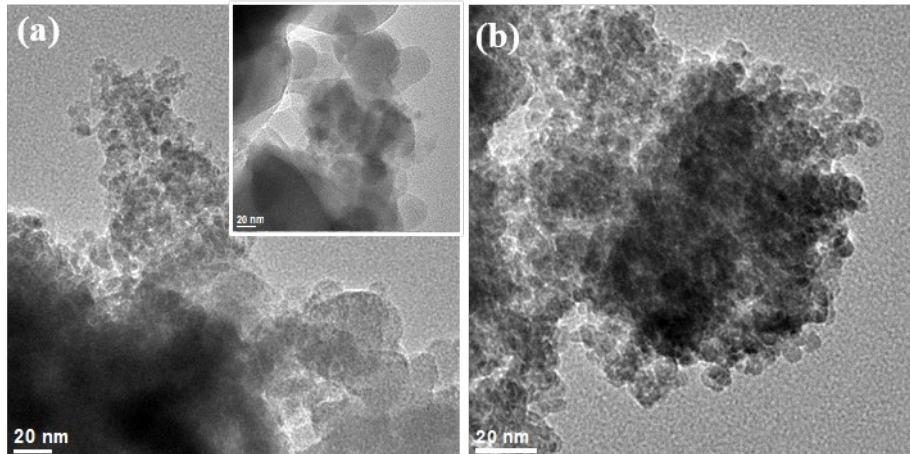


Figure 94. Morphologies des NPs de ZnO dopées avec différents éléments à 0,1 %. (a) dopage au Cu (II), (b) dopage au Bi²²¹.

Nous avons remarqué une tendance que les ions dopants plus gros ne sont pas favorables à la formation de mésosphères²²¹.

Les ions dopants et leur taux de dopage vont aussi modifier les spectres d'émission lumineuses des NPs de ZnO.

²²¹ Y. Zhang, Fabrication, structural and spectroscopic studies of wide bandgap semiconducting nanoparticles of ZnO for application as white light emitting diodes, thèse de doctorat, 30/06/2020, INSA Lyon, Villeurbanne, France.

La Figure 95 montre les spectres de la PL pour le taux de dopage à 0,1 % pour Co, Fe (III), Mn et Cu (II) où un clair red shift est observé par rapport aux spectres des NPs non-dopés. Considérant les cas de dopage à 0,1 % et de NPs de ZnO non dopées, le pic d'émission PL (intensité maximale d'émission) peut être ajustée par dopage entre 2,46 eV (ZnO non dopé) et 2,16 eV, ou entre 504 nm et 574 nm²²².

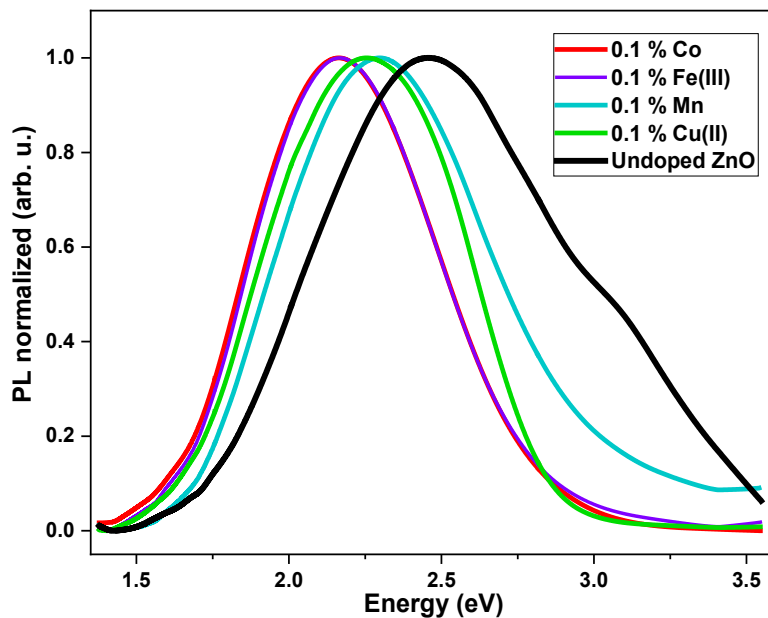


Figure 95. Spectres de la PL des NPs de ZnO dopées au Co, Fe (III), Mn et Cu (II) avec une concentration de 0,1 % par rapport au spectre de PL des NPs de ZnO non dopées²²².

²²² Y. Zhang, A. Apostoluk, C. Theron, T. Cornier, B. Canut, S. Danièle, B. Masenelli, Doping of ZnO inorganic-organic nanohybrids with metal elements, Scientific Reports 9, 11959 (10 pp), 2019, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48497-3>

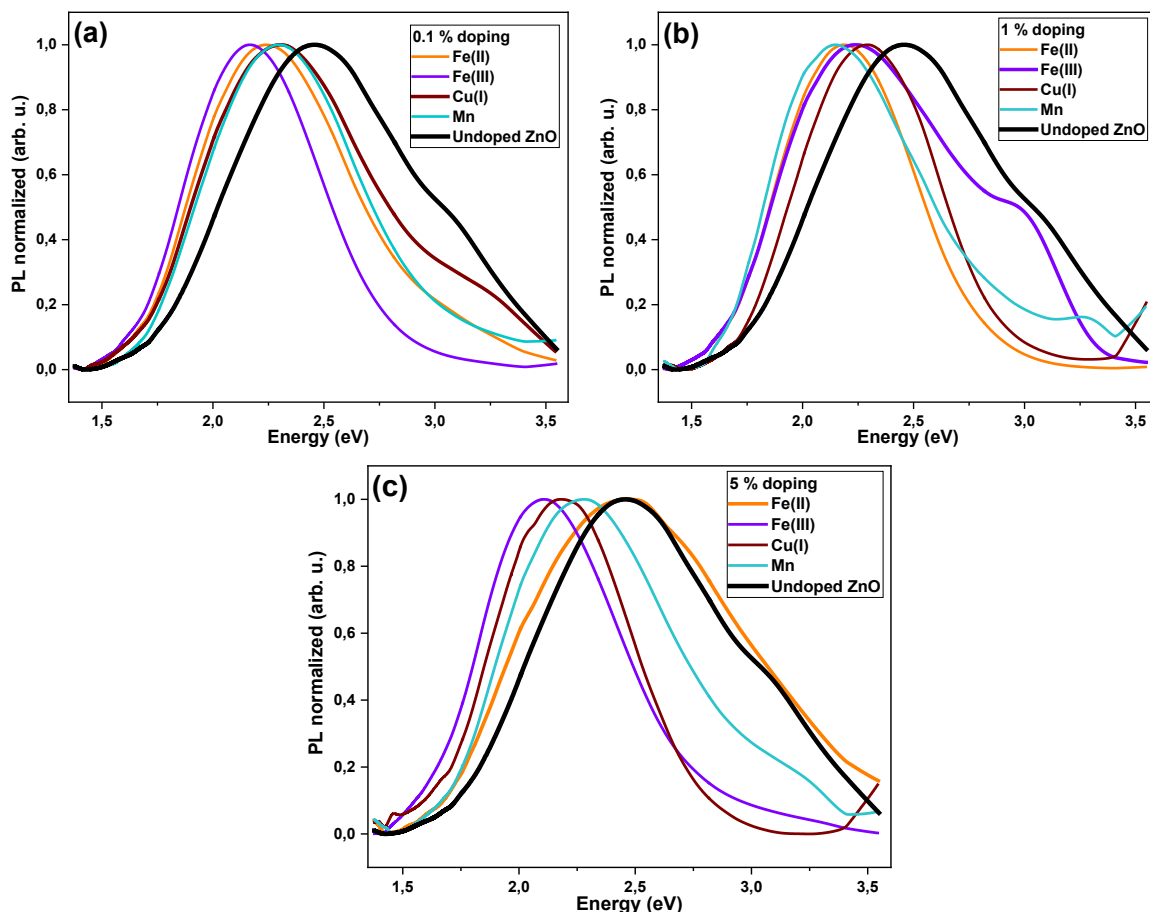


Figure 96. Spectres de PL des NPs de ZnO non dopées et des NPs de ZnO dopées au Fe(II)-, Fe(III)-, Cu(I)- et Mn à des concentrations de dopage de (a) 0,1 %, (b) 1 % et (c) 5 % . .

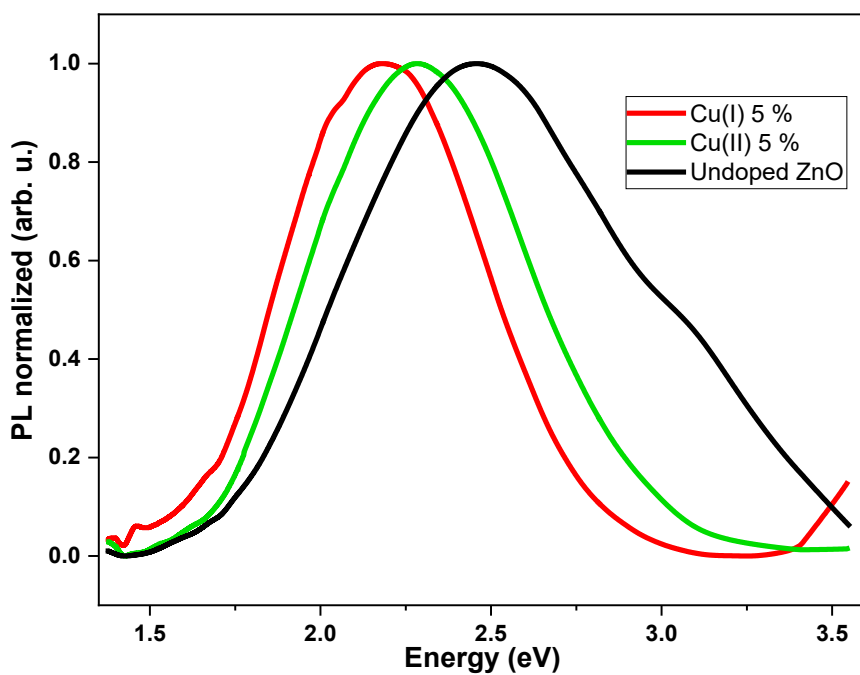


Figure 97. Spectres de PL des NPs de ZnO dopées au Cu avec deux valences de Cu différentes (+1 et +2) à 5 % de concentrations de dopage comparées aux NPs de ZnO non dopées.

La valence compte aussi: si on regarde par exemple le cas de cuivre, la similitude dans la partie visible des spectres d'émission suggère que les deux états de valence de Cu affectent les défauts profonds de manière similaire. A 1 % de dopage, les spectres sont très similaires pour les deux valences²²¹. Une différence notable entre les deux états de valence se manifeste pour le dopage à 5 %, où le dopage au Cu(I) provoque un décalage vers le rouge plus drastique que le Cu(II). Les pics d'émission se situent dans une petite fourchette comprise entre 2,30 eV et 2,25 eV pour le dopage Cu(II) à trois concentrations de dopage, tandis que 5 % Cu(I) il va de 2.30 eV à 2.18 eV (voir la Figure 97).

Le red shift le plus grand peut être observé pour le dopage de 5 % pour Cu(I) et Fe(III) (voir Figure 96 et Figure 97). En considérant tous les cas de dopage à toutes les concentrations, la plage d'émission s'étend de 2,46 eV (ZnO non dopé) à 2,08 eV, ou de 504 nm à 596 nm²²¹.

De plus, et contrairement à plusieurs études de la littérature, il semble possible que certains des dopants spécifiques préservent, ou même, améliorent le PL QY. C'est le cas de Ce^{4+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Ni^{2+} (PL QY quasi identique avec des NPs de ZnO non dopées) et Cr^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} (amélioration du PL QY par rapport aux NPs de ZnO non dopées). Dans la Figure 98, avons indiqué en pointillés à la fois le QY de PL normalisé du nanohybride de ZnO non dopé en fonction du rayon ionique de Zn^{2+} . Il est intéressant de noter que les échantillons les plus efficaces se trouvent dans la partie supérieure droite. Cela montre qu'un petit rayon ionique et une grande valence du précurseur sont nécessaires pour améliorer le PL QY. Cependant, ce n'est pas suffisant, car certains dopants ayant une valence 2+ et un rayon ionique relativement faible (Mn et Co) n'améliorent pas le PL QY des NPs de ZnO.

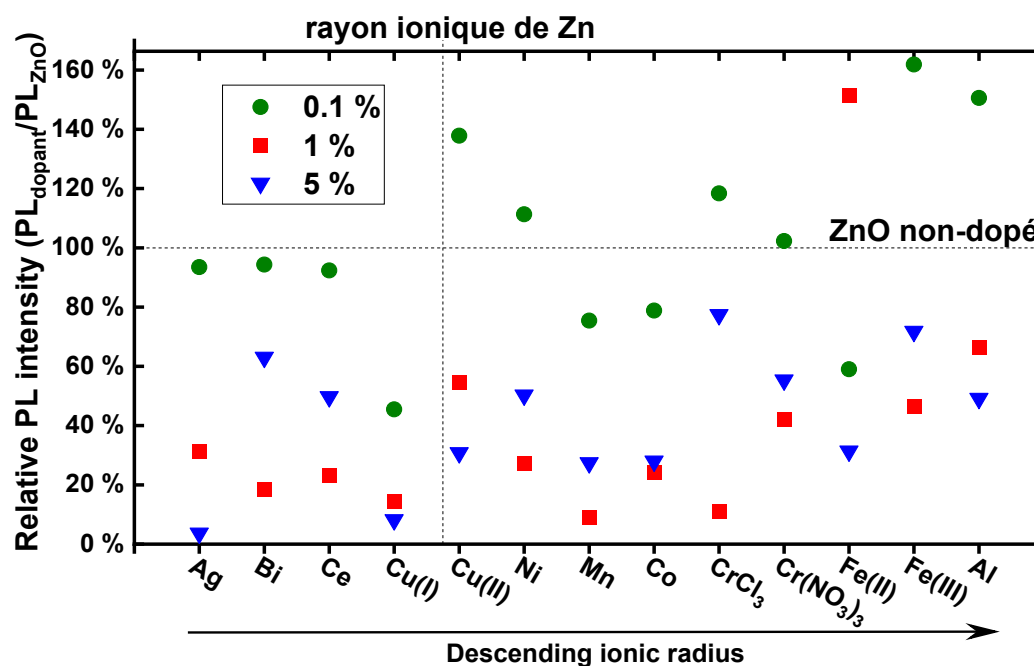


Figure 98. PL QY des NPs de ZnO dopées normalisé au PL QY de NPs de ZnO non-dopées.

La suite de ces travaux concerne la fabrication de nanomatériaux à base de ZnO-PAA entourés par une coquille d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, voir la Figure 99) synthétisés par la méthode sol-gel²²³. Une structure avec revêtement en silice peut présenter certains avantages,

²²³ Y. Zhang, T. Gard, C. Theron, A. Apostoluk, K. Masenelli-Varlot, B. Canut, S. Daniele, B. Masenelli, Visible luminescence improvement of ZnO/PAA nano-hybrids by silica coating, Appl. Surf. Sci. 540 (1), 148343-148347, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148343>

comme l'amélioration de la stabilité en température du matériau²²⁴ (une diode en fonctionnement peut s'échauffer jusqu'à 80 °C). La silice est couramment utilisée comme substance de revêtement en raison de sa grande stabilité, notamment en milieu aqueux, ainsi que de la facilité de son application en tant que revêtement, de sa compatibilité avec d'autres matériaux et de sa transparence optique.

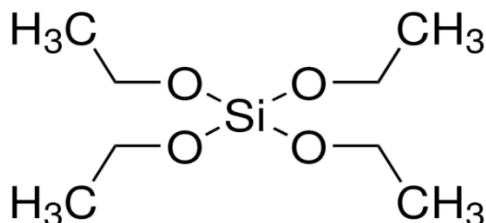


Figure 99. La structure d'orthosilicate de tétraéthyle²²⁵.

Un revêtement de silice est ensuite réalisé en présence d'orthosilicate de tétraéthyle ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS) en suspension ZnO/PAA. Nous obtenons des nanocristaux de ZnO noyés dans des mésosphères de PAAH, ces dernières étant recouvertes de silice de manière inhomogène. Deux facteurs corrélés dans le processus de revêtement sont étudiés, à savoir le rapport entre le TEOS (x) et le ZnO et la quantité de NH_4OH dans la solution alcaline (solution A, c'est-à-dire EtOH, H_2O et NH_4OH dans des rapports massiques de 1:0,93:0,027y), car ils peuvent déterminer la structure cœur-coquille de ZnO/PAA et finalement le PL QY. Nous avons observé que plus le contenu en NH_4OH utilisé pendant la synthèse est grand, plus la présence de la phase cristalline PAAH est faible²²¹. Ceci peut s'expliquer par la réaction acido-basique $\text{PAAH} + \text{NH}_4\text{OH}$ qui transforme progressivement le PAAH en son sel PAANH_4 . Des nanocristaux de ZnO non intégrés dans les mésosphères peuvent également être observés, ce qui suggère que l'ammoniac à des concentrations élevées perturbe les mésosphères du PAA. L'effet de l'ammoniac apparaît donc double: à mesure que sa teneur en solution augmente, le dépôt réussi de silice augmente, tandis que les structures mésosphériques (nécessaires pour un rendement de la PL élevé) se dégradent progressivement.

Comme le spectre de ZnO/PAA n'a pas été modifié par le revêtement de silice (voir la Figure 100), le PL QY devient un paramètre clé pour déterminer l'attractivité des nanohybrides de ZnO recouverts de silice. Les PL QY des échantillons $x\text{Si-1A}$ sont tracées en Figure 101. Une quantité appropriée de revêtement de silice est importante pour l'amélioration du PL QY. S'il y a trop peu de la silice pour recouvrir les nanoparticules de ZnO/PAA (comme pour l'échantillon 1.1Si-1A sur la Figure 100), le nombre d'états de surface des nanoparticules diminueraient le PL QY en abaissant l'efficacité de piégeage de charge par des défauts profonds et ainsi les charges seraient captées par des états de surface non luminescents. En revanche, si la silice est surabondante (comme pour l'échantillon 10Si-1A), la source d'excitation UV serait partiellement absorbée par la silice avant d'atteindre le ZnO. Par conséquent, un rapport TEOS de 3,8 a été considéré comme une quantité appropriée de revêtement de silice pour observer une forte augmentation de PL QY (voir la Figure 101).

²²⁴ F. Zhang, Z.-F. Shi, Z.-Z. Ma, Y. Li, S. Li, D. Wu, T.-T. Xu, X.-J. Li, C.-X. Shan and G.-T. Du, Silica coating enhances the stability of inorganic perovskite nanocrystals for efficient and stable down-conversion in white light-emitting devices, *Nanoscale* 10, 20131-20139, 2018, <https://doi.org/10.1039/C8NR07022A>

²²⁵ <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/86578>

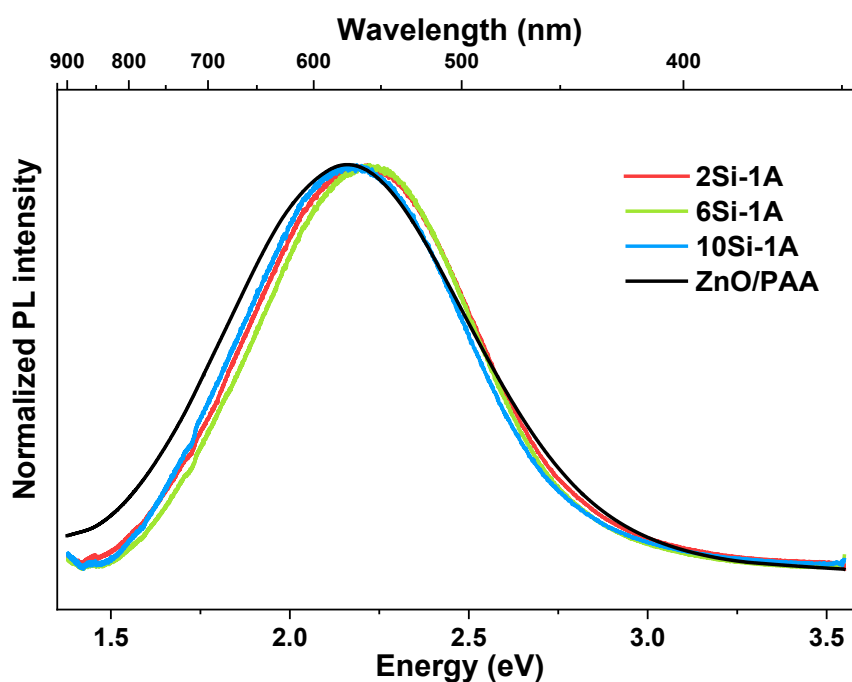


Figure 100. Spectres PL normalisés de ZnO/PAA recouverts de silice avec différentes quantités de charge TEOS comparés au spectre de la PL de ZnO/PAA non recouvert de silice (courbe noire).

Pour cette quantité de NH_4OH , une augmentation du rendement quantique de luminescence du matériau final a été observée. Le mécanisme exact responsable de l'amélioration du PL QY reste encore flou. Deux hypothèses complémentaires peuvent être avancées. La première consiste à dire que la silice comble les pores présents dans le PAA. Ainsi, les mésosphères ne seraient donc plus perméables aux contaminants présents dans l'atmosphère, ou aux contaminants venant de la solution de synthèse, qui pourraient combler certains défauts (c'est-à-dire, essentiellement, les lacunes en oxygène) nécessaires à l'émission visible de ZnO. La deuxième hypothèse concerne l'état de la charge électronique de certains défauts. L'émission visible dans les NPs de ZnO est essentiellement due à des lacunes d'oxygène ionisées (V_O). Nous avons observé que la nature des défauts responsables de l'émission visible n'est pas perturbée par l'introduction de TEOS²²³. Cependant, soit la concentration globale de V_O , soit plus probablement la concentration de V_O mono-ionisé pourrait être augmentée par l'introduction de TEOS et la synthèse de silice qui en résulte. Il semble difficile d'imaginer que le TEOS induirait en fait la formation de lacunes d'oxygène dans les NPs de ZnO intégrées dans les mésosphères PAA. Toutefois, comme les mésosphères de PAA ne sont pas imperméables à la migration des charges, un changement de l'état de charge des lacunes en oxygène de certains NPs de ZnO peut être considéré, ce qui conduirait à une augmentation de la concentration du V_O .

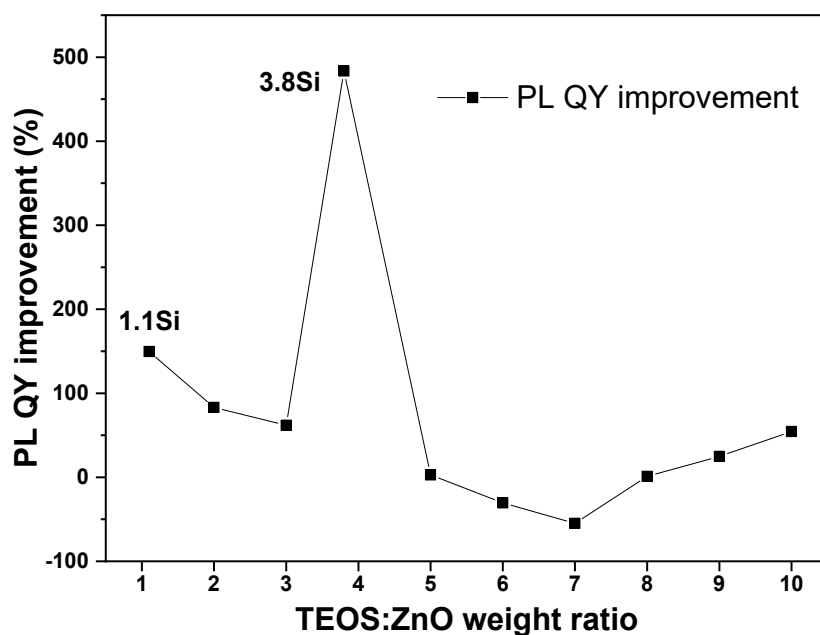


Figure 101. Amélioration de PL QY des échantillons xSi-1A en fonction du rapport entre le TEOS et le ZnO dans le milieu réactionnel pendant la synthèse.

Le facteur d'amélioration indiqué dans le graphique a été obtenu en comparant le PL QY de chaque échantillon avec son précurseur ZnO/PAA et a été moyenné à partir de plusieurs échantillons. L'amélioration optimale du PL QY est atteinte pour les échantillons 3,8Si-2A. Le PL QY est amélioré d'un facteur 4 et le PL QY absolu de ces échantillons atteint jusqu'à 64 %. Nous avons aussi effectué représentation sur le diagramme de chromacité CIE uvY Judd 1960 des échantillons dont les spectres de la PL sont présentés dans la figure 100 (voir la Figure 102). On peut remarquer une variation de la couleur d'émission en fonction de contenu en TEOS dans les échantillons étudiés.

La méthode peu coûteuse de la synthèse fait de nanohybrides de ZnO enveloppées de silice un matériau prometteur pour l'application dans l'assainissement et dans des secteurs tels que le textile et l'industrie du papier pour la dégradation des colorants et la purification de l'eau²²⁶.

²²⁶ H. S. Naik, P. M. Sah, M. Dhangade, J. Lakkakula, R. W. Raut, A. Roy, S. Alghamdi, N. Qusty, Z. Alhindi, A. Kabrah, and A. Rani, Synthesis of a silica matrix with ZnO nanoparticles for the fabrication of a recyclable photodegradation system to eliminate methylene blue dye, Green Processing and Synthesis 12 (1), 20230157 (11 pp), 2023, <https://doi.org/10.1515/gps-2023-0157>

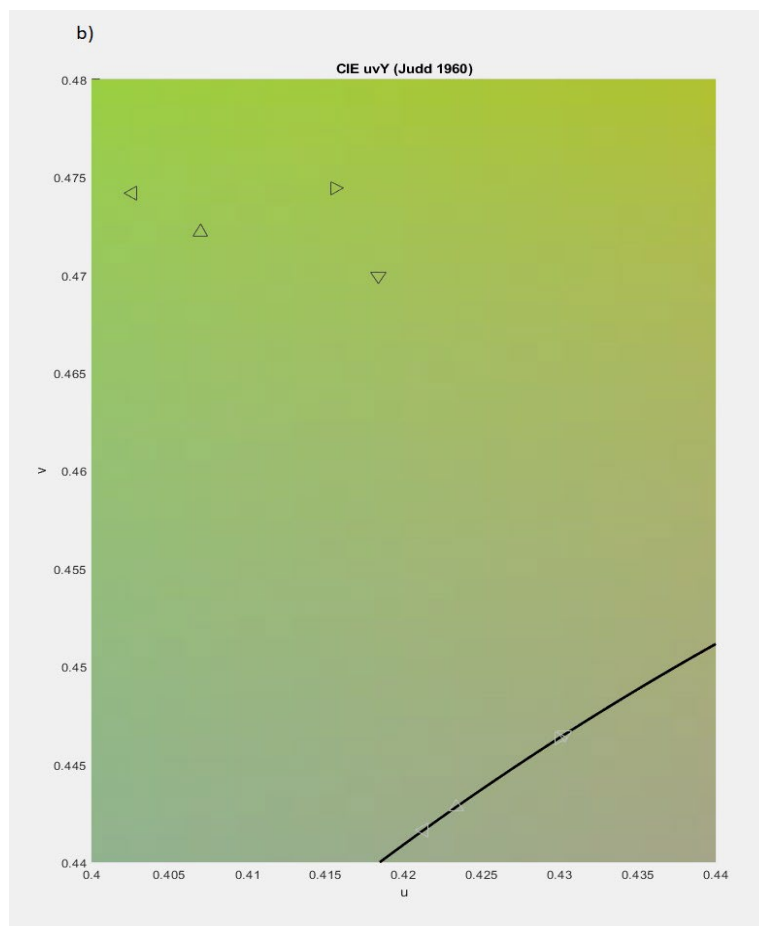
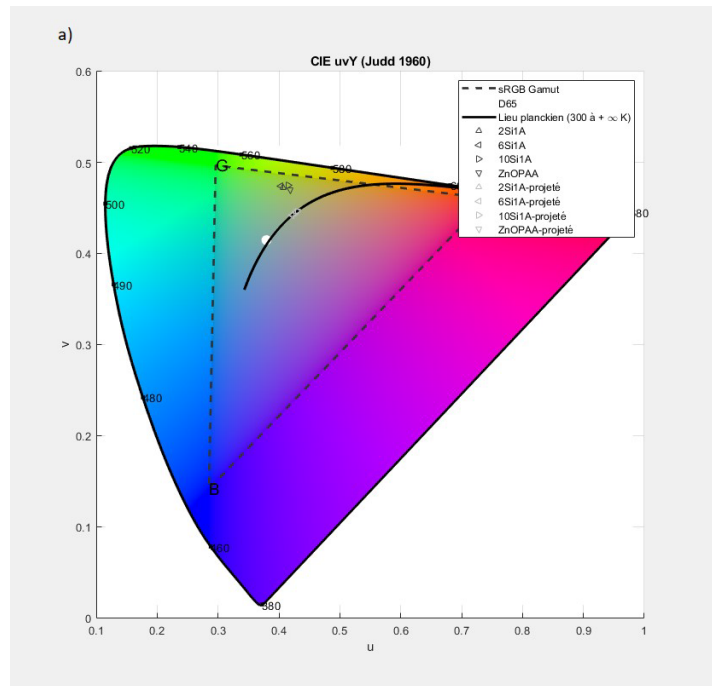


Figure 102. a) Couleur de la PL sur le diagramme de chromacité CIE uvY Judd 1960 des échantillons dont les spectres de la PL sont présentés dans la figure 100. La température d'émission correspondante – 2Si-1A – 4026,9 K, 6Si-1A - 4100,7 K, 10Si-1A - 3811,5 K, ZnO-PAA – 3800,7 K. Image b) est un grossissement de la zone où se trouvent les points correspondent aux échantillons étudiés.

4.2.2. Matériaux pour les LEDs inorganiques-organiques et pour les OLEDs

Les jonctions entre n-ZnO et SiC de type p²²⁷, ou entre n-ZnO et (100) p-Si:B²²⁸, ou encore entre n-ZnO et l'oxyde de strontium et de cuivre, (SrCu₂O₂, SCO) de type p²²⁹ se sont avérés comme structures efficaces pour la fabrication des diodes luminescentes. Si ZnO en couche mince ou en forme des nanofils peut être associé au GaN (ou autre matériau) planaire (ou en forme de nanofils de type p pour la réalisation de LEDs à hétérostructures), la question de désaccord de paramètre de maille reste posée. Une autre voie prometteuse pour surmonter ce verrou est d'utiliser des matériaux organiques conducteurs de type p pour fabriquer des hétérostructures organiques-inorganiques^{230,231}, même s'ils souffrent de la dégradation de leurs propriétés en contact avec l'humidité et l'oxygène: en outre, la température de transition vitreuse et la mobilité des porteurs de charge est parfois faible. Malgré cela, ces dispositifs sont attractifs pour l'optoélectronique flexible et les applications dans l'éclairage en raison de leur luminosité élevée et de leur poids relativement faible par rapport aux dispositifs électroluminescents conventionnels²³². La mobilité électrique élevée et la concentration de porteurs de matériaux inorganiques, combinées à une facilité de dépôt et à une variété de structures de polymères organiques, confèrent aux dispositifs hybrides inorganiques/organiques des propriétés électriques et optiques supérieures par rapport aux LEDs « traditionnels »²³³. Et contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'avantage significatif des matériaux organiques est qu'ils n'ont pas besoin de passivation de surface car ils n'ont pas de liaisons pendantes²³⁴. Nous étudions les structures hybrides de ZnO et tris(8-hydroxyquinoléine) d'aluminium (III) (Al(C₉H₆NO)₃, Alq₃, voir la Figure 103). Le Alq₃, est utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) en tant que matériau transportant des électrons (ETM) et matériau de couche émettrice (ELM) en raison de sa bonne stabilité thermique, un haut rendement quantique de fluorescence et une capacité élevée de transporter les électrons²³⁵. Cependant, les OLEDs basées sur l'Alq₃ présentent une faible stabilité et un faible rendement de luminescence en raison des effets du vieillissement dû à l'environnement et à la photo-oxydation. Pour pallier ces limites, des matériaux composites hybrides combinant des composants organiques et inorganiques ont été étudiés, offrant une meilleure mobilité des

²²⁷ C. Yuen, S. F. Yu, S. P. Lau, Rusli, and T. P. Chen, Fabrication of n-ZnO:Al/p-SiC(4H) heterojunction light-emitting diodes by filtered cathodic vacuum arc technique, *Appl. Phys. Lett.* 86 (24), 241111 (4 pp), 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1947889>

²²⁸ A. Baltakesmez S. Tekmen, P. Köç, S. Tüzemen, K. Meral, Y. Onganer, UV-visible detector and LED based n-ZnO/p-Si heterojunction formed by electrodeposition, *AIP Adv.* 3 (3), 032125 (8 pp), 2013, <https://doi.org/10.1063/1.4795737>

²²⁹ F. Rahman, Zinc oxide light-emitting diodes: a review, *Opt. Eng.* 58 (1), 010901 (21 pp), 2019, <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>

²³⁰ R. Könenkamp, R. C. Word and M. Godinez, Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes, *Nano Lett.* 5 (10), 2005–2008, 2005, <https://doi.org/10.1021/nl051501r>

²³¹ C.-Y. Chang, F.-C. Tsao, C.-J. Pan, G.-C. Chi, H.-T. Wang, J.-J. Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, K.-H. Chen, L.-C. Chen, Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction, *Appl. Phys. Lett.* 88 (17), 173503 (4 pp), 2006, <https://doi.org/10.1063/1.2198480>

²³² A. M. Nahhas Review of GaN/ZnO hybrid structures based materials and devices, *Am. J. Nano Research and Applications* 6 (2), 34-53, 2018, <https://doi.org/10.11648/j.nano.20180602.11>

²³³ M. N. Rezaie, S. Mohammadnejad, S. Ahadzadeh, Hybrid inorganic-organic light-emitting heterostructure devices based on ZnO, *Optics & Laser Technology* 138, 106896 (36 pp), 2021, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106896>

²³⁴ Ş. Karataş, M. Çakar, A. Türüt, On the electrical characteristics of the Al/rhodamine-101/p-Si MS structure at low temperatures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 28, 135–143, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.013>

²³⁵ M. Cuba, U. Rathinavalli, K. Thangaraju, G. Muralidharan, Synthesis and optical properties of ZnO incorporated Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, *Journal of Luminescence* 153, 188–193, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.001>

porteurs de charges, une stabilité thermique et une efficacité lumineuse améliorées. Les développements récents se sont concentrés sur la silice, les siloxanes et les oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc (ZnO), qui possèdent un nombre élevé de lacunes en oxygène et de défauts interstitiels, offrant ainsi une meilleure mobilité des charges et une efficacité lumineuse accrue²³⁶.

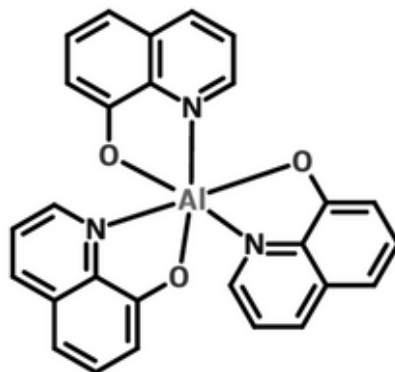


Figure 103. La structure de tris(8-hydroxyquinoléine) d'aluminium (III)²³⁷.

Pour améliorer la conductivité électrique, le film de ZnO peut être dopé avec divers dopants métalliques. De plus, l'épaisseur du film actif affecte de manière significative les propriétés physiques du dispositif final²³⁸.

Ce travail a été effectué dans le cadre de thèse de Mme Malgorzata Sypniewska de l'Université de Torun en Pologne que je co-encadre.

Avant de fabriquer les LEDs proprement dites, les premiers essais ont été effectués sur les substrats de verre. Nous avons étudié les échantillons du ZnO dans les matrices polymères, d'Alq₃ dans les matrices et de leurs mélanges, dans le but d'obtenir les couches transparentes et homogènes. Pour préparer ces couches, 3,1 g d'acétate de zinc dihydraté (Zn(CH₃COO)₂ * 2H₂O, 99,5 %) ont d'abord été dissous à température ambiante dans 30 ml d'isopropanol (30 ml) et de la monoéthanolamine (0,86 g) NH₂CH₂CH₂OH (MEA) a été ajouté pour stabiliser le sol. Le mélange préparé a été agité à 60 °C avec un agitateur magnétique pendant environ 2 h pour obtenir une solution limpide et homogène. Du tris-(8-hydroxyquinoléine) d'aluminium (Alq₃) a été dissous à température ambiante dans l'isopropanol. Le mélange préparé a été agité à avec un agitateur magnétique pendant environ 4 h pour obtenir une solution limpide et homogène.

²³⁶ P. Uthirakumar, E.-K. Suh, C.-H. Hong, Effect of zinc oxide incorporation on the morphology of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum/zinc oxide hybrid nanomaterials, *Thin Solid Films* 516 (21) 7299–7305, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.01.007>

²³⁷ <https://www.ossila.com/products/alq3>

²³⁸ R. N. Chauhan, C. Singh, R. S. Anand, J. Kumar, Thickness-Dependent structural, optical, and electrical characteristics of ZnO:Al thin films and application in OLEDs electron devices, *IEEE Trans.* 61, 3775-3782, (2014), <https://doi.org/10.1109/TED.2014.2353300>

Des plaquettes de verre (10 x 10 mm) ont été utilisées comme substrat après avoir été nettoyées dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes dans de l'eau avec un détergent et 40 minutes dans l'isopropanol. Le film de ZnO a été déposé sur un substrat de verre par la méthode de centrifugation (3 000 tr/min pendant 30 s). Chaque couche a subi un recuit à 60 °C pendant 30 minutes pour évaporer le solvant résiduel. Le spin-coating a été répété 5 fois pour obtenir l'épaisseur désirée de la couche de ZnO. Les films ont ensuite été placés dans un four et recuits sous atmosphère ambiante à une température de 120 °C pendant 1 h. Les couches d'Alq₃ ont été déposées sur les couches de ZnO en utilisant également la méthode de spin-coating (3 000 tr/min pendant 30 s). Chaque couche a été séchée à 60 °C pendant 30 minutes pour évaporer le solvant. Le processus a été répété 1 à 10 fois pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Les films ont de nouveau été placés dans un four et recuits sous atmosphère ambiante à une température de 120 °C pendant 1 h. Pour obtenir la structure ZnO/Alq₃/ZnO, le ZnO a été appliqué aux structures ZnO/Alq₃ préparées. Le processus d'obtention de couches du ZnO était le même que celui décrit ci-dessus. Les structures des échantillons étudiés sont présentées en Figure 104.

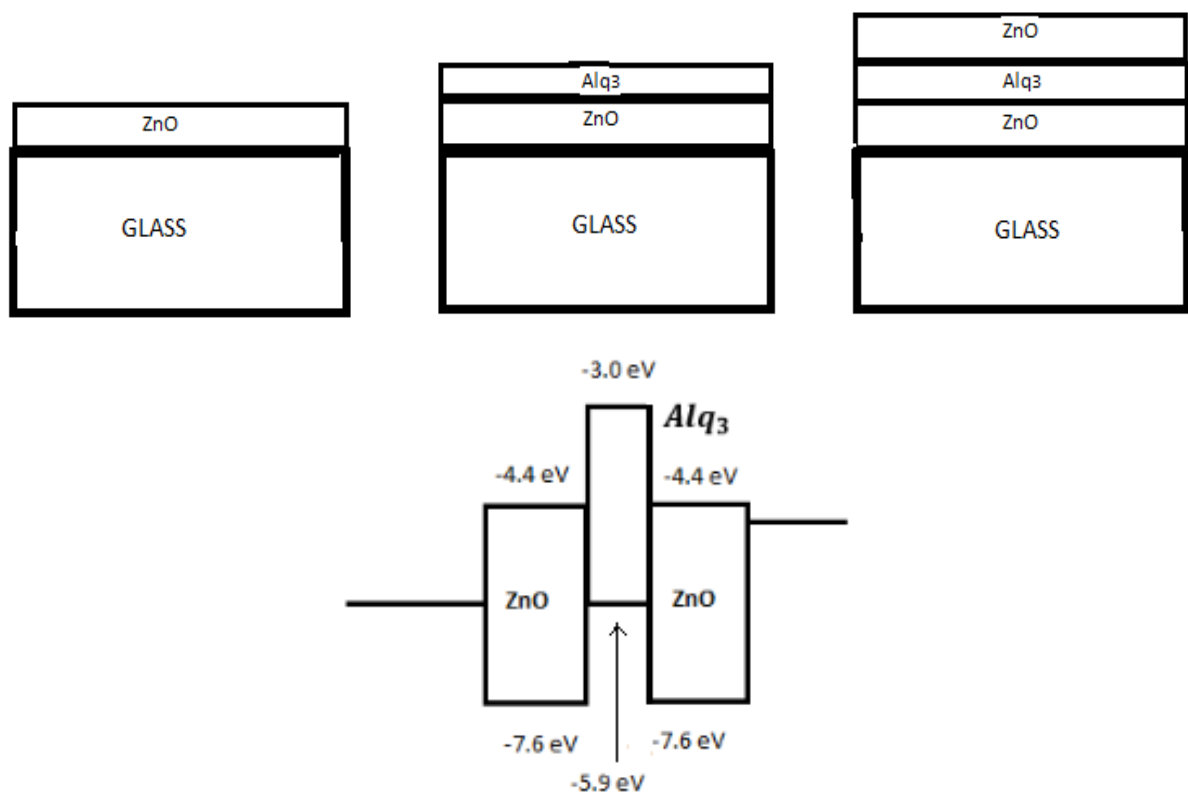


Figure 104. La structure des différents échantillons étudiés sur des substrats de verre et la structure de bandes de l'échantillon ZnO/Alq₃/ZnO.

Les échantillons de ZnO:Alq₃ dans une matrice polymère (PVP ou PMMA) déposés par dip coating ont été aussi étudiés. Tous les échantillons ont eu une épaisseur similaire d'environ 100 nm²³⁹.

La Figure 105 montre les spectres de photoluminescence des couches minces de PVP pur et du PMMA pur, Alq₃:polymère (PVP ou PMMA), ZnO:polymère (PVP ou PMMA) et ZnO:Alq₃:polymère (PVP ou PMMA), obtenus en excitant avec une longueur d'onde de 325

²³⁹ M. Sypniewska, R. Szczesny, L. Skowronski, P. Kamedulski, E. Gondek, A. Apostoluk and B. Derkowska-Zielinska Optical and morphological properties of ZnO and Alq₃ incorporated polymeric thin layers fabricated by the dip-coating method, Applied Nanoscience 13, 4903-4912, 2023, <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02647-8>

nm à la température ambiante. Une émission caractéristique d'Alq₃ située entre 2,13 et 2,75 eV avec un maximum à environ 2,38 eV est observée²³⁵.

D'autre part, le spectre PL de la couche de ZnO montre la présence de deux bandes: une bande d'émission forte focalisée autour de 3,26 eV en raison de l'émission d'un exciton libre et d'une seconde bande à 2,58 eV à 1,55 eV (émission jaune-orange)²⁴⁰. Dans le cas des échantillons d'Alq₃:polymère (PVP ou PMMA), on peut supposer que le spectre de luminescence final est la combinaison du spectre typique de l'Alq₃ et celui du polymère pur. L'ajout de polymère à Alq₃ a provoqué un déplacement du maximum de luminescence vers énergies plus élevées, 2,46 eV pour le PVP et 2,45 eV pour le PMMA. Après l'ajout de ZnO, les maxima des pics de photoluminescence pour les trois couches n'ont pas été modifiés.

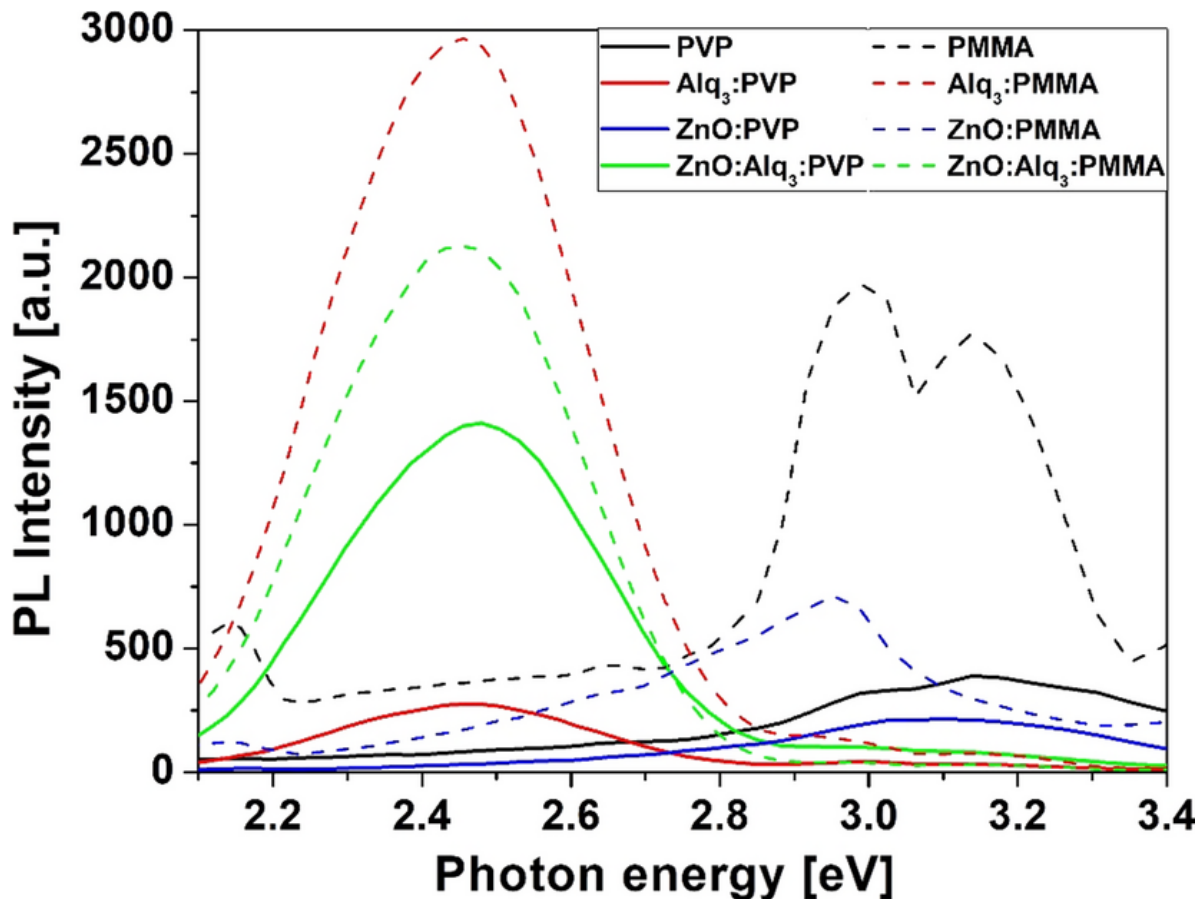


Figure 105. Spectres PL de PVP, PMMA, ainsi que d'Alq₃, du ZnO et du ZnO:Alq₃ dans la matrice polymère de PVP et PMMA, respectivement²³⁹.

Des couches minces contenant d'Alq₃ mélangé avec du PVK ou du PSS ont été fabriquées en utilisant la méthode de spin-coating sur des substrats en verre et en silicium. Des mesures FTIR ont été effectuées pour confirmer la composition²⁴¹. Le spectre de PL des films minces Alq₃:PSS et Alq₃:PVK, excités avec un laser à 325 nm sont présentés en Figure 106. Alq₃:PSS présente une bande d'émission à 2,48 eV (500 nm), correspondant à Alq₃. La bande d'émission

²⁴⁰ M. Sypniewska, R. Szczesny, P. Popielarski, K. Strzalkowski, B. Derkowska-Zielinska, Structural, morphological and photoluminescent properties of annealed ZnO thin layers obtained by the rapid sol-gel spin-coating method, *Opto-Electronics Review* 28, 182-190, 2020, <https://doi.org/10.24425/opelre.2020.134460>

²⁴¹ M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kedziera, I. E. Brumboiu, V. Figà, A. Apostoluk, P. Song, J. Liu, R. Szczesny, E. Gondek, B. Derkowska-Zielinska Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium in a polymer matrix as an active layer for green OLED applications, *Opto-Electronics Review* 31 (2), e146105, 2023, <https://doi.org/10.24425/opelre.2023.146105>

pour Alq₃:PVK à 502 nm est liée à la recombinaison d'états excités dans Alq₃. Les calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (ang. Density Functional Theory, DFT) ont montré que les états de transfert de charge sont présents pour Alq₃:PVK et absents pour Alq₃:PSS²⁴¹. Ceci indique qu'une couche d'Alq₃:PVK aura des performances meilleures par rapport à une couche d'Alq₃:PSS dans les OLEDs.

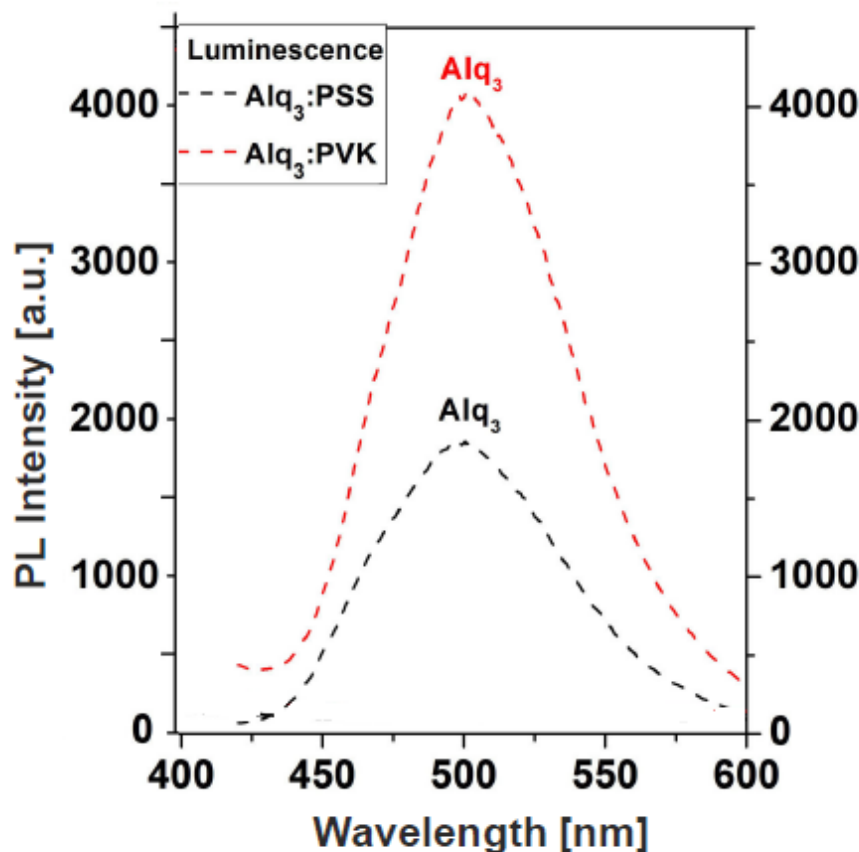


Figure 106. Photoluminescence des couches d'Alq₃:PSS et d'Alq₃:PVK sur des substrats en silicium. L'épaisseur de chaque échantillon était de 103 nm environ. D'après²⁴¹.

Le spectres de PL des films minces d'Alq₃:PSS ou d'Alq₃:PVK sur un substrat de silicium montrent qu'après l'excitation, les couches minces émettent une lumière verte et qu'elle est relativement intense. Le spectre de PL du film mince d'Alq₃:PSS révèle une bande à 500 nm, correspondant à Alq₃. La bande d'émission pour Alq₃:PVK à 502 nm est due à la recombinaison d'états excités dans Alq₃. Les états excités responsables de la PL dans Alq₃ sont localisés dans les ligands. L'HOMO est localisé du côté phénolate et le LUMO du côté pyridyle (C₅H₄N-)²⁴². Ensuite les OLEDs ont été fabriqués avec la structure ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al (voir la Figure 107). On peut voir que l'OLED basé sur Alq₃:PVK, présente une forte émission d'électroluminescence verte qui atteint son maximum vers 520 nm grâce à la recombinaison dans la couche Alq₃:PVK (voir la structure de bandes dans la Figure 107 et le spectre d'émission dans la Figure 108).

²⁴¹ V. V. N. Ravi Kishore, A. Aziz, K. L. Narasimhan, N. Periasamy, P. S. Meenakshi, S. Wategaonkar, On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq₃, Synth. Met. 126 (2-3), 199–205, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00553-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00553-7)

Elles ont montré une valeur de luminosité maximale d'environ 1049 cd/m^2 et avec une efficacité maximale du courant de $0,86 \text{ cd/A}$. Nous avons constaté que la valeur maximale de luminosité obtenue est comparable à d'autres structures d'OLEDs existantes²⁴³.

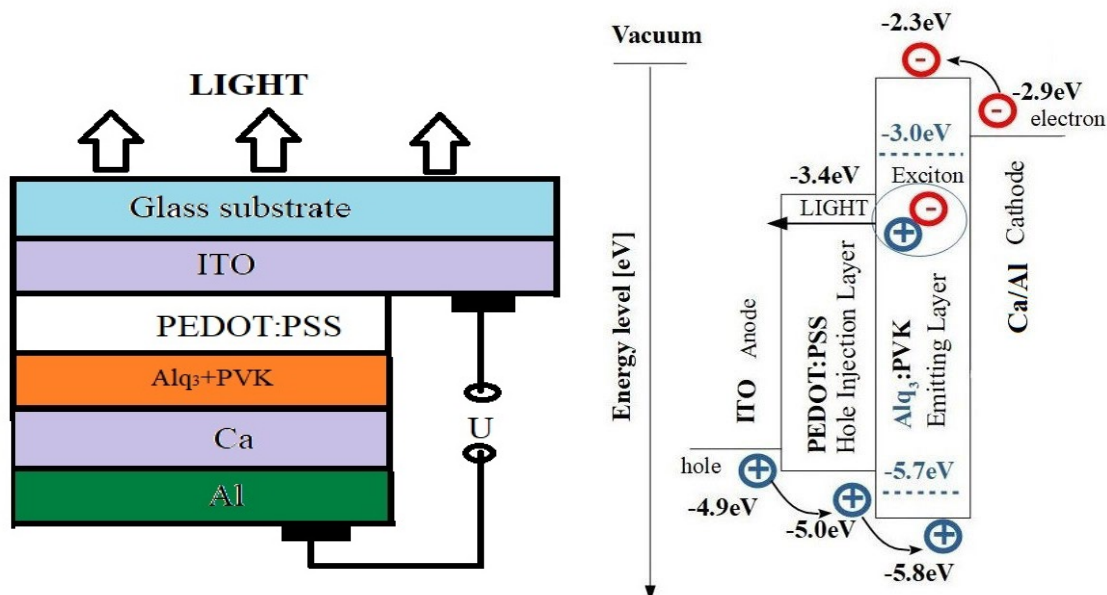


Figure 107.(a) Structure d'OLED à base d' $\text{Alq}_3:\text{PVK}$ comme couche active et (b) niveaux d'énergie de ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Alq}_3:\text{PVK}/\text{Ca}/\text{Al}$ ²⁴¹.

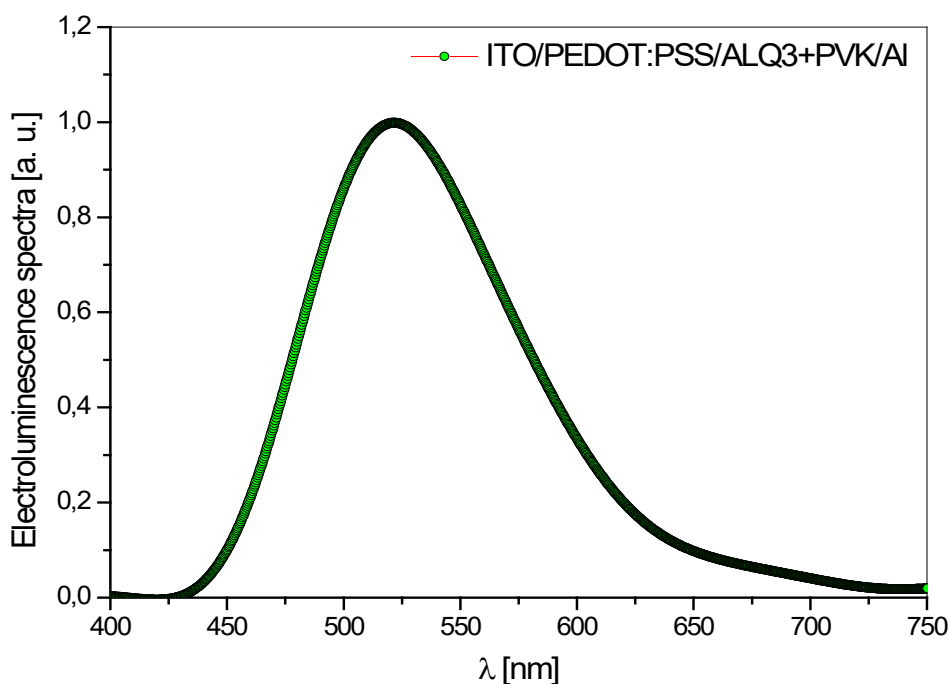


Figure 108. Spectre d'électroluminescence de l'OLED, où $\text{Alq}_3:\text{PVK}$ agit comme une couche active dans la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Alq}_3:\text{PVK}/\text{Ca}/\text{Al}$ ²⁴¹.

²⁴³ J. Song, Y. Guan, C. Wang, X. Bao, W. Li, K. Peng, S. Xu, L. Chen and L. Niu, Realizing high efficiency and luminance in green, yellow and blue organic light emitting diode by deoxyribonucleic acid, Nanotechnology 34 (50) 505201 (9 pp), 2023, <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/act9ae>

La suite de ces travaux concerne la fabrication des diodes électroluminescente organiques basées sur le bis(8-hydroxyquinoléine) de zinc avec un fragment styrile (ZnStq) dispersé dans des matrices de poly(N-vinylcarbazole) (ZnStq-R:PVK, où R = H, Cl, OCH₃) en tant que couche active. Le changement d'un substituent R entre un groupe attirant plus les électrons (Cl) et un groupe donneur d'électrons (OCH₃) devrait permettre la variation de la position spectrale du pic de luminescence (car il semble que c'est la matrice polymère qui influence son intensité, voir la Figure 106).

Chapitre V

Perspectives

5.2.1.1.1. Piles à craquage d'eau et le down-shifters

Depuis 2022, le prix d'essence a augmenté considérablement et la plupart des automobiles estiment qu'il ne baissera plus, voire, qu'il va encore augmenter. Ces 40 dernières années, la consommation de ressources par la population humaine a dépassé toute la consommation cumulée depuis les origines d'Homme²⁴⁴. Et en 50 ans, nous avons plus que triplé l'extraction de ressources dans le monde²⁴⁵. Alors soit on limite notre dépense énergétique, soit on trouve une nouvelle source. De ce fait, la production et le stockage d'énergie propre, renouvelable, à bas coût et facilement accessible à la demande est le défi technologique le plus important de notre temps.

Une opportunité d'unir les deux domaines, via la photo-électrolyse et les cellules solaires serait d'utiliser les cellules solaires à base de ZnO (ou au moins celles avec une couche de down-shifter) pour alimenter les piles pour craquage de l'eau (voir la Figure 109). La conversion de l'énergie solaire en énergie chimique - l'hydrogène, via un processus de craquage de l'eau est l'une des technologies les plus prometteuses pour l'avenir, car ainsi, de grandes quantités d'hydrogène peuvent potentiellement être générées de manière propre et durable, sans émission de gaz à effet de serre. Ainsi, l'énergie peut être stockée et utilisée et lorsqu'il n'y a pas de lumière solaire disponible, pendant la nuit par exemple, donnant la production d'énergie à la demande. Ceci permettra l'utilisation de l'énergie solaire pour sa conversion directe en énergie chimique, c'est-à-dire sous forme de combustible qui peut être transporté et stocké de manière flexible. En effet, l'hydrogène peut être utilisé ensuite dans les piles à combustible pour produire à la fois de l'électricité et de la chaleur, mais aussi en combustion directe, avec un champ d'applications très large, aussi bien dans les systèmes stationnaires, que portables. De plus, l'utilisation de l'hydrogène ne produit aucune pollution, ce qui répond à la demande mondiale croissante d'énergie renouvelable, qui ne repose que sur des sources propres non fossiles. La production d'hydrogène à partir de la lumière du soleil et de l'eau, la ressource la plus abondante sur Terre, et le stockage ultérieur de l'hydrogène sont la stratégie la plus prometteuse²⁴⁶. De plus, l'hydrogène carburant est plus énergétique que les carburants d'origine fossile (le rapport énergie/masse est égal à 141,79 MJ/kg pour l'hydrogène et 49,51 MJ/kg pour le butane). L'objectif serait de fabriquer et démontrer la production et le stockage d'hydrogène à partir de l'eau et de la lumière solaire en fractionnant les molécules d'eau dans une pile photoélectrochimique pilotée par une cellule photovoltaïque et de stocker cet hydrogène pour une utilisation ultérieure. Il existe plusieurs exigences strictes pour qu'un photocatalyseur soit

²⁴⁴ C. Aufort, Le défi énergétique du 21ème siècle!, *Economie et Politique* 620-621, 32-37, mars-avril 2006, http://www.economie-politique.org/sites/default/files/ecopo_2006_03-04_le_defi_energetique_du_21eme_siecle_claude_aufort.pdf

²⁴⁵ B. Oberle, S. Bringezu, S. Hatfield-Dodds, S. Hellweg, H. Schandl, J. Clement, and L. Cabernard, N. Che, D. Chen, H. Droz-Georget, P. Ekins, M. Fischer-Kowalski, M. Flörke, S. Frank, A. Froemelt, A. Geschke, M. Haupt, P. Havlik, R. Hüfner, M. Lenzen, M. Lieber, B. Liu, Y. Lu, S. Lutter, J. Mehr, A. Miatto, D. Newth, C. Oberschelp, M. Obersteiner, S. Pfister, E. Piccoli, R. Schaldach, J. Schüngel, T. Sonderegger, A. Sudheshwar, H. Tanikawa, E. van der Voet, C. Walker, J. West, Z. Wang, B. Zhu, *Global Resources Outlook 2019: Natural Resources for the Future We Want*, A Report of the International Resource Panel, United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, <https://www.resourcepanel.org/reports/global-resources-outlook>

²⁴⁶ R. M. Navarro, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, M. C. Álvarez-Galván, J. L. G. Fierro, *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development*, *Advances in Chemical Engineering* 36, 111-143, 2009, [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9)

utile pour la séparation de l'eau. La différence de potentiel minimale nécessaire pour le craquage l'eau est de 1,23 eV à 0 pH. Théoriquement, même la lumière infrarouge a assez d'énergie pour décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. Le potentiel doit être inférieur à 3,2 eV pour utiliser efficacement l'énergie présente sur tout le spectre de la lumière solaire. Notre objectif sera d'utiliser un matériau en oxyde de métal de transition (TMO), tel que TiO_2 , SnO_2 , ZnO , etc. qui ont une valeur de bande interdite suffisante pour séparer l'eau (par exemple $E_g = 3,2$ eV pour TiO_2). En nanostructurant ces oxydes, c'est-à-dire en les utilisant en forme des nanoparticules (NPs) ou des nanofils (NWs) et en les dopant, nous visons à étudier l'effet de la modification de leur bande interdite, conductivité, défauts, surface d'interaction, etc., sur l'efficacité du craquage de la molécule d'eau et de l'améliorer. Deux approches différentes peuvent être utilisées pour séparer l'eau par photo-électrolyse, à savoir les NPs dispersées dans l'eau et les couches utilisées comme photo-électrodes immergées dans l'eau. Dans l'approche utilisant les NPs, l'eau est fractionnée en hydrogène et en oxygène sur la même particule, ce qui rend la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène difficile et pose des problèmes de sécurité. Lors de l'utilisation de photo-électrodes (anode et cathode), l'hydrogène et l'oxygène sont fabriqués sur différentes photo-électrodes, de sorte que la collecte d'hydrogène est rendue possible. Les photoélectrodes sous forme de couches ont haute conductivité, mais leur surface active est très petite pour que la réaction chimique ait lieu. Contrairement aux photoélectrodes sous forme de films, les photoélectrodes en forme de couches de nanoparticules présentent une grande surface efficace pour la réaction chimique, mais ont une mauvaise conductivité en raison d'une connexion inefficace entre les NPs. Nous proposons donc d'utiliser une structure hybride constituée d'une combinaison d'un film et de nanostructures (NPs ou NWs), pour obtenir une bonne conductivité et une grande surface efficace pour la réaction chimique. La meilleure structure réalisant la structure hybride est celle d'une structure nanofils sur film (NFS), constituée de NWs alignés verticalement sur un film continu, les NWs et le film étant constitués du même matériau unique. Malheureusement, NFS est difficile à synthétiser. Afin d'appliquer le NFS à la séparation de l'eau, le matériau NFS doit être résistant à la photocorrosion. Pour cela, les cœurs de nanofils du NFS devront être recouverts d'une couche coquille. Il faudra donc développer des stratégies pour la formation de nanofils cœur-coquille dotés de propriétés anti-photocorrosion. De plus, l'ajout d'inclusions de métaux non-nobles en surface des particules tels que Pt, RuO_2 ou NiO , susceptibles d'améliorer l'activité catalytique des photo-électrodes NFS sera réalisée lors de la synthèse des NPs. Il faudra donc étudier l'effet de divers catalyseurs sur l'activité dans la photo-électrolyse de l'eau.

Pour améliorer la réaction de séparation de l'eau et obtenir une grande quantité d'hydrogène, une polarisation supplémentaire entre la photoanode et la photocathode sera appliquée. La tension générée par la lumière du soleil avec une cellule photovoltaïque bon marché ne détériore pas l'efficacité du système. Des cellules photovoltaïques bon marché peuvent également être fabriquées à partir de structures NFS en oxyde métallique sous la forme de cellules solaires à colorant (DSSC), les DSSC étant une alternative peu coûteuse aux cellules solaires conventionnelles à jonction p-n. Les NWs assurent un chemin direct pour que les électrons se déplacent à travers la cellule et la présence de la couche sous les NWs permet une collecte plus rapide des électrons photogénérés, améliorant ainsi les performances photovoltaïques de la cellule. Les oxydes métalliques concernés par cette étude sont des matériaux à large bande interdite (c'est-à-dire ZnO , $E_g = 3,3$ eV ou TiO_2), qui devraient améliorer l'absorption UV de la cellule PV. L'utilisation de cellules solaires hybrides, c'est-à-dire combinant le semi-conducteur organique comme matériau donneur et le semi-conducteur inorganique comme matériau accepteur pourra être aussi considérée comme une alternative aux dispositifs DSSC. En effet, il a été démontré que des cellules solaires hybrides joignant les nanobâtonnets de ZnO et les polymères semi-conducteurs peuvent aboutir à un dispositif composite oxyde/polymère

conjugué à nanostructure efficace²⁴⁷. Autrement, si le ZnO ne sert pas comme couche active, il peut toujours être utilisé comme couche conductrice (couche d'extraction) d'électrons vers l'anode^{248,249,250}.

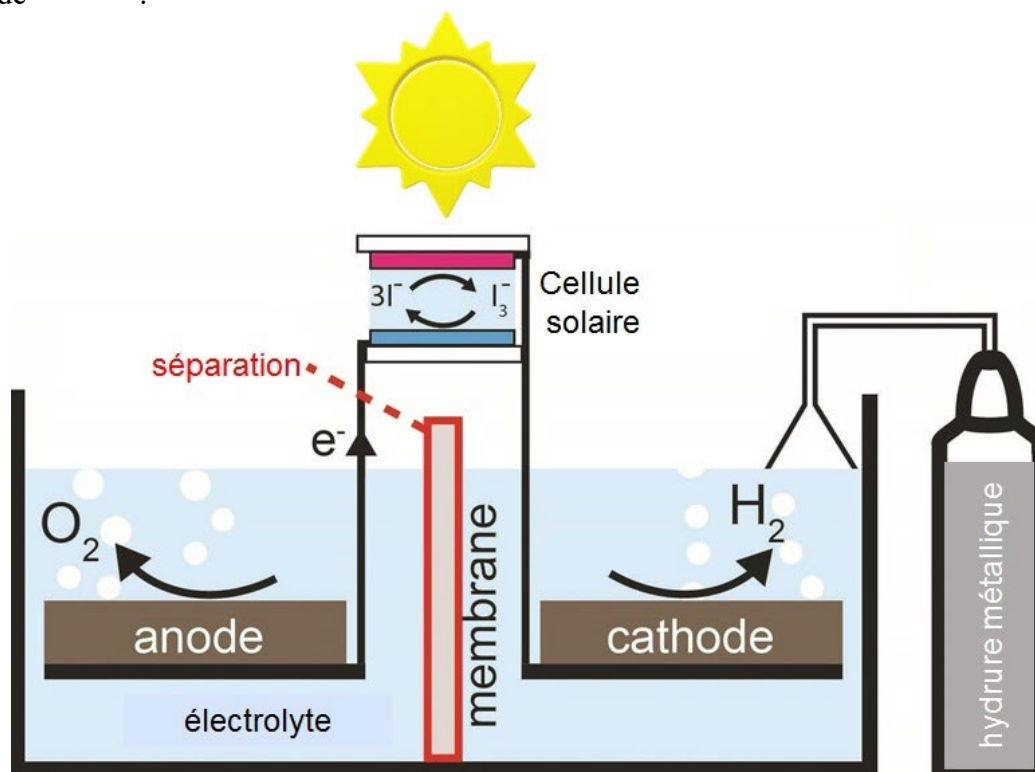


Figure 109. Schéma d'un système comprenant une pile pour craquage de l'eau par photo-électrolyse, avec une cellule photovoltaïque (ici cellule solaire à pigment photosensible parfois appelée cellules Grätzel) pour l'alimenter et de matériau pour le stockage d'hydrogène produit quand on casse la molécule d'eau.

Ensuite, l'hydrogène généré sur la cathode de la pile à photo-électrolyse d'eau sera piégé dans le matériau de stockage d'hydrogène. A cet effet, deux catégories de matériaux peuvent être utilisées:

- 1) le matériau où l'hydrogène gazeux est physisorbé sur un substrat à surface spécifique élevée et l'hydrogène y est lié physiquement; la molécule diatomique ne se dissocie pas et est maintenue à la surface par de faibles interactions de van der Waals;
- 2) dans lequel l'hydrogène a formé un composé chimique avec le substrat, par exemple des hydrures métalliques et des hydrures complexes, et d'où l'hydrogène pourra être libéré par une décomposition thermique.

²⁴⁷ J. Pei, K. Feng, X. Zhao, Y. Hao, Y. Wei, B. Sun, Y. Li, S. Chen, H. Lv, Opt. Commun. 427, 294–300, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2018.06.071>

²⁴⁸ S. Li, Q. Fu, L. Meng, X. Wan, L. Ding, G. Lu, G. Lu, Z. Yao, C. Li, Y. Chen, Achieving over 18 % Efficiency Organic Solar Cell Enabled by a ZnO-Based Hybrid Electron Transport Layer with an Operational Lifetime up to 5 Years, Angew. Chem. Int. Ed. 61, e202207397, 2022; Angew. Chem. 134, e202207397, 2022, <https://doi.org/10.1002/anie.202207397>

²⁴⁹ Y. C. Ho, P. Y. Ho, H. C. Lee, S. K. Chang, Y. R. Hong and C. F. Lin, Enhancing performance of inverted polymer solar cells using two-growth ZnO nanorods, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 132, 570-577, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.013>

²⁵⁰ V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet, ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review, Nanotechnology 30 (36), 362001 (76 pp), 2019, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1f2e>

Les métaux et leurs alliages réagissent de manière réversible avec l'hydrogène pour former un hydrure. La formation d'hydrure métallique implique une chimisorption dissociative de H₂ sur une surface métallique, puis la diffusion de l'atome H commence dans le réseau cristallin. La formation d'hydrures métalliques est généralement exothermique et la désorption de l'hydrogène des hydrures peut être réalisée de manière endothermique dans des conditions thermodynamiques appropriées. L'utilisation de matériaux poreux tels que les zéolithes, les carbones poreux, les nanotubes de carbone et les cadres métallo-organiques (MOF) est prise en compte, car l'absorption d'hydrogène sur ceux-ci est facilement inversée, l'hydrogène adsorbe sur la surface et ensuite désorbe lorsque la pression chute. Ces matériaux peuvent effectuer multiples cycles adsorption-désorption de manière intensive sans perte significative de capacité de captage.

L'enjeu du futur développement consiste donc à trouver un compromis entre la capacité du matériau, la thermodynamique et la cinétique d'adsorption d'hydrogène pour un stockage efficace de celui-ci. Nous testerons différentes approches afin de trouver le gain d'énergie le plus élevé à partir de l'hydrogène stocké. En résumé, on vise à combiner la fabrication de photo-électrodes, de cellules photovoltaïques et de matériaux de stockage d'hydrogène pour démontrer un système complet de génération et de stockage. La génération d'hydrogène à partir de la lumière du soleil et son stockage ultérieur permettent l'utilisation de l'énergie solaire lorsque la lumière du soleil n'est pas disponible et fournissent ainsi les moyens de répondre à la demande énergétique mondiale croissante. Le développement futur sera donc de réaliser l'un des plus anciens rêves scientifiques: fabriquer de l'énergie à partir de l'eau en utilisant le soleil et de stocker cette énergie.

5.2. Matériaux à gap ajustable

L'oxyde de gallium (Ga₂O₃) est un semi-conducteur à large bande interdite d'un grand intérêt pour l'électronique de puissance et les applications optiques dans l'ultraviolet (UV)²⁵¹. Ce composé existe en plusieurs phases, la phase alpha (α -Ga₂O₃) présentant plusieurs avantages: a) elle possède la plus grande bande interdite (5,3 eV) de toutes les phases existantes de Ga₂O₃, b) possède la structure cristalline similaire aux autres oxydes de type M₂O₃, M étant le semiconducteur du groupe III ou le métal de transition (par exemple In₂O₃, Ti₂O₃), c) peut être déposé sur le substrat en saphir (α -Al₂O₃), qui est peu coûteux et largement disponible²⁵².

Les points a) et b) expliquent l'importance de ce matériau pour la réalisation de dispositifs destinés à l'électronique de puissance (en sa phase beta). Cet oxyde stable a également présenté un potentiel pour être utilisé comme un matériau conducteur transparent dans l'ultraviolet profond²⁵³, mais aussi pour obtenir une bande interdite accordable dans l'UV, et pour réaliser

²⁵¹ S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer and M. A. Mastro, A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices, *Appl. Phys. Rev.* 5, 011301 (57 pp), 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

²⁵² S. Fujita, M. Oda, K. Kaneko and T. Hitora, Evolution of corundum-structured III-oxidesemiconductors: Growth, properties, and devices, *Jap. J. Appl. Phys.* 55, 1202A3 (10 pp), 2016, <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A3>

²⁵³ J. Zhang, J. Willis, Z. Yang, X. Lian, W. Chen, L.-S. Wang, X. Xu, T.-L. Lee, L. Chen, D. O. Scanlon, K. H. L. Zhang, Deep UV transparent conductive oxide thin films realized through degenerately doped wide-bandgap gallium oxide, *Cell Reports Physical Science* 3 (3), 100801 (13 pp), 2022, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100801>.

d'autres dispositifs optoélectroniques, comme les transistors à effet de champ²⁵⁴ ou les capteurs de gaz²⁵⁵.

Ti₂O₃ existe également en phase α , a une bande interdite directe de 0,1 eV et présente une conductivité de type p²⁵⁶. L'idée est de combiner Ga₂O₃ avec Ti₂O₃ et la motivation pour faire cela est double. Cela couvrirait une large et incomparable gamme de bandes interdites allant de l'infrarouge profond à l'UV profond - en théorie, on pourrait passer de 0,1 à 5,3 eV. De plus, il fournit un moyen de réaliser un dopage de type p des matériaux à large bande interdite, qui est actuellement l'un des plus grands défis scientifiques et des verrous technologiques concernant les semiconducteurs à large bande interdite²⁵⁷. L'oxygène est très électronégatif, de sorte que les niveaux d'énergie reliés ont tendance à être très profondément en dessus de E_V. Dans les matériaux comme ZnO ou Ga₂O₃ un problème est que les états de la bande de valence des oxydes ont souvent une masse effective élevée, de sorte que la plupart des accepteurs sont des défauts profonds, donc difficiles à ioniser.

L'oxyde de gallium (Ga₂O₃) est un matériau qui devient conducteur lorsqu'il est éclairé par la lumière UV. A l'inverse, la lumière UV peut, en théorie, être émise lorsqu'une polarisation électrique est appliquée au matériau, fonctionnant ainsi comme une diode électroluminescente dans l'UV. L'exploitation du spectre de la lumière UV est essentielle pour une gamme d'applications qui incluent la détection de flamme, la détection biologique et chimique et la purification de l'eau. La combinaison de Ga₂O₃ avec un composé approprié offrirait une plus grande flexibilité dans la conception des dispositifs - par ex. ajuster la sensibilité d'un détecteur pour répondre à un agent pathogène spécifique présent dans l'eau - et ainsi ajouter une fonctionnalité technologique importante. L'alliage peut également avantageusement permettre de contourner certaines des faiblesses du Ga₂O₃. Ici, nous choisissons Ti₂O₃ car il a une structure cristalline compatible avec Ga₂O₃ - les cristaux ont une forme et une constante de réseau cristallin similaires. De plus, cela devrait améliorer les propriétés électroniques de l'alliage résultant et permettre d'ajuster la longueur d'onde de détection du matériau final sur une large bande spectrale - couvrant ainsi la gamme allant de l'UV via le visible et vers l'infrarouge. La plupart des articles concernent le beta-Ga₂O₃ (β -Ga₂O₃) déposé sur la surface *c* du saphir. Les techniques de dépôt utilisées sont l'ablation par laser pulsé (PLD)²⁵⁸, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE)²⁵⁸, l'épitaxie organométallique en phase vapeur (MOCVD)²⁵⁹, le dépôt par sol-gel²⁶⁰ et la pulvérisation magnétron (ang. dépôt physique en phase vapeur,

²⁵⁴ A.-Ch. Liu, C.-H. Hsieh, C. Langpoklakpam, K. J. Singh, W.-C. Lee, Y.-K. Hsiao, R.-H. Horng, H.-C. Kuo and C.-C. Tu, State-of-the-Art β -Ga₂O₃ Field-Effect Transistors for Power Electronics, ACS Omega 7 (41), 36070–36091, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03345>

²⁵⁵ H. Zhai, Z. Wu, Z. Fang, Recent progress of Ga₂O₃-based gas sensors, Ceramics International 48 (17), 24213-24233, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.066>

²⁵⁶ Y. Li, Y. Zhu, M. Wang, M. Zhao, J. Xue, J. Chen, T. Wu and S. A. Chambers, Recent Progress on Titanium Sesquioxide: Fabrication, Properties, and Applications, Adv. Funct. Mater. 32, 2203491 (1-16), 2022, <https://doi.org/10.1002/adfm.202203491>

²⁵⁷ C. J. Zeman, S. M. Kielar, L. O. Jones, M. A. Mosquera, G. C. Schatz, Investigation of p-type doping in β - and κ -Ga₂O₃, Journal of Alloys and Compounds 877, 160227 (1-8), 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160227>

²⁵⁸ K. Leedy, Pulsed Laser Deposition 1: Homoepitaxial Growth of β -Ga₂O₃ on β -Ga₂O₃ Substrates, In : Gallium Oxide, Materials Properties, Crystal Growth, and Devices (257-271), Springer Series in Materials Science 293, M. Higashiwaki & S. Fujita (Eds.), Springer Nature Switzerland, 2020, https://doi.org/10.1007/978-3-030-37153-1_14

²⁵⁹ L. Meng, Z. Feng, A. F. M. A. U. Bhuiyan and H. Zhao, High-Mobility MOCVD β -Ga₂O₃ Epitaxy with Fast Growth Rate Using Trimethylgallium, Crystal Growth & Design 22 (6), 3896-3904, 2022, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00290>

²⁶⁰ H. Shen, Y. Yin, K. Tian, K. Baskaran, Li. Duan, X. Zhao, A. Tiwari, Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors, Journal of Alloys and Compounds 766, 601-608, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.313>

PVD)²⁶¹. Cependant, des résultats intéressants ont été rapportés avec le mist-CVD, qui a permis d'obtenir du α -Ga₂O₃ déposé sur des plans c de saphir²⁶², MBE²⁶³, MBE assistée par plasma²⁶⁴ et par l'épitaxie en phase vapeur aux halogénures (ang. halide vapor phase epitaxy, un ion halogénure est un anion formé à partir d'un élément de la famille des halogènes qui a gagné un électron)²⁶⁵, mais il n'existe pas de technique bon marché grâce à laquelle la phase α de Ga₂O₃ peut être fabriquée. L'utilisation de la pulvérisation magnétron pour le dépôt d'alliages α -Ga₂O₃-Ti₂O₃ n'a pas encore été rapportée dans la littérature. Ce nouveau domaine de recherche apportera une nouvelle génération de photodétecteurs et permettrait de réduire drastiquement leur coût de fabrication grâce à une technique de dépôt à un prix abordable. Notre projet vise à étudier la possibilité de fabriquer de nouveaux matériaux et hétérostructures à base de Ga₂O₃-Ti₂O₃. De plus, la caractérisation structurale, optique et électrique devra être réalisée grâce à l'expertise développée à l'INL. Le but ultime est l'intégration des matériaux étudiés et la réalisation d'un photodétecteur accordable en longueur d'onde grâce à l'ajustabilité du gap Ga₂O₃-Ti₂O₃. Nous cherchons à développer des couches d'oxydes afin de développer une nouvelle classe de photodétecteurs dont la fabrication sera transférable à l'industrie.

Le projet englobe:

- Développement des couches minces de matériaux à base d' α -Ga₂O₃ de différentes phases de haute qualité cristalline (ou non) sur des substrats de saphir d'orientation différente ou sur du silicium par dépôt physique en phase vapeur (PVD).
- Développement des couches minces de matériaux à base de α -Ti₂O₃ de différentes phases de haute qualité cristalline (ou non) sur des substrats de saphir d'orientation différente ou sur du silicium.
- Caractérisation structurale, optique et électrique de couches minces à base d'alliages et d'hétérostructures α -Ga₂O₃- α -Ti₂O₃.
- Démonstration de la possibilité d'intégrer des couches minces à base d'alliages et d'hétérostructures α -Ga₂O₃- α -Ti₂O₃ dans des dispositifs photodétecteurs accordables.
- Fabrication de structures de photodétecteurs.

Nous avons effectué une première étude théorique de valeur de la conductivité thermique de la phase alpha de Ga₂O₃²⁶⁶. Les résultats indiquent que la phase α -Ga₂O₃ présente une conductivité thermique inférieure à celle de la phase β -Ga₂O₃ dans la plage de températures de 30 à 800 K. À température ambiante, 300 K, les conductivités thermiques calculées du Ga₂O₃ en phase α sont de 11,61, 9,38 et 8,94 Wm⁻¹ K⁻¹ dans les directions [100], [010] et [001], respectivement. La conductivité thermique plus faible du Ga₂O₃ en phase α peut être attribuée à la différence de

²⁶¹ A. K. Saikumar, S. D. Nehate and K. B. Sundaram, Review-RF Sputtered Films of Ga₂O₃, ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (7), Q3064-Q3078, 2019, <https://doi.org/10.1149/2.0141907jss>

²⁶² D. Shinohara, S. Fujita, Heteroepitaxy of corundum-structured α -Ga₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 7311-7313, 2008, <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7311>

²⁶³ R. Schewski, G. Wagner, M. Baldini, D. Gogova, Z. Galazka, T. Schulz, T. Remmele, T. Markurt, H. von Wenckstern, M. Grundmann, O. Bierwagen, P. Vogt, M. Albrecht, Epitaxial stabilization of pseudomorphic α -Ga₂O₃ on sapphire (0001), Appl. Phys. Express 8, 011101 (5 pp), 2015, <https://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.011101>

²⁶⁴ M. Kracht, A. Karg, M. Feneberg, J. Bläsing, J. Schörmann, R. Goldhahn, M. Eickhoff, Anisotropic Optical Properties of Metastable (01-12) α -Ga₂O₃ Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, Physical Review Applied 10, 024047 (1-7 pp), 2018, <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.024047>

²⁶⁵ Y. Oshima, K. Kawara, T. Shinohe, T. Hitora, M. Kasu, S. Fujita, Epitaxial lateral overgrowth of α -Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy, APL Mater. 7 (2), 022503 (1-7 pp), 2019, <https://doi.org/10.1063/1.5051058>

²⁶⁶ G. Yang, P. R. Romeo, A. Apostoluk, B. Vilquin, First principles study on the lattice thermal conductivity of α -phase Ga₂O₃, J. Vac. Sci. Technol. A 40, 052801 (8 pp), 2022, <https://doi.org/10.1116/6.0001870>

masse et à la force de liaison entre les atomes de gallium et d'oxygène. Notre étude vise à aider à comprendre le mécanisme de transport thermique de la phase alpha et d'améliorer si possible. Comme la conductivité thermique est un des paramètres les plus importants pour des dispositifs électroniques, elle va avoir un grand impact sur les performances d'appareils pour l'électronique de haute puissance, car elle limite la capacité de dissipation de la chaleur générée par la conduction. Ga_2O_3 a une valeur de conductivité thermique nettement inférieure par rapport à celles d'autres semiconducteurs ($150 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour Si, $27 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour 4H-SiC, $21 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour GaN). La conductivité du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est anisotrope en raison de la structure monoclinique du réseau cristallin; elle a été estimée à $23,1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K dans la direction [010], et de 13,2 et $12,2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ le long de la direction [001] et [100]²⁶⁷, respectivement. Une conductivité thermique basse n'entravera pas seulement les hautes performances de l'appareil, mais limitera également sa fiabilité à long terme. La gestion thermique est donc l'un de verrous technologiques principales pour de futures applications pratiques et future industrialisation des dispositifs RF et de puissance à base de Ga_2O_3 .

²⁶⁷ S. Ning, S. Huang, Z. Zhang, B. Zhao, R. Zhang, N. Qi, Z. Chen, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: a potential high-temperature thermoelectric material, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 12052-12062, 2022, <https://doi.org/10.1039/D2CP01003H>

Annexe I

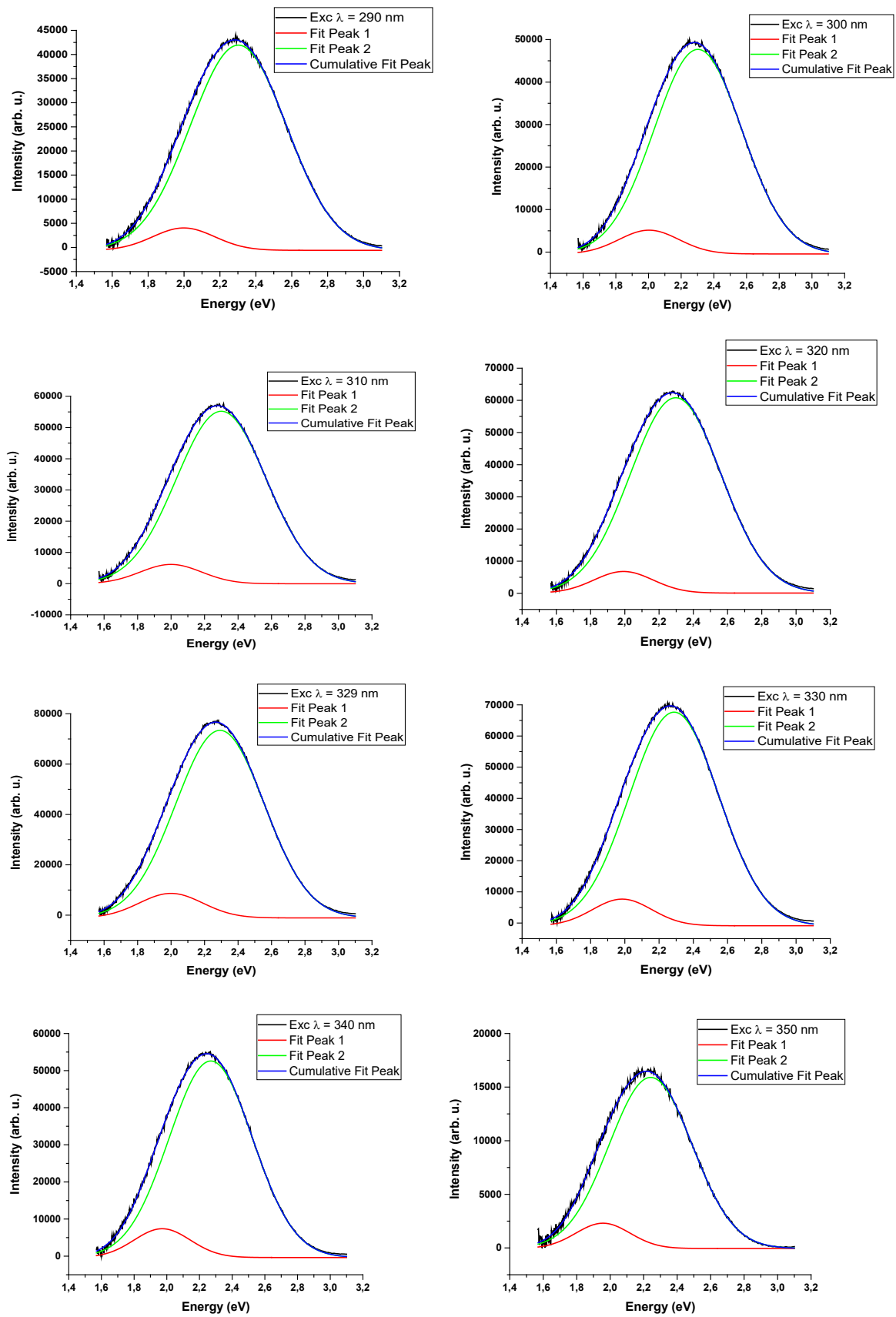


Figure 1. Déconvolution des spectres de la PL mesurées à différentes longueurs d'onde d'excitation avec deux gaussiennes (pic P1 et P2), présentés en Figure 71 et en Tableau 6.

Dr Alexandra Apostoluk

Adresse professionnelle:

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon)

Institut des Nanotechnologies de Lyon, INL CNRS-UMR 5270

Bât. Irène Joliot-Curie, 3^{ème} étage

1 rue Enrico Fermi

69622 Villeurbanne Cedex, France

Tél: +33 (0) 4 72 43 71 86 (bureau)

email: aleksandra.apostoluk@insa-lyon.fr

ORCID : 0000-0002-9851-9649

Expérience professionnelle

- 17 août 2023 – 22 août 2023 – chercheur invité à Research Unit for Advanced Functional Materials and Devices, Center for Nanotechnology of Kochi University of Technology, Kochi, Japan.
- 2 septembre 2017 – 16 septembre 2017 – chercheur invité à l'université JAIST - Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, Ishikawa Prefecture, Japan.
- 1^{er} février 2015 – 1^{er} mai 2015 – chercheur invité à Tokyo University (Todai), Tokyo, Japan.
- 15 juillet 2014 – 31 juillet 2014 – chercheur invité à Tokyo University (Todai), Tokyo, Japan.
- 1^{er} juillet 2009 – 31 juillet 2009 – chercheur invité à l'université de KEIO, Yokohama, Japon.
- Depuis 1^{er} septembre 2006 – Maître de conférences à Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon) au département Science et Génie des Matériaux (SGM), enseignement en physique des semiconducteurs, capteurs, physique statistique et mécanique quantique, cellules solaires, physique des nanostructures, direction des thèses et les stages des étudiants niveau master, tutorat des étudiants de l'INSA en stage en entreprises et chercheur à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL UMR CNRS 5270) et responsable des relations internationales (Pologne) pour la DRI de l'INSA Lyon
- 1^{er} septembre 2005 – 31 août 2006 – Attaché Temporaire de l'Enseignement et de Recherche (ATER) à temps plein à l'Université de Technologie de Troyes, Département Matériaux: Technologie et Economie, au Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO),
- 1^{er} - 31 Août 2005 – Professeur associé invité à l'Université de Thammasat, Bangkok, Thaïlande,
- 1^{er} décembre 2003 – 31 août 2005 – post-doc au Laboratoire Composants et Cellules du CEA de Saclay, dans le cadre du projet européen MOLYCELL (“Molecular Orientation, Low band gap and new hybrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS”), sujet de recherche: *Realisation and exploitation of the experiments in photophysics for characterisation and optimisation of the polymer based solar cells*

- 2005 – Enseignante à l’Ecole Polytechnique de Palaiseau, les cours magistraux sur « Matériaux organiques pour l’optique nonlinéaire » en DEA « Laser Matière »,
- 1^{er} octobre 2000 – 31 août 2003 – Thèse de doctorat au laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) à l’Université d’Angers, sous la direction de Prof. Jean-Michel Nunzi, thèse soutenue le 27 juin 2003, sujet de la thèse: *Dynamique de la polarisation tout-optique de molécules organiques présentant un photochromisme rapide en phase polymérisée*,
- 1^{er} octobre 2000 – 31 août 2003 – Enseignante à l’Université d’Angers (monitorat), faculté de physique, 64 heures (équivalent TD) par an,
- 1999 – 2000 – DEA à l’Institut de Physico-chimie et Chimie Théorique, Ecole Polytechnique de Wroclaw, Pologne, sujet: *Etude de la conjugaison de phase par le mélange de quatre ondes dans un colorant – matrice polymérisée*.

Langues

- polonais (langue maternelle), français (bilingue), anglais (bilingue), espagnol (intermédiaire), russe (intermédiaire), japonais (intermédiaire).

Distinctions

- Lauréate d’une bourse de The International Society for Optical Engineering (SPIE) en 2003.

Fonctions

- 1^{er} octobre 2002 – 31 août 2003 membre du conseil scientifique du laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) à l’Université d’Angers,
- Tutorat des étudiants niveau master et doctorat,
- Représentante officielle de l’INSA de Lyon en Pologne – visites annuelles en Pologne pour promouvoir l’INSA de Lyon dans les lycées, les écoles d’ingénieurs et les universités partenaires, l’expertise des dossiers des étudiants polonais candidats à l’EURINSA, tutorat des étudiants polonais étudiants à INSA de Lyon dans le cadre du programme ERASMUS, tutorat des étudiants de l’INSA de Lyon étudiant en Pologne, gestion quotidienne des activités dans le cadre des accords de collaboration académique franco-polonaises,
- Membre de cellule Europe à la Direction des Relations Internationales de l’INSA de Lyon,
- Membre du Conseil de l’Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à partir de 2011-2020 (2 mandats),
- Responsable français du projet européen *Tempus* intitulé “Curricula Development for New Specialization: Master of Engineering in Microsystems Design – MastMST” (2021-2016),
- Reviewer pour les journaux scientifiques: ACS Applied Electronic Materials, Advances in Material Science, Applied Nano, Applied Science, Chinese Optics Letters, Coatings, Energies, International Journal of Nanotechnology, International Journal of Optics, Journal of non-crystalline solids, Journal of Applied Physics, Material Science and Engineering B, Materials, Microelectronic Engineering, Molecules, Nano energy, Nanoletters, Nanomaterials, Nanoscience and Nanotechnology Asia, Nanostructures and nanoobjects, Optical and Quantum Electronics, Physics Status Solidi A, Polymers, Processes, Review of Scientific Instruments, Science of Advanced Materials, Solar Energy Materials and Solar Cells, Solid State Electronics, Superlattices and Microstructures, Thin Solid Films, Topics

in Catalysis, pour les conférences et les commissions de recherche: 1st International Symposium on Access Spaces (IEEE-ISAS 2011), Eurotalents CEA et 4 projets PHC Polonium.

- Membre de comité d'évaluation des projets ANR 2022-2023, commission des spécialistes Capteurs, imageurs et instrumentation (CE42).

Centres d'intérêt

- course à pied et trail,
- ski,
- shiatsu (étudiante d'école Iokai Shiatsu France) depuis 2016

Activités en matière d'enseignement

Pendant mon post-doc durant l'année scolaire 2004-2005, j'ai enseigné à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, en DEA Laser-Matière. Les cours magistraux portaient sur les « Matériaux organiques pour l'optique non-linéaire » (4.5 heures). Le contenu de ces cours était le suivant:

I. Propriétés linéaires et origine des non-linéarités

- Relations structure / propriétés,
- Rappels des principaux types de chromophores,
- Des propriétés linéaires aux propriétés non-linéaires: ingénierie moléculaire,
- Règles qualitatives pour l'évaluation et l'optimisation de chromophores pour l'optique nonlinéaire (ONL) du 2^{eme} ordre et du 3^{eme} ordre,
- Ingénierie moléculaire des composés multipolaires,

II. Les méthodes théoriques d'évaluation et d'optimisation

- Modèles à 2/3 niveaux énergétiques,

III. Mise en forme des matériaux

- Des propriétés microscopiques aux propriétés macroscopiques,
- Les différents types de matériaux,
 - * Cristaux: cristallisation en systèmes non-centrosymétriques,
 - * Polymères (dont cristaux liquides)/sol-gel: les différentes méthodes d'orientation pour l'ONL du 2^{eme} ordre en milieu polymère (orientation sous champ électrique, photo-assistée, tout-optique),
 - * Auto-assemblages moléculaires,

IV. Les méthodes de mesure des nonlinéarités microscopiques

- Non-linéarités du 2^{eme} ordre:
EFISHG, diffusion non-linéaire de la lumière, mélange à six-ondes...,
- Non-linéarités du 3^{eme} ordre:
Génération 3^{eme} harmonique, EFISHG, technique Z-scan, ellipsométrie Kerr...,

V. Principaux domaines d'application des organiques pour l'ONL:

- Doublage de fréquence: importance de l'accord de phase,
- Modulation électro-optique,

- Effet photoréfractif,
- Limitation optique,
- Fluorescence à 2 photons: application à l'imagerie.

Pour continuer dans cette voie, en août 2005 j'ai travaillé à l'Université de Thammasat, Bangkok, Thaïlande, comme professeur associé invité, ou j'ai donné des cours magistraux sur la physique des cellules solaires et ou j'ai participé à la conception de travaux pratiques pour les étudiants en physique niveau bachelor.

Entre 1^{er} septembre 2005 et 31 août 2006, j'ai travaillé en tant qu'Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à temps plein à l'Université de Technologie de Troyes (UTT) en tronc commun et filière Matériaux. Au cours du 1^{er} semestre, j'ai, entre autres, enseigné en TD et TP, des matières telles l'électricité, l'optique géométrique, la mécanique physique, la physique du solide et la mécanique quantique.

Ainsi, à la fin des cours d'électricité et d'optique géométrique, les étudiants ont acquis des bases de l'électricité et de l'optique géométrique et s'être familiarisé avec les notions de dimension et de grandeur physique.

Les sujets suivants étaient traités:

- grandeur physique, unités, dimensions, équations aux dimensions,
- optique géométrique: notion de rayon, principe de Fermat, lois et construction de Descartes, réfraction, réflexion, dioptries, lentilles, instruments d'optique, formation des images dans l'approximation de Gauss,
- électricité: régime continu (notion de courant et de tension, générateurs, résistance, puissance, circuits électriques linéaires, théorèmes généraux). Régime variable (capacité, inductance, régimes sinusoïdaux, nombres complexes, impédances et signaux complexes, grandeur efficace, représentation de Fresnel).

J'ai été aussi chargée de TD en mécanique physique. Ce cours a pour objectifs d'appréhender les concepts fondamentaux de la mécanique classique et de permettre aux étudiants être capable de résoudre des problèmes de mécanique.

Dans le programme sont traités les sujets suivants:

- rappel de notions de mathématiques pour la physique,
- cinématique du point, changement de référentiels,
- dynamique du point, lois de Newton, invariance galiléenne,
- énergie cinétique, énergie potentielle, énergie mécanique, notion d'équilibre,
- mouvement d'une particule dans un champ de forces central,
- système de particules: centre de masse, mouvement du centre de masse,
- système de deux particules, étude des chocs,
- mouvements vibratoires.

J'ai aussi enseigné des TD en physique de la matière (niveau maîtrise) dans l'objectif d'étudier les propriétés physiques de la matière au niveau macroscopique et à l'échelle atomique.

Le contenu de ce cours est le suivant:

- mécanique quantique,
- notions d'atomistique (orbitales atomiques et moléculaires), tableau périodique,
- propriétés électroniques des cristaux (comportement métallique, semiconducteur, isolant),
- liaisons interatomiques (covalente, ionique, Van der Waals),
- de l'atome au cristal, matériaux amorphes et cristallins, arrangement atomique dans la matière, le réseau réciproque, les défauts,

- propriétés vibrationnelles et thermiques des matériaux.

De plus, j'ai aussi donné des cours magistraux sur les matériaux pour l'optique, les cristaux liquides et les matériaux semiconducteurs pour l'énergie solaire.

Au 2^{ème} semestre (au printemps 2006), j'ai été chargée des cours et TD en méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux (8 h de CM + 8 h de TD) dans le cadre d'une unité d'enseignement dont l'objectif est la découverte des principaux procédés industriels (élaboration, transformation, mise en forme, outils de caractérisation) des matériaux non métalliques ainsi que de leurs applications. Une partie est consacrée premièrement à l'identification des polymères (toucher, odeur, aspect...) et deuxièmement à leurs propriétés (mécaniques, thermiques, optiques...). La dernière partie était consacrée aux moyens disponibles pour caractériser les matériaux (viscosimétrie, chromatographie, spectroscopie UV-VIS, infrarouge, RMN, microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage et en transmission,...). Cette partie assez vaste devrait permettre à l'étudiant d'acquérir non seulement des connaissances nécessaires à son intégration dans l'industrie (propriétés physico-chimiques des matériaux) mais aussi de leur faire découvrir les dernières avancées technologiques (utilisation de polymères en microélectronique, optoélectronique, etc...)

D'autre part, toujours dans le cadre de la même unité d'enseignement, j'ai été chargée de CM (4 h) dont le sujet porte sur l'étude des différents procédés industriels de transformation et de mise en œuvre des polymères et composites. Cette partie est exclusivement dédiée à l'étude des différents procédés industriels utilisés pour la transformation (injection, extrusion...), et la mise en forme (thermoformage...). Premièrement, je traite les propriétés de mise en œuvre des polymères (propriétés rhéologiques, extrudabilité...). La seconde partie du cours est consacrée à l'étude proprement dite des outils industriels pour la mise en œuvre des polymères et composites. De plus, les traitements de surfaces (peinture, anti-adhésif...) sont aussi abordés. Cette partie du cours permet aux étudiants de se familiariser avec les techniques les plus utilisées dans l'industrie des polymères.

J'ai aussi enseigné en TP analyses et caractérisations physico-chimiques des matériaux (20 h) et en capteurs (12 h).

Le fait d'avoir bénéficiée d'un poste de moniteur (2002-2003) puis d'un poste d'ATER (2005-2006) m'ont appris à transmettre mon savoir aux étudiants, ainsi qu'à avoir plus confiance en moi, ce qui est très important, car ça facilite mon intégration au sein de l'INSA de Lyon l'année suivante.

Depuis mon recrutement à l'INSA de Lyon au 1^{er} septembre 2006, j'assure la totalité de mon activité de l'enseignement au département Science et Génie des Matériaux (désormais Matériaux) de l'INSA de Lyon, que les étudiants choisissent après deux ans de formation initiale. J'assure mes cours en français et en anglais et c'est moi qui a initié ce passage à la langue anglaise, soit a créé des nouveaux contenus en anglais (par exemple comme dans le cas de cours sur la conversion photovoltaïque), soit j'ai traduit en anglais des contenus existants (textes des TP, TD, slides des cours), qui sont utilisés par les étudiants aujourd'hui.

Dans notre département un groupe de TD (sur trois existants, 31 étudiants pour mon groupe) voit les TD et quelques TP enseignés en anglais et j'assure les TD/TP pour ce groupe. Je donne aussi des cours sur les cellules solaires organiques en M2 du master international « Nanoscale Engineering » entre UCBL, ECL et INSA de Lyon. Je suis responsable d'une unité

d'enseignement « Basics of semiconductors » au sein de ce Master international (en M1) depuis l'année 2018-2019.

Le tableau suivant regroupe les enseignements que je donne en moyenne chaque année au département Matériaux (anciennement Science et Génie des Matériaux) de l'INSA de Lyon.

Enseignement (par année)	TP	TD	CM	Présentation du cours Toujours présentes (obligatoire à l'INSA)
Mesures – capteurs (3 ^{ème} année)		20 h		En anglais, définition, descriptions, transductions potentiométriques, capacitives, inductives, capteurs thermiques: les thermocouples, les pyromètres, capteurs de déplacement, capteurs de pression, capteurs de déformation et projets avec exposés faits par les étudiants (en anglais si possible) sur le sujet des capteurs de leur choix.
Physique microscopique du solide (3 ^{ème} année)		10 h		En anglais, introduction à la physique du solide, description microscopique des phénomènes régissant le comportement macroscopique des solides cristallins, théorie cinétique des gaz, description statistique des systèmes physiques, les distributions statistiques des systèmes physiques, thermodynamique des corps purs, théorie de bandes, physique de photons
Matériaux et mesures - optoelectronique (3 ^{ème} année)	27 h			En français (ou en anglais à la demande), Capteurs de basses pressions, capteurs optiques, méthodes de dépôt des matériaux et leur caractérisation optique et électrique
Capteurs et matériaux semi-conducteurs (3 ^{ème} année)	27 h			En français (ou en anglais à la demande) Capteurs thermiques, capteurs magnétiques, capteurs optiques
Matériaux et composants semi-conducteurs (4 ^{ème} année)	52 h			En français ou en anglais (selon la demande des étudiants). Familiariser les étudiants aux différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de matériaux et dispositifs semi-conducteurs, l'étude des procédés technologiques et du comportement électrique des dispositifs.
Matériaux photoniques (5 ^{ème} année)			7 h	En anglais, faire la synthèse entre les notions essentielles de physique des semi-conducteurs et celles de physique des nanostructures, lesquelles sont à la base du fonctionnement des dispositifs intégrés les plus avancés et les performances des composants intégrés et évolution des filières technologiques micro-nanoélectroniques, optoelectroniques et microsystèmes

Conversion photovoltaïque (5 ^{ème} année)			4 h	En anglais, donner les bases physiques de la conversion quantique du rayonnement solaire pour être en mesure de concevoir un système photovoltaïque, partant du matériau jusqu'au composant, en tenant compte des contraintes économiques et environnementales
Projet de fin d'étude (5 ^{ème} année)		16 h		En français ou en anglais, selon besoin, former l'étudiant(e) au travail dans un laboratoire de recherche, stimuler son esprit de l'innovation et l'indépendance, de renforcer le sens de responsabilité et l'esprit de travail en équipe. Les étudiants doivent mettre en œuvre de manière innovante ce qu'ils ont appris pendant leurs années universitaires dans un PFE, et faire preuve de leurs connaissances et compétences.
Caractérisation et simulation des semiconducteurs et composants (5 ^{ème} année)		48 h		Techniques avancées de caractérisations des matériaux et des composants semiconducteurs
Basics of semiconductors Master of Nanoscale Engineering (NSE), niveau M1, Je suis responsable de cette UE au sein de Master NSE			12 h	Environ 15 étudiants, M1, en anglais, le cours présente les concepts fondamentaux de la physique des semi-conducteurs et montre comment les propriétés électroniques et optiques peuvent être ajustées avec précision dans ces matériaux. Il souligne également le rôle prépondérant joué par les matériaux semi-conducteurs dans la conception de dispositifs électroniques et optoélectroniques communs (transistors, LED,...). Les techniques de synthèse et les itinéraires d'élaboration sont également présentés.

Encadrement des travaux de fin d'étude: j'encadre des étudiants niveau M2 à l'INSA de Lyon chaque année depuis septembre 2007:

1. M. Etienne Drahi (15/09/2007-15/03/2008) (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon) Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Spectroscopie de photoluminescence sur les composés antimoniures GaAsSb/InP pour des applications pour les transistors bipolaires à hétérojonction ultrarapides.*
2. M. Gilles Poulain (15/09/2008-15/03/2009) (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon) Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage:
3. *Spectroscopie optique de photoréflexivité sur des structures GaAsSb/InP pour les transistors bipolaires à hétérojonction.*
4. M. Benjamin Quaglia (28/09/2009-22/03/2010) (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon) Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Spectroscopie optique de microélectroréflexivité sur des hétérostructures GaAsSb/InP pour les transistors bipolaires à hétérojonction ultrarapides.*

5. Mme Elsa Tupin (27/09/2010-28/03/2011) - (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon), Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Fabrication et caractérisation optique des couches de nanoparticules de ZnO pour applications photovoltaïques.*
6. M. Benjamin Roussin (26/09/2011-26/03/2012) - (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon), Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Fabrication et caractérisation optique des couches semiconductrices à grand gap pour applications photovoltaïques et capteurs.*
7. Mme Yao Zhu (01/10/2011-05/09/2012), master recherche, Institut des Sciences Appliquées de Lyon et Northwestern Polytechnical University of Xi'an, Chine) - (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon), titre du stage: *ZnO as the luminescence down-shifter in solar cells.*
8. Mme Daniela Perez-Machado (24/09/2012-26/03/2013) - (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon), Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Etude de spectroscopie micro-photoluminescence de nanofils individuelles de ZnO pour le développement de diodes UV*
9. Mme Chloé Thomasson (01/10/2013-25/03/2014) - (M2 – diplôme d'ingénieur de l'INSA de Lyon), Institut des Sciences Appliquées de Lyon, titre du stage: *Spectroscopie de micro-photoluminescence de nanofils individuels de ZnO pour l'élaboration de LEDs UV.*
10. M. Victor Goutourbe (01/10/2014-25/03/2015), titre du stage: *Fabrication, caractérisation optique et simulation des performances des couches semiconductrices à grand gap contenant d'oxyde de zinc pour applications photovoltaïques.*
11. Mme Elodie Caubert (01/10/2015-21/03/2016), titre du stage: *Caractérisation optique et simulation des performances des couches semiconductrices à grand gap contenant les nanoparticules d'oxyde de zinc pour applications photovoltaïques.*
12. M. Robert Manso, (01/10/2016-20/03/2017), titre du stage: *Caractérisation optique des couches semiconductrices contenant les nanoparticules d'oxyde de zinc pour applications photovoltaïques.*
13. M. Nicolas Vanderschricke (01/10/2017-26/02/2018), titre du stage: *Caractérisation structurelle et optique des couches semiconductrices à grand gap contenant les nanoparticules d'oxyde de zinc pour applications dans l'éclairage à base de DELs.*
14. M. Stéphane Bizzotto (01/10/2018-25/02/2019), titre du stage: *Caractérisation structurelle et optique des poudres contenant les nanoparticules d'oxyde de zinc et terres rares pour applications dans le photovoltaïque et l'éclairage.*
15. M. Louis-Marie Lebas (01/10/2019-09/03/2020), titre du stage: *Caractérisation optique et spectroscopique des couches de ZnO dopées à yttrium.*
16. M. Paul Neumann (01/10/2020-07/03/2021), titre du stage: *Caractérisation optique et spectroscopique des couches de ZnO, Ga₂O₃ et Ti₂O₃.*
17. M. Corentin Bouchard (01/10/2021-09/03/2022), titre du stage: *Caractérisation optique et spectroscopique des couches hybrides ZnO, Ga₂O₃ et des composés avec un groupe de styrylquinoléine.*
18. M. Walid Kbsissi (01/10/2022-13/03/2023, titre du stage: *Couches minces à base de nanostructures de ZnO et ZnO-Alq₃ pour les applications dans les LED blanches*
19. Mme Margaux Tupin, (01/10/2023-12/03/2024, titre du stage: *Caractérisation des nanoparticules des oxydes (ZnO, Al₂O₃, etc..) pures et dopés et des nanocomposés à base de silice (SiO₂/ZnO, SiO₂/Al₂O₃, etc...)*

J'encadre aussi des étudiants externes, comme par exemple Mme Aude Sautel, qui a effectué un stage sur la fabrication et caractérisation de pointes SNOM entre 14/04/2008 et le 24/06/2008 (stage final de deuxième année d'IUT Mesures Physiques Saint Etienne).

J'ai aussi travaillé avec une élève du lycée des Chartreux de Lyon (Mme Alice Dumay qui a soutenu ses travaux en décembre 2017 devant un jury de son école sur la synthèse des nanoparticules de ZnO et leur caractérisation qu'elle a effectué sous ma direction, en collaboration avec Prof. Bruno Masenelli.

J'assure aussi l'encadrement des autres stages: chaque année je suis encadrante des stages des étudiants de mon département dans les laboratoires de recherche à l'extérieur de l'INSA de Lyon et dans les entreprises. Vu le nombre important des stages que j'encadre, je ne cite que ceux à partir de 2015. Tous les stages mentionnés ci-dessous ont été encadrés par moi à 100 % côté INSA Lyon.

1. Nom du diplômé: Hajar Bencheikh, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Transformation de l'entreprise chez Accenture France*
Date de début: 02/03/2015 Date de fin: 21/08/2015
2. Nom du diplômé: Lidia Luna Puerta, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *3D Bio Scaffold based on nano-materials*
Date de début: 01/04/2016 Date de fin: 31/08/2016
3. Nom du diplômé: Viviane Estenne, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Support in operations during product launch and R&D projects in biomimetic materials*
Date de début: 30/05/2016 Date de fin: 19/08/2016
4. Nom du diplômé: Victor Léandre-Chevalier, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Material development for metal oxide semiconductors and gold nanoparticles gas sensors*
Date de début: 27/03/2017 Date de fin: 31/08/2017
5. Nom du diplômé: Robert Manso Blanco, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Stage dans une entreprise de consulting*
Date de début: 01/04/2017 Date de fin: 31/08/2017
6. Nom du diplômé: Coline Moussieron, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *The effect of pre- and post-treatment on P3HT fibrils fabricated by means of spin-coating*
Date de début: 01/10/2017 Date de fin: 20/03/2018
7. Nom du diplômé: Yosr Mahfoudhi, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Développement et mise en place d'une méthode de contrôle de l'intégrité des boîtes de Pétri ensachées*
Date de début: 28/05/2018 Date de fin: 31/08/2018
8. Nom du diplômé: Julien Mercier, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Evaluation de l'incertitude de mesure d'un banc d'essai*
Date de début: 28/05/2018 Date de fin: 31/08/2018
9. Nom du diplômé: Marie Poyet, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Determination of parameters in size analysis of two types of powder*
Date de début: 01/10/2018 Date de fin: 31/12/2018
10. Nom du diplômé: Alice Vieren, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Etude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules harmoniques non linéaires*
Date de début: 14/06/2019 Date de fin: 31/08/2019
11. Nom du diplômé: Quentin Gaillard, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Suivi de la première production en série du nouveau produit RFBT et analyse des différences comportementales avec le produit de fabrication courante*

- Date de début: 07/06/2019 Date de fin: 31/08/2019
12. Nom du diplômé: Camille Laguna, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Le selecteur Backend: des propriétés du matériau jusqu'aux performances du dispositif*
Date de début: 08/03/2019 Date de fin: 31/08/2019
 13. Nom du diplômé: Julien Mercier, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Assessment of surface topography from laser ablation*
Date de début: 01/04/2019 Date de fin: 31/08/2019
 14. Nom du diplômé: Théo Valensi, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Accompagnement des démarches collectives*
Date de début: 11/03/2019 Date de fin: 31/07/2019
 15. Nom du diplômé: Claire-Anne Bourgois, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Projet de développement durable - certifications de bâtiments*
Date de début: 01/03/2019 Date de fin: 23/08/2019
 16. Nom du diplômé: Raimon Roig-Burgui, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Dynamic scenario planning*
Date de début: 01/03/2019 Date de fin: 27/08/2019
 17. Nom du diplômé: Samantha Boustillos-Vasco, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Étude terrain sur le cadmium dans la culture du cacao*
Date de début: 04/06/2020 Date de fin: 04/08/2020
 18. Nom du diplômé: Ilyes Tayeb-Bey, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Développement de techniques d'attaque sur composant sécurisé grâce à l'utilisation d'un microscope d'émission de lumière et stimulation laser*
Date de début: 01/06/2020 Date de fin: 30/10/2020
 19. Nom du diplômé: Capucine Laprais, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Travail sur l'amélioration des interconnexions à base de nanofibre de carbon (focus sur la résistance des interconnexions)*
Date de début: 03/06/2020 Date de fin: 28/08/2020
 20. Nom du diplômé: Alice Bond, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Optimisation du processus de dépôt de couches minces LiCoO₂ pour micro-batteries intégrables à des implants médicaux*
Date de début: 16/03/2020 Date de fin: 11/09/2020
 21. Nom du diplômé: Victor Vareilles, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Nano-épitaxie des matériaux III-N*
Date de début: 03/02/2020 Date de fin: 31/07/2020
 22. Nom du diplômé: Sara Chouk, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Economie circulaire: quels enjeux, opportunités et risque pour les acteurs du transport?*
Date de début: 13/01/2020 Date de fin: 17/07/2020
 23. Nom du diplômé: Sarah Bertot, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Amélioration qualité scintillateur chez Trixell Thales*
Date de début: 13/01/2020 Date de fin: 17/07/2021
 24. Nom du diplômé: Clara Bregas, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Qualité et amélioration continue des procédés chez Siroco*
Date de début: 12/07/2021 Date de fin: 03/09/2021
 25. Nom du diplômé: Florian Reslinger, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Stage technique chez Maag Pump Systems SAS*
Date de début: 31/05/2021 Date de fin: 13/08/2021
 26. Nom du diplômé: Guillaume Crowin, stage externe de 4^{ème} année

- Titre de travail: *Matériaux polymères hybrides pour application aux capteurs de CO₂ en technologie CMOS*
 Date de début: 01/06/2021 Date de fin: 03/09/2021
27. Nom du diplômé: Paula Cottineau, stage externe de 5^{ème} année
 Titre de travail: *Ingénieure économie circulaire chez Upcyclea*
 Date de début: 15/03/2021 Date de fin: 15/09/2021
28. Nom du diplômé: Camille Hubert, stage externe de 5^{ème} année
 Titre de travail: *Béton à faible impact environnemental*
 Date de début: 15/03/2021 Date de fin: 31/08/2021
29. Nom du diplômé: Soya Rosan, stage externe de 5^{ème} année
 Titre de travail: *Consultante en financement de l'innovation chez F. Iniciativas Group*
 Date de début: 19/04/2021 Date de fin: 10/09/2021
30. Nom du diplômé: Paul Neumann, stage externe de 5^{ème} année
 Titre de travail: *CRYO Back-end of line pour les applications quantiques*
 Date de début: 15/03/2021 Date de fin: 10/09/2021
31. Nom du diplômé: Marine Petit, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Density Functional Theory (DFT)-based study of doping of antimony (Sb) in ZnO nanowires*
 Date de début: 15/10/2021 Date de fin: 09/03/2022
32. Nom du diplômé: Maxime Stalletnio, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Photoluminescence and Titre du travail: X-Ray diffraction characterization of layers with GaAsN/GaAsSb interfaces, grown by molecular beam epitaxy*
 Date de début: 15/10/2021 Date de fin: 09/03/2022
33. Nom du diplômé: Janna Attari, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Synthesis of MOFs (Metal Organic Framework) and related materials using the ligament molecules of vegetal origin*
 Date de début: 15/10/2021 Date de fin: 09/03/2022
34. Nom du diplômé: Clara Bregas, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Responsable d'affaire adjointe sécurité incendie chez Uxello, filiale de Vinci Énergies*
 Date de début: 21/02/2022 Date de fin: 09/09/2022
35. Nom du diplômé: Miriam Perbet, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Responsable de conseil dans le financement de l'innovation dans le pôle matériau de l'entreprise ABGI*
 Date de début: 16/03/2022 Date de fin: 15/09/2022
36. Nom du diplômé: Sarah Bertot, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Stagiaire PMO: planification projet Jaitapur pour Edvance (EDF)*
 Date de début: 15/02/2022 Date de fin: 15/07/2022
37. Nom du diplômé: Florian Reslinger, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Stage en consulting en transformation digitale*
 Date de début: 07/02/2022 Date de fin: 31/08/2022
38. Nom du diplômé: Patricia Jimenez Munoz, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Consultant en Financement de l'Innovation*
 Date de début: 14/02/2022 Date de fin: 12/08/2022
39. Nom du diplômé: Corentin Guérin, stage externe de 5^{ème} année
 Titre du travail: *Nanofils d'AlN de polarité Al réalisés par épitaxie par jets moléculaires en vue de l'élaboration de LEDs UV efficaces*
 Date de début: 01/03/2022 Date de fin: 26/08/2022

40. Nom du diplômé: Maël Rioland-Bruneau, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Stage en Recherche et développement*
Date de début: 30/05/2022 Date de fin: 19/08/2022
41. Nom du diplômé: Corentin Bouchard, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Nanofabrication et caractérisation de mémoires magnétiques émergentes utilisant l'effet Spin Orbit Torque*
Date de début: 04/05/2022 Date de fin: 16/09/2022
42. Nom du diplômé: Tanaelle Marmorat, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Stage en assistantat R&D et Opérations*
Date de début: 09/01/2023 Date de fin: 07/07/2023
43. Nom du diplômé: Oriane Ariaudi, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Stage en consulting en innovation durable*
Date de début: 01/02/2023 Date de fin: 31/07/2023
44. Nom du diplômé: Aljabri Zakwan, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Stage en consulting en transformation numérique*
Date de début: 20/03/2023 Date de fin: 19/09/2023
45. Nom du diplômé: Julien Basquez, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Production et caractérisation de scaffold électromécanique pour le développement de culture de cellules cardiaques matures*
Date de début: 30/05/2023 Date de fin: 11/08/2023
46. Nom du diplômé: Alyae Ben Mouh, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Le domaine de l'analyse de cycle de vie*
Date de début: 30/05/2023 Date de fin: 04/08/2023
47. Nom du diplômé: Mathilde Tourcher, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Corriger/simplifier/adapter un fichier Excel utilisé quotidiennement dans l'alimentation des réacteurs des 3 lignes de production du pôle polystyrène*
Date de début: 30/05/2023 Date de fin: 21/07/2023
48. Nom du diplômé: Mathias Mezenteff, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *Power electronics modeling and development of solar panels*
Date de début: 03/06/2024 Date de fin: 04/08/2024
49. Nom du diplômé: Mathilde Tourcher, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Assistante sourcing pièces métalliques*
Date de début: 12/02/2024 Date de fin: 09/08/2024
50. Nom du diplômé: Alyae Ben Mouh, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Evaluation instrumentale chez R&I de L'Oréal*
Date de début: 26/02/2024 Date de fin: 23/08/2024
51. Nom du diplômé: Nicolas Lastel, stage externe de 5^{ème} année
Titre du travail: *Etude de la diffusion thermique des dopants chez ST Microelectronics*
Date de début: 12/02/2024 Date de fin: 09/08/2024
52. Nom du diplômé: Sahar Swesi, stage externe de 4^{ème} année
Titre du travail: *An isotropic design for 3D printed prosthetic foot with customized stiffness*
Date de début: 27/05/2024 Date de fin: 26/07/2024

Je suis régulièrement tuteur des Projets Personnels en Humanités (PPH) qui amènent les étudiants à effectuer une réflexion personnelle dans des domaines non techniques. Je suis aussi membre des jurys de ces projets, une activité bénévole, car ceci n'est pas compté dans le calcul des heures d'enseignement effectuées. Et je suis aussi membre bénévole du comité directeur de l'Association Sportive de l'INSA de Lyon (association multi-activités qui regroupe environ 1500 élèves-ingénieurs en section compétition qui participent aux compétitions inter-universités et loisir).

Pour améliorer mes compétences en tant qu'enseignante, je suis régulièrement des formations pédagogiques proposées par l'INSA Lyon afin de sensibiliser les enseignants aux nouvelles problématiques et les former aux nouvelles méthodes de travail. J'ai fait plusieurs formations sur les nouvelles techniques d'évaluation des étudiants (en utilisant l'internet) en 2017, classes inverses en 2018, comment rendre les étudiants actifs (en 2018), entre autres. Une des dernières formations suivies sont « "Enseigner en ligne avec Moodle: de la prise en main à la création de cours complexes" » en novembre 2020. Au début de l'année 2021, suite à une nécessité d'aider au mieux un étudiant avec qui je travaillais de façon quotidienne, je me suis retrouvée dans l'obligation de gérer une situation qui sortait de mon champ des compétences. J'ai réussi à aider la personne en question, mais suite à cette expérience j'ai demandé de suivre une formation « Premiers secours en santé mentale », au mois de juillet 2021, qui avait lieu sur deux jours et constituent l'aide qui est apportée à une personne qui subit le début d'un trouble de santé mentale, une détérioration d'un trouble de santé mentale, ou qui est dans une phase de crise de santé mentale. Cette formation me permettra être mieux préparée d'accompagner, dans la mesure du possible, dans l'avenir les étudiants en difficulté.

Et j'ai fait une formation « Encadrant(e)s de thèses: explorez votre pratique » qui s'est déroulé sur 5 sessions, pour améliorer la qualité de mon encadrement doctoral:

1. La production de thèse comme système (4 h),
2. Les facteurs humains et organisationnels conditionnant la réussite d'une thèse (4 h),
3. Appréhender les enjeux interculturels dans l'encadrement des thèses (2 h),
4. Les enjeux de co-production de la thèse entre encadrant(e)s et doctorant(e)s (4 h)
5. Évolution de la posture d'encadrant(e) (au cours d'une thèse et pendant la carrière) (4 h).

Je suis aussi secouriste en équipe et (Premiers Secours en Equipe niveau 1), que je recycle chaque année à ma propre initiative, bien que ça sorte complètement de champ des compétences demandées aux enseignants-chercheurs, le fait d'avoir un diplôme de secourisme plus avancé que « la moyenne » me donne plus d'assurance et permet de réagir de façon plus optimale en situation de crise. Dans la même veine, j'ai aussi fait les formations liées à la sécurité incendie, comme « Lutter contre le feu niveau 1 et 2 » (une demi-journée de formation à chaque fois), et « La prévention des risques liés à la mise en œuvre des gaz combustibles, mise en situation réelle par un exercice sur feu d'hydrogène » (aussi une demi-journée de formation).

Depuis 1^{er} janvier 2023 mon laboratoire s'est doté d'une cellule RPS (pour les Risques Psycho Socio). Le rôle de chaque membre de cette cellule est de détecter de manière précoce les situations de RPS afin de les signaler, prévenir et accompagner les personnes en souffrance vers les interlocuteurs compétents. Je fais partie de cette cellule.

Je fais une grande partie de mes cours en anglais et, bien que je possède un diplôme attestant une compétence en langue anglaise (Certificate of Proficiency in English, CPE by Cambridge University). En avril 2022, j'ai effectué une mobilité d'une semaine complète à Cork en Irlande pour participer à des cours niveau avancé et conversations pour rafraîchir mon niveau de cette langue et offrir la meilleure qualité d'enseignement à mes étudiants.

Depuis 01/09/2007 je suis aussi chargée de mission Pologne au sein de la Direction des Relations Internationales de l'INSA de Lyon. Ma mission consiste en la prospection des candidats à l'EURINSA et l'INSA, déplacements annuels en Pologne pour faire de la promotion de l'INSA dans les lycées et écoles d'ingénieur polonaises partenaires, examen des admissions des étudiants polonais à l'EURINSA et à l'INSA, tutorat des étudiants polonais d'échange dans le cadre de programme ERASMUS entrant à l'INSA Lyon (quel que soit le département),

tutorat des étudiants français partant en échange ERASMUS en Pologne, gestion des accords Erasmus avec des écoles d'ingénieur partenaires. J'assure le suivi quotidien des étudiants polonais ici à l'INSA Lyon et je ne leur aide pas que dans la gestion de leurs études, mais aussi dans les choses beaucoup plus « quotidiennes ».

Je fais aussi la promotion de l'INSA auprès des lycées polonais dans le cadre de mes responsabilités en tant que chargée de mission Pologne pour l'INSA de Lyon - pendant plusieurs années de suite j'ai effectué une visite par an de 10 jours environ pour visiter les lycées polonais où la langue française et la langue d'enseignement principal, pour inciter les élèves de venir effectuer les études à l'INSA (et pas seulement à l'INSA de Lyon) et plus particulièrement dans sa filiale européenne EURINSA. Les lycées visités étaient celles de Varsovie, Cracovie, Wroclaw, Lodz, Gdansk, Lublin, Katowice, Opole. La dernière visite au eu lieu en 2017.

J'étais aussi coordinateur du projet européen Tempus (projet No. 530785-TEMPUS-1-2012-1-PL-TEMPUS-JPCR, intitulé "Curricula Development for New Specialization: Master of Engineering in Microsystems Design – MastMST") pour développement de l'enseignement sur les micro- et nano-systèmes dans les universités ukrainiennes (durée: 3 ans, 15/10/2012-14/10/2015, budget de 1.2 million d'euros). Dans le cadre de ce projet, chaque année INSA de Lyon accueillait une dizaine des étudiants ukrainiens venant des universités techniques ukrainiennes suivantes: Lviv National Polytechnical University (Lviv), Taras Shevchenko National University of Kyiv (Kiev), Kharkiv National University of Radioelectronics (Kharkov), Donetsk National Technical University (Donetsk). Ils assistaient aux cours sur les micro- et nanotechnologies dispensés par les enseignants du département Sciences et Génie des Matériaux et effectuent une séance des TP sur deux jour sur la fabrication des transistors MOSFET et les MEMS au CIME (Centre Interuniversitaire de MicroElectronique et Nanotechnologies) de Grenoble. En plus de mon rôle de tuteur des étudiants arrivant dans le cadre de ce projet, j'étais une des deux encadrants des TP au CIME.

J'ai effectué deux mobilités « Erasmus staff mobility » d'une semaine dans des écoles d'ingénieur polonaises partenaires de l'INSA de Lyon dans le but de donner des cours aux étudiants et doctorants là-bas et promouvoir l'INSA de Lyon auprès d'eux – les cours de 2^{ème} et 3^{ème} cycle (sur les nanotechnologies) à destination des étudiants du Département des Semiconducteurs et Dispositifs Optoélectroniques de l'Ecole Polytechnique de Lodz (une semaine en mars 2012, Pologne) et de la Faculté de Physique Technique et Mathématiques Appliquées l'Ecole Polytechnique de Gdansk (une semaine en juin 2013), à la Faculté de Sciences et Génie de Matériaux l'Ecole Polytechnique de Varsovie (une semaine en mai 2015).

Chaque année je participe aux entretiens d'admission aux INSAs, en 1^{ère}, 2^{ème} et en 3^{ème} année au centre des entretiens à Lyon et Paris, et ceci depuis 2010.

Je participe à la journée de présentation du département où j'enseigne (Science et Génie des Matériaux, SGM) de l'INSA de Lyon aux élèves du premier cycle pour faire la promotion du département auprès d'eux et les motiver de choisir SGM pour la suite de leurs études à l'INSA de Lyon.

- Co-porteur du projet BQF (Bonus Qualité Formation) présenté devant l'INSA en 2007 pour le département SGM. Ce projet concerne la jouvence des TP semiconducteurs 3^{ème} et 4^{ème} année en 2006-2007,

Pour promouvoir l'INSA de Lyon et recruter les meilleurs étudiants en 3^{ème} année pour mon département d'enseignement, je suis allée plusieurs années de suite (et ceci jusqu'à 2012) donner des cours sur les matériaux innovants à l'IUT Science et Génie des Matériaux de l'Université de Savoie à Chambéry.

Je suis membre du jury Master M2 Sciences de la Matière - Spécialité Chimie à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS Lyon) depuis l'année universitaire 2015-2016 et jusqu'à aujourd'hui, en tant que spécialiste dans les nanomatériaux et spectroscopie.

En 2023 j'étais membre du comité d'évaluation scientifique de la commission des experts CE42 Capteurs, imageurs et instrumentation d'ANR en étape 1 et étape 2.

Description succincte d'autres activités:

J'étais membre du jury de thèse de Siu-Wai Chan, « Second harmonic generation diagnostic of polymers and electronic materials », Soutenue le 16 mars 2007 à Université d'Angers,

J'étais membre de jury de thèse de M. Mohammed Rasheed, « Development and characterization of single and multilayer thin films for optoelectronics applications », soutenue le 15 décembre 2017 à l'Université d'Angers.

J'étais membre du comité de recrutement des maîtres de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon I, section 31, en 2017.

Primes:

Prime d'encadrement doctoral de 4 ans entre 01/10/2017-30/09/2021

Prime individuelle RIPEC pour la période de 3 ans entre 01/10/2022-30/09/2025

Dr Aleksandra (Alexandra) Apostoluk

Papers and conferences

Oral communications:

1. *The phase dependence and holographic properties of the quasi phase matched $\chi(2)$ gratings printed by all-optical poling in polymer films*, **A. Apostoluk**, D. Chapron, B. Sahraoui, G. Gadret, C. Fiorini, P. Raimond, J.-M. Nunzi, International Workshop on Periodically Microstructured Nonlinear Optical Materials (El Escorial – Madrid, Spain, 10th–13th June 2001).
2. *Novel real-time monitoring technique of the all-optical poling process*, **A. Apostoluk**, Photonics West 2002 (San Jose, California, USA, 19th–25th January 2002).
3. *All optically induced frequency doubling process with periodic modulation of the nonlinear susceptibilities*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, B. Sahraoui, NATO Advanced Research Workshop Organic Nanophotonics 2002 (Aix en Provence, France, 25th–29th August 2002).
4. *Quasi phase matched $\chi(2)$ gratings printed with various memory mechanisms by dual frequency interferences in polymer films*, **A. Apostoluk**, V. Boucher, R. Seveno, C. Fiorini–Debuisschert, P. Raimond, J.-M. Nunzi, B. Sahraoui, Photonics West 2003 (San Jose, California, USA, 25th–31st January 2003).
5. *Nonlinear optical refractive index and absorption of organometallic compounds*, A. Migalska–Zalas, I. Fuks–Janczarek, **A. Apostoluk** and B. Sahraoui, C. Martineau, G. Lemercier, C. Andraud, I. V. Kityk and J. Berdowski, The International Symposium on Optical Science and Technology SPIE's 48th Annual Meeting (San Diego, California, USA, 3rd–8th August 2003).
6. *Half-period surface relief grating induced by all-optical poling in polymer thin films*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, SPIE's 48th Annual Meeting - The International Symposium on Optical Science and Technology, Organic Materials and Nanotechnology – Organic Photonics and Electronics – Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials III – Structures and Devices I (San Diego, California, USA, 3rd–8th August 2003).
7. *All-optical induction of enantiomer resolution in a racemic mixture of molecules*, **G. Lemercier**, M. Alexandre, Ch. Andraud, L. Guérin, D. Chapron, A. Apostoluk, J.-M. Nunzi, SPIE's 48th Annual Meeting - The International Symposium on Optical Science and Technology (San Diego, California, USA, 3rd–8th August 2003).
8. *SEFISHG (Solid Electric Field Induced Second Harmonic Generation): a new tool for determination of the internal field that can be stored in a structure by molecular orientation*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, C. Fiorini–Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, J.-M. Nunzi, the workshop in the frame of the MOLYCELL project (Molecular Orientation, Low band gap and new hYbrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS) (Imperial College, London, Great Britain, 28th–29th June 2004).

9. *Stability and polarity studies of all optically poled polymers*, W. Chan, A. Apostoluk, S. Dabos-Seignon, **J.-M. Nunzi**, A. Vembris, I. Muzikante, A. Quatela, M. Casalboni, SPIE's 49th Annual Meeting - SPIE's International Symposium on Optical Science and Technology, Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials IV (AM432) (Denver, Colorado, USA, 2nd–6th August 2004).
10. *Molecular orientation induced improvement of organic semiconductor devices efficiency*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, J.-M. Nunzi, Conference on New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology CMME'2004 (Puszczykowo, Poland, 11th–15th September 2004).
11. *Molecular orientation induced improvement of organics semiconducting polymer devices efficiency*, A. Apostoluk, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, J.-M. Nunzi, **K. Matczyszyn**, Photonics West, Organics Photonics Materials and Devices VII (San Jose, California, USA, 22nd–27th January 2005).
12. *Towards the improvement of the efficiency of organic photovoltaic solar cells*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, Jean-Michel Nunzi, – Winter College on Optics and Photonics in Nanoscience and Nanotechnology (Abdus Salam International Center for Theoretical Physics, Trieste, Italy, 7th–18th February 2005).
13. *Molecular polar orientation - towards the improvement of the efficiency of the organic plastic solar cells*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, C. Sentein, L. Lutsen, A. Fraleoni-Morgera, L. Setti, the workshop in the frame of the MOLYCELL project (Molecular Orientation, Low band gap and new hYbrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS) (Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS) Physical Chemistry, Johannes Kepler University, Linz, Austria, 7th–8th April 2005).
14. *Molecular polar orientation for the improvement of the efficiency of the organic plastic solar cells*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, C. Sentein, L. Lutsen, A. Fraleoni-Morgera, L. Setti, the workshop in the frame of the MOLYCELL project (Molecular Orientation, Low band gap and new hYbrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS) (Izmir, Turkey, 20th–21st June 2005).
15. *Organic semiconducting polymer devices based on oriented polymer thin films*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, A. Fraleoni-Morgera, L. Setti, J.-M. Nunzi, 10th Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids and Polymers, ERPOS-10 (Cargèse, Corse, France, 10th–15th July 2005).
16. *Organic solar cells*, **INVITED TALK**, **A. Apostoluk**, Nano Material Fabrication Technologies Conference NANOTEC (Faculty of Sciences, Chiang Mai University, Thailand, 28th–29th July 2005).
17. *Nano-structured organic solar cells*, **INVITED TALK**, **A. Apostoluk**, Department of Physics, Faculty of Sciences and Technology, Thammasat University (Bangkok, Thailand, 18th August 2005).
18. *Optical and carrier transport properties of polymer blends as influenced by polar molecular chain orientation*, The 10th European Conference on Organised Films (ECOF10), **V. Kažukauskas**, V. Čyras, M. Pranaitis, A. Apostoluk, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond and C. Sentein, (Riga, Latvia, 20th–24th August 2006).

19. *Photoreflectance spectroscopy for the qualification of GaAsSb alloys introduced in ultrafast Heterojunction Bipolar Transistors on InP*, H. Chouaib, **C. Bru-Chevallier**, A. Apostoluk, W. Rudno-Rudzinski, J.-L. Pelouard, M. Lijadi, P. Bove, 3rd International Workshop on Modulation Spectroscopy of Semiconductor Structures (Wroclaw, Poland, 3rd-5th July 2008).
20. *Les revêtements plastiques dans le solaire organique - quel avenir? (Plastic coatings in the organic photovoltaics – which future ?)*, **A. Apostoluk**, in the frame of the seminar « Les Revêtements Techniques Innovants » (« Innovative technical coatings») (Yonnax, France, 18th March 2010).
21. *ZnO nanoaggregates as possible down convertors for silicon solar cells*, **A. Apostoluk**, D. Hapiuk, B. Canut, B. Masenelli, E. Tupin, D. Tainoff, P. Mélinon, Microtherm 2011 conference (Microtechnology and thermal problems in electronics) (Lodz, Poland, 28th June - 1st July 2011).
22. *Mobility spectrum analysis in AlGaIn/GaN heterostructures for HFET fabrication*, A. Szyszka, M. Wośko, **A. Apostoluk**, W. Macherzyński, R. Paszkiewicz, B. Masenelli, T. Schroeder, M. Tłaczała, 7th Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials (Wroclaw, Poland, 3rd - 4th November 2011).
23. *Spectroscopic determination of the flatband potential and carrier density of ZnO nanowire array with/without hydrogen plasma treatment*, M. Zhong, A. Apostoluk, E. Maeda, G. Bremond, J.-J. Delaunay, Photonics West 2012, Conference on Oxide-Based Materials and Devices III (San Francisco, CA, United States of America, 22nd-25th January 2012).
24. *Metal-oxynitride core-shell nanowire array on film structure for efficient solar water splitting*, **M. Zhong**, Y. Sato, M. Kurniawan, A. Apostoluk, E. Maeda, Y. Ikuhara and J.-J. Delaunay, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) (Yokohama, Japan, 23rd -28th September 2012).
25. *Nanoparticules de ZnO pour l'optique et le photovoltaïque*, **B. Masenelli**, D. Hapiuk, A. Apostoluk, P. Mélinon, in the frame of the workshop "Nanocristaux dans des diélectriques" (réunion plénière) of the Groupement de Recherche (GDR) NACRE - Nanocristaux dans des diélectriques pour l'électronique et pour l'optique (Toulouse, France, 8th - 10th October 2012).
26. *ZnO nanoparticles for light down-shifting in photovoltaic devices*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, B. Canut, A. Focsa, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, in the frame of the "Workshop on recent development on Photovoltaic : Nanoparticles and Plasmonic" of the Groupement de Recherche (GDR) NACRE - Nanocristaux dans des diélectriques pour l'électronique et pour l'optique (Cabourg, France, 3rd - 5th April 2013).
27. *Warstwy nanocząstek ZnO do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych (ZnO nanoparticle layers for applications in photovoltaic cells)*, **K. Znajdek**, M. Sibiński, A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, XI Polish National Scientific Conference ELTE'2013 (Electron Technology), XI Konferencja Naukowa ELTE'2013 (Ryn, Poland, 16th-20th April 2013).
28. *Improvement of silicon solar cell quantum efficiency by ZnO nanoparticles down shifting effect*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, Microtherm 2013 conference (Microtechnology and thermal problems in electronics), (Lodz, Poland, 25th-28th June 2013).

29. *Optical spectroscopy of intentionally introduced defects and p dopants in ZnO nanoparticles and nanowires*, **INVITED TALK**, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, E-MRS Fall Meeting 2013 (Warsaw, Poland 16th-20th September 2013).
30. *ZnO nanoparticles as down-shifting material*, **INVITED TALK**, **B. Masenelli**, A. Apostoluk, Y. Zhu, T. Cosnier, P. Gautier, S. Danièle, Korea Institute of Science and Technology - the Institute of Multidisciplinary Convergence of Matter (KIST-IMCM) Symposium (Seoul, Korea, 8th-10th May 2014).
31. *Core-shell nanowire array on a film for hydrogen generation by photocatalytic water splitting with sunlight*, M. Zhong, Y. Sato, A. Apostoluk, B. Masenelli, Y. Ikuhara, **J.-J. Delaunay**, IUMRS-ICEM 2014 (International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials) (Taipei, Taiwan, 10th-14th June 2014).
32. *Spectroscopic studies of intentionally introduced defects and p dopants in ZnO nanoparticles and nanowires for photovoltaic applications*, **INVITED TALK**, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, S. Danièle, J.-J. Delaunay, IUMRS-ICEM 2014 (International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials) (Taipei, Taiwan, 10th-14th June 2014).
33. *Intense visible emission from the controlled introduction of defects in ZnO nanoparticles*, **Y. Zhu**, A. Apostoluk, B. Masenelli, P. Gautier, A. Valette, S. Danièle, EMRS 2015 Spring Meeting, Symposium I - Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device applications – V (Lille, France, 11th-15th May 2015).
34. *Intense visible emission from ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation and hydrolysis methods*, **Y. Zhu**, A. Apostoluk, B. Masenelli, P. Gautier, A. Valette, S. Danièle, Nanotech France 2015 - International Conference & Exhibition, Session I: Nanomaterials Fabrication/ Synthesis (Paris, France, 15th-17th June 2015).
35. *Quantitative spectroscopic study of ZnO nanoparticles with intentionally introduced defects for photovoltaic applications*, **INVITED TALK**, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, A. Valette, P. Gautier, S. Danièle, MICROTHERM 2015 and SEMTHERM 2015 conference (Microtechnology and thermal problems in electronics and Smart engineering of new materials), (Lodz, Poland, 22nd-25th June 2015).
36. *Study of ZnO nanostructures with intentionally introduced defects for photovoltaics and optical gas sensing*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, T.-H. Nguyen, B. Masenelli, A. Valette, P. Gautier, S. Danièle, J.-J. Delaunay, E. Appert, V. Consonni, Swiss-Japan workshop 2015 - International workshop on nanoscale electron-photon interactions via energy dissipation and fluctuation (7th-9th September 2015, Les Diablerets, Switzerland).
37. *Hybrid ZnO mesospheres for white LED and photovoltaic markets*, A. Valette, P. Gautier, Y. Zhu, A. Apostoluk, B. Masenelli, **S. Danièle**, EMRS 2016 Spring Meeting, Symposium A - Hybrid materials: from the laboratory to the market, (Lille, France, 2nd-6th May 2016).
38. *Solution processing of hybrid ZnO quantum dots assembled in mesosphere for light emitting diode applications*, **INVITED TALK**, A. Valette, P. Gautier, Y. Zhu, A. Apostoluk, B. Masenelli, **S. Danièle**, EMRS 2016 Spring Meeting, Symposium AA - Solution processing and properties of functional oxide thin films and nanostructures II, (Lille, France, 2nd-6th May 2016).

39. *Hybrid ZnO nanocolloids for white LED and photovoltaic markets*, A. Valette, P. Gautier, Y. Zhu, A. Apostoluk, B. Masenelli, **S. Danièle**, EMRS 2016 Spring Meeting, Symposium J - Established and emerging nanocolloids: from synthesis & characterization to applications II, (Lille, France, 2nd-6th May 2016).
40. *ZnO nanoparticle layers as down-shifting converters for the thin-film photovoltaic structures*, K. Znajdek, M. Sibiński, Z. Lisik, A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, XV KKE 2016 - XV Krajowa Konferencja Elektroniki, XV Polish National Electronics Conference (Darlowko Wschodnie, Poland, 6th-10th June 2016).
41. *ZnO nanoparticles: from intense visible emission to Mid IR plasmon*, **INVITED TALK, B. Masenelli**, M. Hamza, Y. Zhu, A. Apostoluk, K. Masenelli-Varlot, S. Danièle, P. Mélinon, International Conference on Materials, Energy and Photonics, EMP16 (Troyes, France, 10th-13th July 2016).
42. *ZnO cluster assembled film with low defect concentration: towards ultra sensitive sensor*, **INVITED TALK, P. Mélinon**, B. Masenelli, A. Apostoluk, J.-J. Delaunay, S. Vignoli, D. Tainoff, D. Machon, NANO 2016 - XIII International Conference on Nanostructured Materials (Quebec, Canada, 7th -12th August 2016).
43. *The influence of the thickness of nanographitic coatings fabricated by electrophoretic deposition on ethanol electro-oxidation*, **A. Ahmadi Daryakenari**, D. Hosseini, A. Apostoluk, C. Muller, J.-J. Delaunay, IEEE Nano 2016, 16th International Conference on Nanotechnology, session Nano-Energy 2 (Sendai, Japan, 22nd-25th August 2016).
44. *Solution-processed zinc oxide nanostructures for solar energy and sensing applications*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, A. Valette, P. Gautier, N. Lebail, S. Danièle, V. Consonni, E. Appert, R. Parize, J.-J. Delaunay, K. Znajdek, M. Sibiński, EMRS 2016 Fall Meeting, Symposium M: Materials and devices for energy and environment applications (Warsaw, Poland, 19th-22nd September 2016).
45. *Zinc oxide nanocomposites for solar energy conversion and LED applications*, **INVITED TALK, A. Valette**, P. Gautier, L. Omar, T. Cornier, N. Lebail, Y. Zhu, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, S. Danièle, EMRS 2016 Fall Meeting, Symposium L: Materials and devices for energy and environment applications (Warsaw, Poland, 19th-22nd September 2016).
46. *Zinc oxide nanostructures with intentionally introduced defects as material for solar energy and sensing applications*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, A. Valette, P. Gautier, N. Lebail, S. Danièle, V. Consonni, E. Appert, R. Parize, J.-J. Delaunay, K. Znajdek, M. Sibiński, EMRS Fall Meeting 2016, symposium Z: Functional oxides - synthesis, structure, properties and applications, (Warsaw, Poland, 19th-22nd September 2016).
47. *ZnO nanoparticles: from intense visible emission to Mid IR plasmon*, **INVITED TALK, B. Masenelli**, M. Hamza Y. Zhu, A. Apostoluk, K. Masenelli-Varlot, S. Danièle, P. Mélinon, BIT's 6th annual world congress on Nano science and Technology (Singapore, Singapore, 26th-28th October 2016).
48. *ZnO and its doped structures for the applications in LEDs, solar cells and gas sensors*, **A. Apostoluk**, Y. Zhang, B. Masenelli, S. Danièle, N. Lebail, T. Cornier, SEMTHERM 2017 - Smart Engineering of New Materials and MICROTHERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Microelectronics (Lodz, Poland, 26th-30th June 2017).

49. *Energy converting layers for the efficiency improvement of thin-film flexible photovoltaic structures*, **K. Znajdek**, N. Szczecinska, M. Sibiński, G. Wiosna-Sałyga, A. Apostoluk, Z. Lisik, ICCE 2017 - 6th International Conference & Exhibition on Clean Energy (Toronto, Canada, 21st-23rd August 2017).
50. *Sol-gel processing of hybrid ZnO quantum dots mesospheres for LED applications*, **S. Danièle**, T. Cornier, L. Omar, B. Masenelli, A. Apostoluk, G. Chadeyron, A. Potdevin, The 19th International Sol-Gel Conference, SOL-GEL 2017 (Liege, Belgium, 3-8th September 2017).
51. *ZnO nanoparticles as luminophores for LEDs and solar cells*, **A. Apostoluk**, Y. Zhang, N. Lebail, C. Theron, T. Cornier, S. Danièle, B. Masenelli, Meeting of the French Group of Luminophores (Groupe français des luminophores), GFL 2017 (Lyon, France, 13th November 2017).
52. *Solution processing of hybrid ZnO nanophosphors assembled in mesosphere for LED applications*, **S. Danièle**, O. Lama, N. Lebail, T. Cornier, Y. Zhang, A. Apostoluk, B. Masenelli, G. Chadeyron, A. Potdevin, Meeting of the French Group of Luminophores (Groupe français des luminophores), GFL 2017 (Lyon, France, 13th November 2017).
53. *Zinc oxide nanoparticles with intentionally introduced defects for applications in white LEDs*, **A. Apostoluk**, Y. Zhang, N. Lebail, C. Theron, T. Cornier, S. Danièle, B. Masenelli, C'NANO Conference 2017 (Lyon, France, 5th-7th December 2017).
54. *ZnO nanoparticles as luminophores for LEDs and solar cells*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, Y. Zhu, Y. Zhang, N. Lebail, C. Theron, T. Cornier, S. Danièle, B. Masenelli, "Workshop on Couplages à l'échelle nano dans les matériaux pour la santé et l'énergie - applications pour les biocapteurs et le photovoltaïque" of the Groupement de Recherche (GDR) NACRE - Nanocristaux dans des diélectriques pour l'électronique et pour l'optique (Nailloux, France, 13th-15th December 2017).
55. *Solution processing of hybrid ZnO nanophosphors assembled in mesosphere for LED application*, **S. Danièle**, L. Omar, T. Cornier, B. Masenelli, A. Apostoluk, G. Chadeyron, A. Potdevin, ERMS Spring Meeting, , symposium P : Solution processing and properties of functional oxide thin films and nanostructures-III (Strasbourg, France, 18th-22nd June 2018).
56. *Doped ZnO nanoparticles for lightning applications*, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, Y. Zhang, S. Danièle, N. Le Bail, C. Theron, T. Cornier, 10th International Workshop on Zinc Oxide and Other Oxide Semiconductors, IwZnO 2018 (Warsaw, Poland, 11th-14th September 2018).
57. *Doped ZnO in Hybrid Nanostructure for White Lighting Applications*, **Y. Zhang**, A. Apostoluk, B. Masenelli, S. Daniele, N. Le Bail, C. Theron, T. Cornier., E-MRS 2019 Spring Meeting, Symposium P: Dielectric nanocomposites for energy, environment and health: from fundamental to devices (Nice, France, 27th-31st May 2019).
58. *ZnO nanoparticles and rare earth-doped oxides as phosphors for application in white light emitting diodes and other light emitters*, **A. Apostoluk**, Y. Zhang, A. Sosna-Glebska, T. Cornier, S. Daniele, K. Znajdek, N. Szczecinska, M. Sibinski, B. Masenelli, MICROTHERM 2019 conference - Microtechnology and Thermal Problems in Microelectronics (Lodz, Poland, 24th-26th June 2019).

59. *UV-enhanced silicon detectors with zinc oxide nanoparticles acting as wavelength shifters*, **A. Sosna-Glebska**, M. Sibinski, N. Szczecinska, A. Apostoluk, EMN Prague Meeting on Nanoparticles (EMN Meeting on Nanoparticles 2019) (Prague, Czech Republic, 10th-14th June 2019).
60. *Doped ZnO in hybrid nanostructure for Lighting and solar cell applications*, **Y. Zhang**, A. Apostoluk, B. Masenelli, S. Daniele, N. Le Bail, C. Theron, T. Cornier, Materials Oceania 2019 - International Conference on Materials Science and Engineering, (16th-18th September 2019, Melbourne, Australia).
61. *Metal oxide nanoparticles as phosphors for white light emitting diodes*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, Y. Zhang, A. Sosna-Glebska, S. Daniele, B. Masenelli, Advanced Functional Materials Symposium, 20th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2019), (22nd-26th September 2019, Perth, Australia).
62. *Modelling of photocurrent in planar organic solar cells*, **R. Peña**, J. A. Luceño Sánchez, A. M. Diez-Pascual, P. Garcia Diaz, A. Apostoluk, 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 47), (15th June – 21st August 2020, online conference).
63. *Metallic oxide defect luminescent emission for application in solar cells and WLEDs*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, C. Théron, T. Cornier, P. Neumann, B. Vilquin, S. Danièle, B. Masenelli, ICSEM-2021, 4th Online International Conference on Science & Engineering of Materials (19th – 22nd July 2021, online conference).
64. *Doping zinc oxide nano hybrids for application in white light emitting diodes*, **A. Apostoluk**, Y. Zhang, C. Theron, T. Cornier, B. Derkowska, M. Sypniewska, S. Danièle, B. Masenelli, META 2021 – the 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Warsaw, Poland (20th – 23rd July 2021).
65. *ZnO nanostructures for lightning, solar cells and gas sensors*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, M. Sypniewska, B. Derkowska-Zielinska, B. Masenelli, S. Daniele, RAFM-2022 – International Conference on Recent Advances in Functional Materials, Department of Physics, IQAC and Star College Scheme (GoI), ARSD College University of Delhi, India (14th – 16th March 2022, online conference).
66. *Influence of the conductive polymer matrix on the structural and optical properties of metalloquinolates and their derivatives*, **M. Sypniewska**, E. Gondek, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kedziera, A. Apostoluk, V. Smokal, R. Szczesny, B. Derkowska-Zielinska, NANO-2022 – Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine (25th – 27th August 2022, online conference).
67. *Thin layers of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum in a polymer matrix as materials for electroluminescent applications*, **M. Sypniewska**, E. Gondek, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kedziera, A. Apostoluk, V. Figà, B. Osmialowski, R. Szczesny, B. Derkowska-Zielinska, ICMS 2022 – International Conference on Molecular Spectroscopy, Szczawnica, Poland (11th – 14th September 2022).
68. *ZnO nanostructure- and ZnO-Alq₃ based thin layers for LED applications*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, D. Priano, M. Sypniewska, B. Derkowska-Zielinska, B. Masenelli, S. Danièle, IWNBP 2022 – 6th International Workshop on Nano and Bio-Photonics, Evian-les-Bains, France (25th – 30th September 2022).

69. *ZnO nanophosphors fabricated by sol-gel process for applications in WLEDs*, **INVITED TALK, A. Apostoluk**, M. Sypniewska, D. Priano, B. Derkowska-Zielinska, B. Masenelli, S. Danièle, 2nd Online International Conference on Energy & Environmental Materials, ICEEM 2023 (6th – 9th December 2023, online conference).

Posters:

1. *Phase conjugation in the Disperse Red 1 doped polystyrene*, **A. Apostoluk**, A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, Electrical and Related Properties of Organic Solids, ERPOS-8 (Szklarska Poreba, Poland, 26th–30th June 1999).
2. *The role of the polarization gratings in the process of optical phase conjugation on the example of the polystyrene doped with the photochromic dye (in Polish: Rola fotoindukowanych siatek polaryzacyjnych w procesie optycznej koniugacji fazowej na przykładzie polistyrenu domieszkowanego barwnikiem fotochromowym)*, **A. Apostoluk**, A. Miniewicz, 12th Polish National Conference on Molecular Crystals 2000 (XII Ogólnopolska konferencja Kryształy Molekularne 2000), Faculty of the Nuclear Physics and Technology of the AGH University of Science and Technology (Cracow, Poland, 20th–23rd September 2000).
3. *Polarization gratings in polymers containing DRI*, A. Apostoluk, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, P. Raimond, **F. Kazjar**, Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, ICFPAM (Pernambuco – Recife, Brasil, 4th–9th March 2001), Technical Digest p. 252 (abstract).
4. *Polarization gratings in photochromic media*, **A. Apostoluk**, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, P. Raimond, F. Kazjar, Photonics West 2001 (San Jose, California, USA, 20th–26th January 2001).
5. *Real-Time Monitoring of the All-Optical Poling in Polymers*, **A. Apostoluk**, Photonics West 2002 (San Jose, California, USA, 19th–25th January 2002).
6. *Real-time control of the all-optical poling process in polymer thin films*, **A. Apostoluk**, B. Sahraoui, V. Boucher, C. Fiorini, J.–M. Nunzi, NATO Advanced Research Workshop Organic Nanophotonics 2002 (Aix en Provence, France, 24th–29th August 2002).
7. *The gratings recorded in a polymer matrix by bicolour interferences (Les réseaux inscrits en milieu polymère par les interférences bicolores)*, **A. Apostoluk**, J.–M. Nunzi, Annual meeting of the research group “Materials and Nonlinear Optics” (Aber Vrac’h, Bretagne, France, 2nd–4th October 2002).
8. *All-optical poling of organic materials and its application in various polymer systems (in French: La polarisation tout optique des matériaux organiques et applications dans différents systèmes polymères)*, **A. Apostoluk**, J.–M. Nunzi, Colloq 8 – Horizons d’optique, (Toulouse, France, 3th–5th September 2003).
9. *All Optical Poling and Studies of Nonlinear Optical Properties of DMABI Molecules in Polymer Matrix*, **A. Vembris**, M. Rutkis, A. Tokmakov, I. Muzikante, A. Apostoluk, J.–M. Nunzi, 4th International Conference on Advanced Optical Materials and Devices (AOMD-4) (Tartu, Estonia, 6th–9th July 2004).

10. *Improvement of the efficiency of organic semiconducting polymer devices induced by molecular polar orientation*, A. Apostoluk, L. Rocha, C. Fiorini–Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, A. Fraleoni–Morgera, L. Setti, J.–M. Nunzi, **F. Kajzar**, International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics (Matsushima–Tohoku, Japan, 7th–11th March 2005).
11. *Polar orientation induction of the improvement of organic semiconducting single layer polymer devices efficiency*, A. Apostoluk, L. Rocha, C. Fiorini–Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, A. Fraleoni–Morgera, L. Setti, J.–M. Nunzi, **F. Kajzar**, 8th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials - ICFPAM 2005 (Cancun, Quintana Roo, Mexico, 22nd–28th April 2005).
12. *Polar orientation induction of the improvement of organic semiconducting single layer polymer devices efficiency*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, C. Sentein, L. Lutsen, A. Fraleoni–Morgera, L. Setti, the Workshop in the frame of the MOLYCELL project (Molecular Orientation, Low band gap and new hYbrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS) (Izmir, Turkey, 20th–21st June 2005).
13. *Effect of molecular chain orientation on carrier transport and optical properties of polymer blends*, **V. Kažukauskas**, V. Čyras, M. Pranaitis, A. Apostoluk, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond, C. Sentein, European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells ECHOS'06 (Paris, France, 28th–30th June 2006).
14. *Evidence of the improvement of photovoltaic efficiency by polar molecule orientation in a new semiconducting polymer*, **C. Sentein**, L. Rocha, P. Raimond, A. Apostoluk, I. Duyssens, I. Van Severen, L. Lutsen, T. Cleij, D. Vanderzande, V. Kažukauskas, V. Čyras, M. Pranaitis, European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells ECHOS'06 (Paris, France, 28th–30th June 2006).
15. *The SNOM imaging of the luminescence of the nanoparticles and quantum dots (in French: Visualisation par SNOM de luminescence des nanoparticules et des boîtes quantiques)*, **A. Apostoluk**, N. Elkork, C. Jamois, P. Moretti, C. Bru-Chevallier, T. Benyattou, B. Jacquier, Forum des microscopies à sonde locale (Symposium on the high-resolution microscopy) (Forêt de l'Orient, France, 26th–29th March 2007).
16. *Surface Fermi level in GaAsSb alloys grown by MBE on InP substrates*, H. Chouaib, W. Rudno-Rudzinski, **A. Apostoluk**, C. Bru-Chevallier, M. Lijadi, P. Bove, 20th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials IPRM'08 (Versailles, France, 25th–29th May 2008).
17. *Spectroscopic studies for the characterisation of the heterojunction bipolar transistors (in French: Etudes spectroscopiques pour la caractérisation de transistors bipolaires à hétérojonction)*, **A. Apostoluk**, C. Bru-Chevallier, H. Chouaib, M. Lijadi, P. Bove, 12th meeting of the Nano-, Micro- and Optoelectronics, (12^{ièmes} Journées Nano-, Micro- et Optoélectronique, JNMO) (Ile d'Oléron, France, 3rd–6th June 2008).
18. *Optical spectroscopy of the GaAsSb/InP heterostructures for the application in high speed transistors (Mo-P-136)*, **A. Apostoluk**, H. Chouaib, E. Drahi, C. Bru-Chevallier, M. Lijadi, P. Bove, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter ICL'08 (Lyon, France, 7th–11th July 2008).

19. *Efficient ultraviolet light frequency down-conversion by thin films of ZnO nanoparticles*, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, E. Tupin, B. Canut, D. Tainoff, D. Hapiuk, P. Mélinon, 4^{ème} colloque du Laboratoire International Associé (4th seminar of the International Associated Laboratory): Nanotechnologies & Nanosystèmes (Allevard-les-Bains, France, 10th-13th July 2011).
20. *ZnO nanoparticles applied as down-shifters in solar cells*, **Y. Zhu**, A. Apostoluk, B. Masenelli, D. Hapiuk, B. Canut, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, Z. Lisik, in the frame of the 3^{ème} colloque national ZnO, de la synthèse aux dispositifs (Paris, France, 5th – 6th June 2012).
21. *ZnO nanoparticles for solar cell applications*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, D. Hapiuk, B. Canut, A. Focsa, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, Z. Lisik, The European workshop on Transparent Conductive Materials (TCMs) (Grenoble, France, 14th – 15th June 2012).
22. *Optical and electrical properties of ZnO nanoparticles fabricated by advanced physical methods for down-shifting applications*, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, D. Hapiuk, B. Canut, Y. Zhu, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, Z. Lisik, IwZnO 2012 - The 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (Nice, France, 11th-14th September 2012).
23. *Metal-oxide core-shell nanowire array on a film structure for efficient and stable photoelectrochemical water splitting*, M. Zhong, M. Kurniawan, **A. Apostoluk**, A. Sibai, G. Bremond, E. Maeda, J.-J. Delaunay, IwZnO 2012 - The 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (Nice, France, 11th – 14th September 2012).
24. *ZnO nanoparticles for light down-shifting in photovoltaic devices*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, B. Canut, A. Focsa, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, Z. Lisik, in the frame of the workshop "Nanocristaux dans des diélectriques" (réunion plénière) of the Groupement de Recherche (GDR) NACRE - Nanocristaux dans des diélectriques pour l'électronique et pour l'optique, (Toulouse, France, 8th – 10th October 2012).
25. *ZnO nanoparticles applied as down-shifters for solar cells*, **Y. Zhu**, A. Apostoluk, B. Masenelli, S. Danièle, P. Mélinon, in the frame of the workshop "Fédésol junior" (PhD student meeting) of La Fédération Nationale de Recherche sur l'Énergie Solaire (National French Federation of the Research on Solar Energy) (Nantes, France, 20th – 21st November 2012).
26. *Zinc oxide nanoparticles as a luminescent layer for silicon solar cell efficiency improvement*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, B. Canut, J.-J. Delaunay, K. Znajdek, M. Sibiński, 7th Japanese-French Frontiers of Science Symposium, JFFoS 2013 (Otsu, Japan, 25th-27th January 2013).
27. *Photoluminescence properties of ZnO nanostructures grown by chemical processes*, **S. Guillemin**, V. Consonni, A. Apostoluk, B. Masenelli, G. Bremond, E-MRS 2013 Spring Meeting (Strasbourg, France, 27th – 31st May 2013).

28. *Improvement of solar cell efficiency using a luminescent top layer of ZnO nanoparticles*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, B. Canut, J.-J. Delaunay, K. Znajdek, M. Sibiński, 8th Japanese-French Frontiers of Science Symposium, JFFoS 2014 (Metz, France, 23rd – 26th January 2014).
29. *Catalytic behavior of ultrafine Pt on the gas sensor of ZnO nanoparticles*, **A. A. Daryakenari**, A. Apostoluk, J.-J. Delaunay, 46th International Conference on Solid State Devices and Materials, SSDM 2014 (Tsukuba, Japan, 8th – 11th September 2014); <http://www.ssdm.jp/2014/>
30. *High visible luminescence of hybrid ZnO quantum dots assembled in mesosphere for photovoltaic applications*, **A. Valette**, P. Gautier, Y. Zhu, A. Apostoluk, B. Masenelli, S. Danièle, EMRS 2015 Spring Meeting (Lille, France 11th-15th May 2015).
31. *Nanofils et capteurs optiques de gaz*, **T.-H. Nguyen**, A. Apostoluk, B. Masenelli, P. Rojo Romeo, B. Vilquin, J.-M. Chovelon, C. Ferronato, L. Fine, F. Gaillard, NanoNano, Workshop Lyonnais sur les Nanosciences et les Nanotechnologies (Lyon, France, 15th – 16th June 2015).
32. *Intense visible emission from the controlled defects in ZnO nanoparticles for energy down-shifting applications in solar cells*, A. Apostoluk, Y. Zhu, A. Valette, P. Gautier, K. Znajdek, M. Sibiński, J.-J. Delaunay, B. Masenelli, **S. Danièle**, E-MRS 2015 Fall Meeting, Fall Meeting of the European Materials Research Society, Symposium L - Towards Oxide-Based Electronics: growth and applications of oxide thin films and heterostructures (Warsaw, Poland, 15th – 18th September 2015).
33. *Metal oxides nanowires for optical gas sensing*, T.-H. Nguyen, V. Consonni, E. Appert, R. Parize, F. Gaillard, B. Masenelli, **B. Vilquin**, A. Apostoluk, JNTE 2015, Journées Nationales sur les Technologies Emergentes en Micronanofabrication 2015, Symposium Synthesis, integration and assembly of new materials (Ecully, France, 18th – 20th November 2015).
34. *Intense visible emission from the controlled defects in ZnO nanoparticles for energy down-shifting applications in solar cells*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, A. Valette, P. Gautier, K. Znajdek, M. Sibiński, J.-J. Delaunay, B. Masenelli, S. Danièle, Colloque National 2016 of GDR CNRS 3660 Oxydes fonctionnels: du matériau au dispositif OXYFUN (Autrans, France, 20th – 23rd March 2016).
35. *Structural and optical properties of In-doped ZnO films synthesized by spin-coating technique*, **P. Sedzicki**, R. Szczesny, L. Skowronski, A. Apostoluk, A. Bouaine, S. Abed, B. Derkowska-Zielinska, 8th International Workshop on Surface Physics (Trzebnica, Poland, 26th–30th June 2017); <http://www.iwsp2017.ifd.uni.wroc.pl/>
36. *Doped ZnO nanoparticles for WLED application*, **Y. Zhang**, A. Apostoluk, B. Masenelli, S. Danièle, N. Le Bail, C. Theron, T. Cornier, C’NANO 2018, Toulon, France, 11th-13th December 2018).
37. *UV-visible silicon detectors with zinc oxide nanoparticles acting as wavelength shifters*, **A. Sosna-Glebska**, M. Sibinski, N. Szczecinska, A. Apostoluk, NANO M&D International

conference Fabrication, Properties, and Applications of Nano-Materials and Nano-Devices (Paestum, Italy, 4th-8th June 2019).

38. *Optical properties of styrylquinoline containing copolymers with different substituents*, **M. Sypniewska**, V. Smokal, A. Apostoluk, R. Szczesny, B. Derkowska-Zielinska, OPTO 2022 (Warsaw, Poland, 18th -21st July 2022).

Publications:

Conference papers (proceedings):

- 1.** *Novel real-time monitoring technique of the all-optical poling process*, **A. Apostoluk**, D. Chapron, B. Sahraoui, G. Gadret, C. Fiorini, P. Raimond, J.-M. Nunzi, published in *Nonlinear Materials: Growth, Characterization, Devices and Applications*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 4628, D. D. Lowenthal and Y. Y. Kalisky (eds.), pp. 39–45, 21st January 2002; DOI: 10.1117/12.460814
- 2.** *Real-Time Monitoring of the All-Optical Poling in Polymers*, **A. Apostoluk**, B. Sahraoui, G. Gadret, C. Fiorini, P. Raimond, K.-S. Lee, C. Andraud, G. Lemerrier, M. Alexandre, J.-C. Mulatier, J.-M. Nunzi, published in *Organic Photonic Materials and Devices IV*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 4642, B. Kippelen, D. D. Bradley (eds.), pp. 162–169, 21st January 2002; DOI: 10.1117/12.470453
- 3.** *A half-period surface relief grating formed by bicolor interferences in thin azopolymer films*, **A. Apostoluk**, C. Fiorini-Debuisschert and J.-M. Nunzi, in *Organic Photonic Materials and Devices V*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 4991, J. G. Grote, T. Kaino (eds.), pp. 25–33, 25th–31st January 2003; DOI: 10.1117/12.475425
- 4.** *Nonlinear optical refractive index and absorption of coordination compounds*, A. Migalska-Zalas, I. Fuks-Janczarek, **A. Apostoluk** and B. Sahraoui, C. Martineau, G. Lemerrier, C. Andraud, I. V. Kityk and J. Berdowski, in *Nonlinear Optical Transmission and Multiphoton Processes in Organics*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 5211, A. T. Yeates, K. B. Belfield, F. Kajzar, C. M. Lawson (eds.), pp.13–20, 3rd–8th August 2003; DOI: 10.1117/12.508636
- 5.** *All-optical induction of enantiomer resolution in a racemic mixture*, G. Lemerrier, M. Alexandre, C. Andraud, L. Guerin, D. Chapron, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, in *Linear And Nonlinear Optics of Organic Materials III*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 5212, M. G. Kuzyk, M. Eich, R. A. Norwood (eds.), pp. 157–162, 10th November 2003; DOI: 10.1117/12.507994
- 6.** *All-optical poling of DMABI molecules in a polymer matrix*, A. Vembris, **A. Apostoluk**, M. Rutkis, A. Tokmakov, I. Muzikante, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, in *Optical Materials and Applications*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 5946, A. Rosental (ed.), 12th June 2006; DOI: 10.1117/12.639195
- 7.** *Spectral and AFM studies of the nanolayers of the supramolecular polymer - azodye systems (Nanowarstwy supramolekularnych układów polimer-barwnik azowy : Badania spektralne i obrazowanie mikroskopią sił atomowych)*, D. Wrobel, J. Lukasiewicz, **A. Apostoluk**, P. Siejak, H. Gojzewski, A. Kaszkowiak, A. Richter, 15th Polish National Conference on

Molecular Crystals 2006, pp. 167-168 (Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2006) (Łódź-Smardzewice, Poland, 19th-23rd September 2006).

8. *Influence of molecular chain orientation on optical and carrier transport properties of polymer blends*, V. Kažukauskas, V. Cyras, M. Pranaitis, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond, C. Sentein, in *Advanced Optical Materials, Technologies, and Devices*, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering, vol. 6596 *Advanced Optical Materials, Technologies, and Devices*, S. Ašmontas, J. Gradauskas (eds.), 25th January 2007; DOI: 10.1117/12.726355
9. *Spectroscopic determination of the flatband potential and carrier density of ZnO nanowire array with/without hydrogen plasma treatment*, M. Zhong, **A. Apostoluk**, E. Maeda, G. Bremond, J.-J. Delaunay, in *Oxide-Based Materials and Devices III* Book Series: Proceedings of SPIE, Volume: 8263, F. H. Teherani, D. C. Look, D. J. Rogers (eds.) Article Number: 82631A, published: 2012, Conference: SPIE OPTO, Conference on Oxide-Based Materials and Devices III (San Francisco, CA, USA, 22nd-25th January 2012); DOI: 10.1117/12.907500
10. *Warstwy nanocząstek ZnO do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych (ZnO nanoparticle layers for applications in photovoltaic cells)*, K. Znajdek, M. Sibiński, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, XI Polish National Scientific Conference ELTE'2013 (Electron Technology), XI Konferencja Naukowa ELTE'2013 (Ryn, Poland, 16th-20th April 2013).
11. *ZnO nanoparticle layers as down-shifting converters for the thin-film photovoltaic structures*, K. Znajdek, M. Sibiński, Z. Lisik, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, XV KKE 2016 - XV Krajowa Konferencja Elektroniki, XV Polish National Electronics Conference (Darlowko Wschodnie, Poland, 6th-10th June 2016).

Reviewed conference papers:

1. *Polarization gratings in Disperse Red 1 doped polystyrene*, A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, **A. Apostoluk**, F. Kajzar, published in the Proceedings of NATO Advanced Research Workshop: Multiphoton And Light Driven Multielectron Processes In Organics: Materials, Phenomena And Applications (Menton, France, 26th-31st August 1999), F. Kajzar and M. V. Agranovich (eds.), NATO ASI Series, ARW. Vol. 3/79, pp. 299-309, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 2000; DOI: 10.1007/978-94-011-4056-0_22
2. *Structural and dynamic studies of the polar orientation induced by Corona poling and all-optical poling in crosslinkable polymer thin films*, **A. Apostoluk**, V. Boucher, R. Seveno, C. Fiorini, B. Sahraoui, J.-M. Nunzi, in *Organic Nanophotonics, II. Mathematics, Physics and Chemistry* – vol. 100, F. Charra, F. Kajzar, V. Agranovich (eds.), NATO Science Series, pp. 355-366, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 2003.

Reviewed papers :

1. *Quasi phase matched $\chi(2)$ gratings printed by all-optical poling in polymer films*, **A. Apostoluk**, D. Chapron, C. Fiorini-Debuisschert, G. Gadret, J.-M. Nunzi, P. Raimond, B. Sahraoui, *Optics Letters* 27, No. 22, pp. 2028–2030, 2002 ; DOI : [10.1364/OL.27.002028](https://doi.org/10.1364/OL.27.002028)
2. *Photo-induction of surface relief gratings during all-optical poling of polymer films*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, C. Fiorini-Debuisschert, *Optics Letters* 29, No. 1, pp. 98–100, 2004; DOI: [10.1364/OL.29.000098](https://doi.org/10.1364/OL.29.000098)
3. *Semiconducting dye-functionalized poled polymers for photovoltaic applications*, **A. Apostoluk**, L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Sentein, P. Raimond, L. Setti, A. Fraleoni-Morgera, J.-M. Nunzi, *Materials Science* 22, No. 4, pp. 397–406, 2004.
4. *Permanent light-induced polar orientation via all-optical poling and photothermal cross-linking in a polymer thin film*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, V. Boucher, A. Essahlaoui, R. Seveno, H. W. Gundel, C. Monnereau, E. Blart, F. Odobel, *Optics Communications* 260 (2), pp. 708–711, 2006; DOI: [10.1016/j.optcom.2005.11.026](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2005.11.026)
5. *Bistable molecular orientation of a fluorene derivative with an intramolecular charge transfer in a poly(methyl methacrylate) host*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, I. F. Perepichka, *Chemical Physics Letters* 421 (4-6), pp. 478-482, 2006; DOI: [10.1016/j.cplett.2006.02.005](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.005)
6. *Second-order nonlinear optical properties and polar order relaxation dynamics in a cyano-chromophore grafted polyurethane polymer*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, K.-S. Lee, *Optics Communications* 263 (2), pp. 337-341, 2006; DOI: [10.1016/j.optcom.2006.02.003](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.02.003)
7. *Induction of noncentrosymmetry in a chiral centrosymmetric molecule doped polymer thin film by dual-frequency coherent excitation*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, G. Lemerrier, J.-C. Mulatier, C. Andraud, *Optical Materials* 29 (12) pp. 1685-1688, 2007; DOI: [10.1016/j.optmat.2006.06.023](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.06.023)
8. *All-optical poling properties of new nonlinear fluorene derivatives*, **A. Apostoluk**, J.-M. Nunzi, I. F. Perepichka, Z. V. Stepanenko, I. M. Serebryakov, *Chemical Physics* 331 (2-3), pp. 339-345, 2007; DOI: [10.1016/j.chemphys.2006.11.009](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.11.009)
9. *Influence of polar molecular chain orientation on optical and carrier transport properties of polymer blends*, V. Kažukauskas, V. Čyras, M. Pranaitis, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond and C. Sentein, *Organic Electronics* 8 (1), pp. 21-28, 2007; DOI: [10.1016/j.orgel.2006.10.004](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2006.10.004)
10. *Evidence of the improvement of photovoltaic efficiency by polar molecule orientation in a new semiconducting polymer*, C. Sentein, L. Rocha, **A. Apostoluk**, P. Raimond, I. Duysens, I. Van Severen, T. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, V. Kazukauskas, M. Pranaitis and V. Cyras, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (19), pp. 1816-1824, 2007; DOI: [10.1016/j.solmat.2007.06.012](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.06.012)

11. *Effect of the molecular chain orientation on carrier transport and optical properties of polymer blends*, V. Kazukauskas, V. Cyras, M. Pranaitis, **A. Apostoluk**, L. Rocha, L. Sicot, P. Raimond and C. Sentein, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 37 (03), pp. 253-256, 2007; DOI: [10.1051/epjap:2007032](https://doi.org/10.1051/epjap:2007032)
12. *Surface Fermi level in GaAsSb structures grown by molecular beam epitaxy on InP substrates*, H. Chouaib, C. Bru-Chevallier, **A. Apostoluk**, W. Rudno-Rudzinski, M. Lijadi, P. Bove, *Applied Physics Letters* 93, pp. 041913, 2008; DOI: [10.1063/1.2959829](https://doi.org/10.1063/1.2959829)
13. *Growth of thin polymer films containing side-chain azo-dye analyzed by atomic force microscopy*, H. Gojzewski, A. Richter, D. Wrobel, **A. Apostoluk**, P. Siejak and P. Raimond, *Surf. Science* 603 (1), pp. 237-246, 2009; DOI: [10.1016/j.susc.2008.11.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.009)
14. *Photoreflectance spectroscopy for the qualification of GaAsSb alloys introduced in ultrafast heterojunction bipolar transistors on InP*, H. Chouaib, C. Bru-Chevallier, **A. Apostoluk**, W. Rudno-Rudzinski, J.-L. Pelouard, M. Lijadi, P. Bove, *Physica Status Solidi (a): Applications and Materials Science* 206, pp. 786-787, 2009. DOI: 10.1002/pssa.200881402
15. *Efficient ultraviolet light frequency down-shifting by a film of ZnO nanoparticles*, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, E. Tupin, B. Canut, D. Hapiuk, P. Mélinon, J.-J. Delaunay, *International Journal of Nanoscience* 11, 1240022 (5 pp), 2012; DOI: [10.1142/S0219581X12400224](https://doi.org/10.1142/S0219581X12400224)
16. *ZnO dense nanowire array on a film structure in a single crystal domain texture for optical and photoelectrochemical applications*, M. Zhong, Y. Sato, M. Kurniawan, **A. Apostoluk**, B. Masenelli, E. Maeda, Y. Ikuhara and J.-J. Delaunay, *Nanotechnology* 23 (49), 495602 (10 pp), 2012; DOI: [10.1088/0957-4484/23/49/495602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/49/495602)
17. *ZnO nanoparticles as a luminescent down-shifting layer for photosensitive devices*, Y. Zhu, **A. Apostoluk**, S. Liu, S. Danièle, B. Masenelli, *Journal of Semiconductors* 34 (5), 053005 (6 pp), 2013 ; DOI: 10.1088/1674-4926/34/5/053005
18. *Investigation of luminescent properties of ZnO nanoparticles for their use as a down-shifting layer on solar cells*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Canut, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, K. Znajdek and M. Sibiński, *Phys. Status Solidi C* 10 (10), pp. 1301–1307, 2013; DOI: 10.1002/pssc.201200950
19. *Effect of Pt decoration on the gas response of ZnO nano-particles*, A. Ahmadi Daryakenari, **A. Apostoluk**, J.-J. Delaunay, *Phys. Status Solidi C* 10 (10), pp. 1297–1300, 2013; DOI: 10.1002/pssc.201200937
20. *Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the down-shifting effect*, **A. Apostoluk**, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska, *Microelectronic Engineering* 127, pp. 51-56, 2014; DOI: 10.1016/j.mee.2014.04.025
21. *Pulse electropolymerization synthesis of PPy(DBS) nanoparticle layers*, A. Ahmadi Daryakenari, **A. Apostoluk**, D. Aradilla, S. Sadki, J.-J. Delaunay, *Journal of Solid State Electrochemistry* 19 (3), pp. 655-661, 2015; DOI: 10.1007/s10008-014-2647-0

22. *Ethanol electro-oxidation on nanoworm-shaped Pd particles supported by nanographitic layers fabricated by electrophoretic deposition*, A. Ahmadi Daryakenari, D. Hosseini, T. Saito, A. Apostoluk, C. R. Müller and J.-J. Delaunay, RSC Advances 5, pp. 52578-52587, 2015; DOI: [10.1039/C5RA06218G](https://doi.org/10.1039/C5RA06218G)
23. *Room temperature optical response of zinc oxide nanowires synthesized by chemical bath deposition to toluene vapors*, A. Apostoluk, R. Parize, B. Vilquin, T.-H. Nguyen, V. Consonni, E. Appert, F. Gaillard and B. Masenelli, Phys. Status Solidi A 213 (5), pp. 1115–1119, 2016; DOI: [10.1002/pssa.201532748](https://doi.org/10.1002/pssa.201532748)
24. *Intense visible emission from ZnO/PAAX (X = H or Na) nanocomposite synthesized via a simple and scalable sol-gel method*, Y. Zhu, A. Apostoluk, P. Gautier, A. Valette, T. Cornier, J. Bluet, K. Masenelli-Varlot, S. Danièle, B. Masenelli, Scientific Reports 6, pp. 23557 (1-11), 2016; DOI: [10.1038/srep23557](https://doi.org/10.1038/srep23557)
25. *Single-step electrophoretic deposition of non-noble metal catalyst layer with low onset voltage for ethanol electro-oxidation*, A. Ahmadi Daryakenari, D. Hosseini, Y.-L. Ho, T. Saito, A. Apostoluk, C. R. Müller and J.-J. Delaunay, ACS Applied Materials & Interfaces 8 (25), pp. 15975–15984, 2016; DOI: [10.1021/acsami.5b12509](https://doi.org/10.1021/acsami.5b12509)
26. *Formation of NiO nanoparticle-attached nanographitic flake layers deposited by pulsed electrophoretic deposition for ethanol electro-oxidation*, A. Ahmadi Daryakenari, D. Hosseini, M. H. Mirfasih, A. Apostoluk, C. R. Müller, J.-J. Delaunay, Journal of Alloys and Compounds 698, pp. 571–576, 2017; DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.12.136](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.136)
27. *Zinc oxide nanoparticles for improvement of thin film photovoltaic structures' efficiency through down shifting conversion*, K. Znajdek, M. Sibiński, Z. Lisik, A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, P. Sędzicki, Opto-electronics Review 25 (2), pp. 99-102, 2017. DOI: [10.1016/j.opelre.2017.05.005](https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.05.005)
28. *Energy converting layers for thin-film flexible photovoltaic structures*, K. Znajdek, N. Szczecińska, M. Sibiński, P. Czarnecki, G. Wiosna-Sałyga, A. Apostoluk, F. Mandorlo, S. Rogowski, Z. Lisik, Open Phys. 16 (1), pp. 820–825, 2018. DOI: [10.1515/phys-2018-0102](https://doi.org/10.1515/phys-2018-0102)
29. *Doping of ZnO inorganic-organic nanohybrids with metal elements*, Y. Zhang, A. Apostoluk, C. Theron, T. Cornier, B. Canut, S. Danièle, B. Masenelli, Scientific Reports 9, 11959, 2019. DOI: [10.1038/s41598-019-48497-3](https://doi.org/10.1038/s41598-019-48497-3)
30. *UV-Visible silicon detectors with zinc oxide nanoparticles acting as wavelength shifters*, A. Sosna-Glebska, M. Sibiński, N. Szczecińska, A. Apostoluk, Materials Today: Proceedings 2019. DOI: [10.1016/j.matpr.2019.08.157](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.157)
31. *Input of IBA for the study of plasmonic properties of doped ZnO nanocrystals*, B. Canut, B. Masenelli, Y. Zhang, A. Apostoluk, C. Bernard, S. Daniele, D. Müller, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 479, pp. 74-79, 2020. DOI: [10.1016/j.nimb.2020.06.021](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.06.021)

32. *Visible luminescence improvement of ZnO/PAA nano-hybrids by silica coating*, Y. Zhang, T. Gard, C. Theron, A. Apostoluk, K. Masenelli-Varlot, B. Canut, S. Daniele, B. Masenelli, *Applied Surface Science* 540 (1), pp. 148343-148347, 2021. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148343
33. *Highly efficient electrocatalysts fabricated via electrophoretic deposition for alcohol oxidation, oxygen reduction, hydrogen evolution, and oxygen evolution reactions*, A. Ahmadi Daryakenari, B. Mosallanejad, E. Zare, M. Ahmadi Daryakenari, A. Montazeri, A. Apostoluk, and J.-J. Delaunay, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (10), pp. 7263-7283, 2021. DOI:[10.1016/j.ijhydene.2020.11.261](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.261)
34. *First principles study on the lattice thermal conductivity of α -phase Ga_2O_3* , G. Yang, P. Rojo Romeo, A. Apostoluk, B. Vilquin, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 40 (5), pp. 052801, 2022. DOI: 10.1116/6.0001870
35. *Spectroscopic studies of styrylquinoline copolymers with different substituents*, M. Sypniewska, A. Kaczmarek-Kedziera, A. Apostoluk, V. Smokal, A. Krupka, R. Szczesny and B. Derkowska-Zielinska, *Polymers* 14 (19), pp. 4040, 2022; DOI: 10.3390/polym14194040
36. *Optical and morphological properties of ZnO and Alq₃ incorporated polymeric thin layers fabricated by the dip-coating method*, M. Sypniewska, R. Szczesny, L. Skowronski, P. Kamedulski, E. Gondek, A. Apostoluk, B. Derkowska-Zielinska, *Applied Nanoscience*, 13 (7), 4903-4912, 2023. DOI: 10.1007/s13204-022-02647-8
37. *Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium in a polymer matrix as an active layer for green OLED applications*, M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kedziera, I. E. Brumboiu, V. Figà, A. Apostoluk, P. Song, J. Liu, R. Szczesny, E. Gondek, B. Derkowska-Zielinska, *Opto-Electronics Review* 31 (2), e146105, 2023. DOI: 10.24425/opelre.2023.146105
38. *Improved visible emission from ZnO nanoparticles synthesized via the co-precipitation method*, A. Apostoluk, Y. Zhu, P. Gautier, A. Valette, J.-M. Bluet, T. Cornier, B. Masenelli, S. Daniele, *Materials* 16 (15), 5400 (20 pp), 2023. DOI: [10.3390/ma16155400](https://doi.org/10.3390/ma16155400)
39. *Organic LEDs Based on Bis(8-hydroxyquinoline) Zinc Derivatives with a Styryl Group*, M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, E. Gondek, A. Apostoluk, P. Kamedulski, V. Smokal, P. Song, J. Liu, R. Szczesny, B. Derkowska-Zielinska, *Molecules* 28 (21), 7435 (12 pp), 2023. DOI: [10.3390/molecules28217435](https://doi.org/10.3390/molecules28217435)

Book chapters:

1. *All optical poling in polymers and applications*, A. Apostoluk, C. Fiorini and J.-M. Nunzi, published in *Photoreactive organic thin films*, Z. Sekkat (eds.), Department of Applied Physics (Osaka University) and W. Knoll (eds.), Max-Planck Institute for Polymer Research (Mainz), Elsevier Science/Academic Press, pp. 331–363, 2002.
2. *Nanowires on a Film for Photoelectrochemical Water Splitting*, M. Zhong, M. Kurniawan, A. Apostoluk, B. Vilquin and J.-J. Delaunay, in “*Nanowires - Recent Advances*”,

INTECH, 2012, Xihong Peng (Ed.), ISBN 980-953-307-525-4, DOI: 10.5772/52593.
Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanowires-recent-advances/nanowires-on-a-film-for-photoelectrochemical-water-splitting>

Patents:

- Polish patent "Konwerter Down długości fali światła przeznaczony do zwiększania sprawności ogniw słonecznych" (in English "Down light wavelength converter designed to increase the efficiency of solar cells"), P. 419389, Authors: M. Sibiński, A. Apostoluk, K. Znajdek, Z. Lisik, 30/06/2020.