



« Séminaire National sur le Laser
Solaire et Matériaux »

EL OUED (5 - 6) Février 2018



Sommaire

Thème I

Caractérisation des Matériaux par DRX

Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano-Al_2O_3 Particles Incorporation	8
STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF A SYNTHESIZED MULLITE.....	23
INVESTIGATION OF THE ELECTRODEPOSITED ZnS NANOSTRUCTURES BY CHRONOAMPEROMETRY PROCESS: EFFECT OF THE ZINC SULFATE CONCENTRATION.....	31
O-AMINUMBENZOYLHYDRAZIDUM DI CHLORIDE	41
Crystal structure of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ determined by X-ray diffraction and compared to molecular conformation calculated from quantum chemistry (DFT)	56
STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BULK $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ SEMICONDUCTOR COMPOUND.....	80
ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF ZNO NANOSTRUCTURE THIN LAYERS	88
ETUD STRUCTURALE DE L'ALLIAGE $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ NANOSTRUCTURE OBTENU PAR UNE METHODE HORS EQUILIBRE	98
DOPAGE ELECTROCHIMIQUE D'OXYDE DE ZINC PAR L'ERBIUM POUR L'APPLICATIONS AUX PHOTOVOLTAÏQUE	106

Spectroscopie des céramiques pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques.....	112
CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$	120
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NEW HYBRID MATERIAL BASED ON POLYPYRROLE-TETRATHIAFULVALENE AND ZINC OXIDE	127
EFFET DU TEMPS DE BROYAGE SUR LA FORMATION DE NANOSTRUCTURES Fe Cr Si	139

Thème II

Fondements et Modélisation Théorique des Lasers Solaires

Numerical comparative study of Nd: YAG solar laser power in end-pumping and side-pumping configurations	145
MISE EN FORME DES FAISCEAUX LAGUERRE-GAUSS LG_{p0} PAR UNE OUVERTURE CIRCULAIRE.....	157
Modélisation De La Diffraction Des faisceaux Laser D'ordre supérieur	165

Thème III

Matériaux Lasers

IMPROVING A BASED SEMICONDUCTOR III-V LASER STRUCTURE EMITTING AT A WAVELENGTH OF 400 nm	171
حساب المقاطع الفعالة لعملية التأين بالتصادم الإلكتروني للبلازما المنتجة من طرف الليزر	182

تطبيق على بلازما الهليوم و ايونات C^{+4} , O^{+6}	182
L'ABLATION LASER POUR L'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE CARBONE HYDROGENE	187
SYSTEME LASER SOLAIRE FONCTIONNE EN MONOMODE ET MULTIMODE POMPE PAR DIFFERENTS FORME DE GUIDES DE LUMIERE EN SILICE FONDUE.....	200
ANALYTICAL STUDY OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF InAs / InGaAs QUANTUM DOT LASER.....	206

Thème IV

Propriétés Optiques des Matériaux

EXPERIMENTAL STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF ZNO NANO COMPOSITES ELECTRODEPOSITED ON N POROUS SILICON SUBSTRATE ...	215
ETUDE DE L'EFFET DE L'IRRADIATION UV SUR LES PROPRIETES OPTIQUE ET MORPHOLOGIQUE DU POLYPROPYLENE.....	226
OPTICAL AND PHOTO-ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURES DEPOSITED ON FTO SUBSTRATE	232
STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF IRON DOPED NiO NANOSTRUCTURE THIN LAYERS.....	246
ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO: FIRST PRINCIPLE INVESTIGATIONS	256
PHASE STABILITY, ELECTRONIC AND OPTICAL BEHAVIOR OF PbS, PbSe AND PbTe COMPOUNDS.....	266

ETUDE DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LE VERRE RENFORCE PAR DOUBLE ECHANGE IONIQUE	277
EFFECT OF DENSITY AND TEMPERATURE PROFILE OF He GAS IN INTERFEROMETER METHOD USING LASER He-Ne.....	286
EMISSION VISIBLE DES IONS Er³⁺ INCORPORÉS DANS LA MATRICE CRISTALLINE SrF₂.....	299
LES VERRES ACTIFS	309
EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF NiO:ZnO THIN FILMS	319
INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF Y₃Al₅O₁₂ NANOCERAMICS DOPED 50% Ho³⁺.....	320
CARACTÉRISATIONS OPTIQUES ET OPTO-ÉLECTRONIQUES DE COUCHES MINCES DE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ.....	327
MISE EN EVIDENCE DE DEFANTS ACTIFS LUMINESCENTS DANS LE ZnO PAR PHOTOLUMINESCENCE ET TSC	338
SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND JUDD-OFELT INTENSITY PARAMETERS OF Er³⁺ DOPED OXYCHLOROPHOSPHATE GLASSES FOR LASER APPLICATIONS.....	342
MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE ET MESURE DES DUREES DE VIE EXPERIMENTALES DES PRINCIPAUX NIVEAUX EMETTEURS DES IONS Er³⁺ DANS DES CRISTAUX DE TYPE FLUORITE	351
EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnS NANOCRYSTALS EMBEDDED IN KBr MATRIX.....	364
First-principle study of structural and optical properties of MgSiSb₂.....	371

SIMULATION OF OPTICAL PROPERTIES OF ZnO SUPERCELL BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY.....	379
CARACTERISATION PAR DRX DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE (PEHD) RENFORCEE PAR DE FIBRES DE PALMIER DATTIER (FD).....	386
THE Z-SCAN TECHNIQUE TO CHARACTERIZE NON LINEAR OPTICAL MATERIALS: MODELING AND EXPERIMENT	394
Density functional study Structures, Stabilities and Energetic properties of Ge_n (n= 2-30) clusters	412

Thème V

Technologie des Lasers Solaires

Thermal conductivity between the flash laser and the thermic method.....	429
EXPRIMENTAL AND ANALYTICAL STUDY OF A PARABOLIC SOLAR CONCENTRATOR IN EL OUED CITY.....	437
LE LASER SOLAIRE POUR GENERER L'ELECTRICITE ET D'AUTRES SOURCES DE CHALEUR	445

Thème I

Caractérisation des Matériaux par DRX

Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano- Al_2O_3 Particles Incorporation

Malika Diafi^{1)*}, *Elhachmi Guettaf Temam*¹⁾, *Brahim Gasmi*¹⁾, *Said Benramache*¹⁾ *Adaika*
Mohamed Lakhdar

¹⁾*Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, 07000,*
Algeria

*Corresponding author: e-mail: diafimalika@gmail.com, Tel.: +213557286468, Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, 07000, Algeria

Abstract

The aim of this research work was to codeposit nano- Al_2O_3 particles into Zn-Ni alloy coatings in order to improve some surface properties, the influence of the concentration of Al_2O_3 is the principal object in order to improve the corrosion resistance of the deposit, which has been made by electroplating on steel substrates previously treated, have been studied by several characterization methods, as the X-ray diffraction, measurement of micro hardness and scanning electron microscopy (SEM), protection against corrosion properties studied in a solution of 3% NaCl in the potentiodynamic polarization measurements (Tafel), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to the potential of corrosion free. The parameters that characterize the corrosion behavior can be determined from the plots and Nyquist plots and chronopotentiometry. Trends of increasing the charge transfer resistance and the decrease of capacitance values. XRD and SEM results and identify any coatings Zn-Ni and Zn-Ni- Al_2O_3 alloy composition have similar phase (γ -phase structure) and the addition of Al_2O_3 in the Zn-Ni matrix increases the microhardness, and we note the maximum hardness is obtained for 50 g/L Al_2O_3 .

Keywords: Al_2O_3 , Nickel, Zinc, EIS, XRD, SEM, chronopotentiometry

1) Introduction

Electroplated binary Zn–Malloys, where metals is an Fe group such as Ni, Co and Fe, exhibit improved properties compared to pure Zn [1-5]. It is well-known that zinc alloys can provide protection of steel against corrosion, with Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Fe being most commonly used [6,7]. The use of specific bath additives has also been found beneficial with respect to corrosion resistance, even for low contents of Meals [6]. Electrodeposited Zn–Ni alloys exist in the form of three dominant phases: α , γ and η . The α -phase is a solid solution of Zn in Ni with an equilibrium solubility of about 30 % Zn. The η -phase is a solid solution of Ni in Zn, with a Ni solubility of less than 1 %. The composition range of the pure γ -single phase was determined to be between 10 and 30 % Ni. The amount of Ni in the alloy, which finds industrial application in the corrosion protection field, is around 15% and its dominant structure is the γ -phase $Zn_{21}Ni_5$ [8] , Electroplated co-deposition is widely used for preparing metal matrix composite coatings because of its low cost and versatility. In general, hard oxide such as Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SiC, incorporation of second-phase and established applications and possess good chemical stability, high microhardness, and good wear resistance and corrosion resistance at elevated temperature [9–14]. Zn–Ni composite coatings for example Zn–Ni– Al_2O_3 [9, 10, 15,16], Zn–Ni– TiO_2 [11,17], Zn–Ni– SiO_2 [13] and Ni–Zn–P [14] ,ZnNi–SiC[16,18] , this research work was to codeposit nano- Al_2O_3 particles into the Zn-Ni alloy coatings deposits on a mild steel substrate.under in order to improve the surface properties and the corrosion resistance in aggressive media Then, the composite coatings had been characterized, morphological (SEM), structural (XRD), and electrochemical properties of the composite coatings had been studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in a solution of 3 % NaCl.

2 Experimental

2.1 Coating processes

The deposition of Zn–Ni coatings was carried out onto steel substrates under galvanostatic conditions at operating current density of $30 A cm^{-2}$ and a temperature of $30^\circ C$, The chemical composition of the basic electrolyte of Zn–Ni alloys deposition was given in **Table 1** [8]. Electrodeposits Zn–Ni were obtained by varying the concentration of Al_2O_3 in the bath (0, 30, 50 $g \cdot L^{-1}$).

2.2 Coating characterization

XRD characterization of samples was carried out with a D8 Advance-Brucker using a Cu K α line at $\lambda = 0.1540$ nm in the 2θ ranged of $10-95^\circ$ in steps of 0.02° at a scan speed $2^\circ/\text{min}$. Bruker GAADS soft-ware was utilized to calculate.

Table 1 Electrolyte I composition and conditions for alloy plating.

Electrolyte I ingredients	Concentration ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Plating parameters
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	57.5	30 °C and pH=3-4,5 constant current densities at 10 mA cm ⁻² for 60 s
H ₃ BO ₃	9.3	
Na ₂ SO ₄	56.8	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	56.8	

the biaxial stress along the lateral and longitudinal directions with 2D area detector using a standard $2\theta \sin 2\Psi$ method [19]. The average grain size of the coatings was determined from X-ray peak broadening by applying the Scherrer formula [20,21]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where D is the grain size, is the X-ray wavelength ($\lambda = 1.5406$ A), β is the full width at half-maximum (FWHM), and θ is Bragg angle position of peak. For (330) reflections and peak broadening was measured by the integral width method [22] , Surface morphology of the deposits was followed with A JEOL (model JSM6390LV) ,Microhardness of coatings was measured using a load of 100 g with a holding time of 15 s by using a Vickers hardness tester(HV) of deposits were performed in the surface by using a Wolpert Wilson Instruments (model 402UD) [23].

2.3 Electrochemical measurements

Corrosion behavior and protection performance of Zn–Ni and Zn–Ni–Al₂O₃ alloy coatings was studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical Tafel extrapolation in 3 % NaCl solution. The tests were performed using a potentiostat /galvanostat (using a Volta Lab 40), The working electrode was a coated sample, the counter

electrode was platinum with an area of 1 cm^2 and the reference electrode was Hg/HgO/ 1 M KOH. All potentials in the text have been referred to this reference electrode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were obtained at the open circuit potential (OCP) in a frequency range of 10 kHz–0.001 Hz, with an applied AC signal amplitude perturbation of 10 mV. During the measuring process of Tafel polarizing curves, the polarization curve scanning rate was 5 mV/s, with a scanning range from -0.25 V of open circuit potential to $+0.25 \text{ V}$ of open circuit potential. The E_{Corr} and I_{Corr} were determined from the intercepts by Tafel extrapolation method. The chronoamperometric studies were conducted to identify the nucleation mode of Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings at potentials $E=500 \text{ mV}$, vs. Hg/HgO applied for 1 hours of 3% NaCl. This potentiostatic technique has proved to be a powerful tool for evaluation of the nucleation mode by electrocrystallization

3. Results and discussions

3.1. X-ray diffraction

Fig.1 shows the XRD results for Zn–Ni composite coatings, the phase structure is single γ -Ni₅Zn₂₁ phase [2,10]. The grain sizes, being the (330) plane always the most intense, Crystallite sizes of the coatings were calculated from the X-ray peak broadening of the (330) diffraction peak using Scherrer's formula, which is well suited to detect grain diameters less than 100 nm, and has been used widely for Zn–Ni deposits [10,24]. The grain sizes of all of the coatings were on a nanometer scale, confirming the nanocrystalline structure of coatings. Zn–Ni–Al₂O₃ coatings showed a smaller grain size compared to the Zn–Ni alloy coating. Zn–Ni alloy deposited in electrolyte I, exhibited a crystallite size of 45 nm, whereas the crystallite size of Zn–Ni alloy coating deposited in electrolyte I+50 g·L⁻¹ Al₂O₃ decreased to 24 nm. This finer structure presence of smaller grains explained probably the increase microhardness.

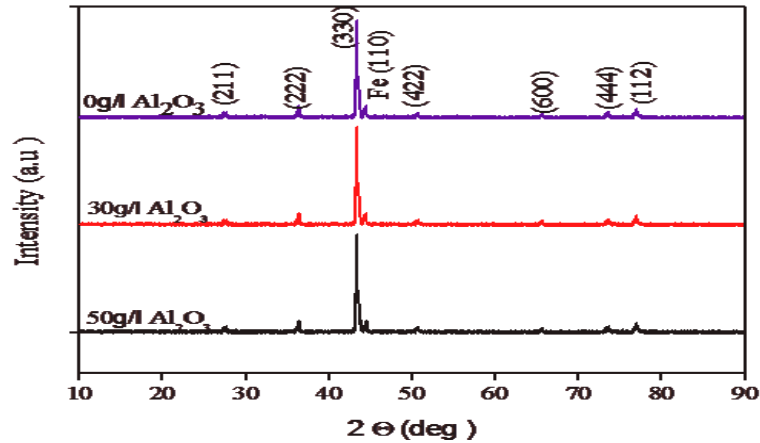


Fig 1 XRD patterns of Zn–Ni alloy coatings electrodeposited onto steel substrate at different concentrations of Al_2O_3). Composite coatings deposited at 30 mA/cm^2 , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, and pH 3-4,5 for 60 s.

3.2. Surface morphology

The morphology of these coatings plated in different compositions is presented in **Fig. 2**, Further that the Zn–Ni alloy exhibits a uniform [8], Zn-Ni- Al_2O_3 composite coating was uniform and compact, with a fine grained morphology. Therefore, the presence of Al_2O_3 in the electroplating bath and incorporation of Al_2O_3 in the Zn–Ni coating, increased refinement of crystal size [10],

Table 2 Values of micro-hardness Vickers hardness (HV) registered different electro deposition

Coating	Dureté (HV)
Steel	167.7
Zn Ni	246
Zn-Ni- Al_2O_3 (30 g /l)	350
Zn-Ni- Al_2O_3 (50 g /l)	383

3.3. Effect of Al_2O_3 content in the bath on microhardness of the coatings

The microhardness results are presented in Figs. 3, showing the change in hardness of Zn–Ni alloy and the Zn–Ni- Al_2O_3 nanocomposite coatings as a function of the concentrations of Al_2O_3 , indicates that the microhardness of all Zn-Ni- Al_2O_3 composite coatings is considerably

higher than the Ni–Zn alloy coatings. the hardness increased from 246 Hv for Zn–Ni [8], alloy to 350 and 383 Hv for 30 and 50 g /l Al_2O_3 nanocomposite coating respectively.. Hardness of composite coatings containing Al_2O_3 has been attributed to the hindrance of dislocation movement by Al_2O_3 particles [9, 15,25], the hardness of nanocomposite coating depends directly on the alumina content of nanocomposite coating.

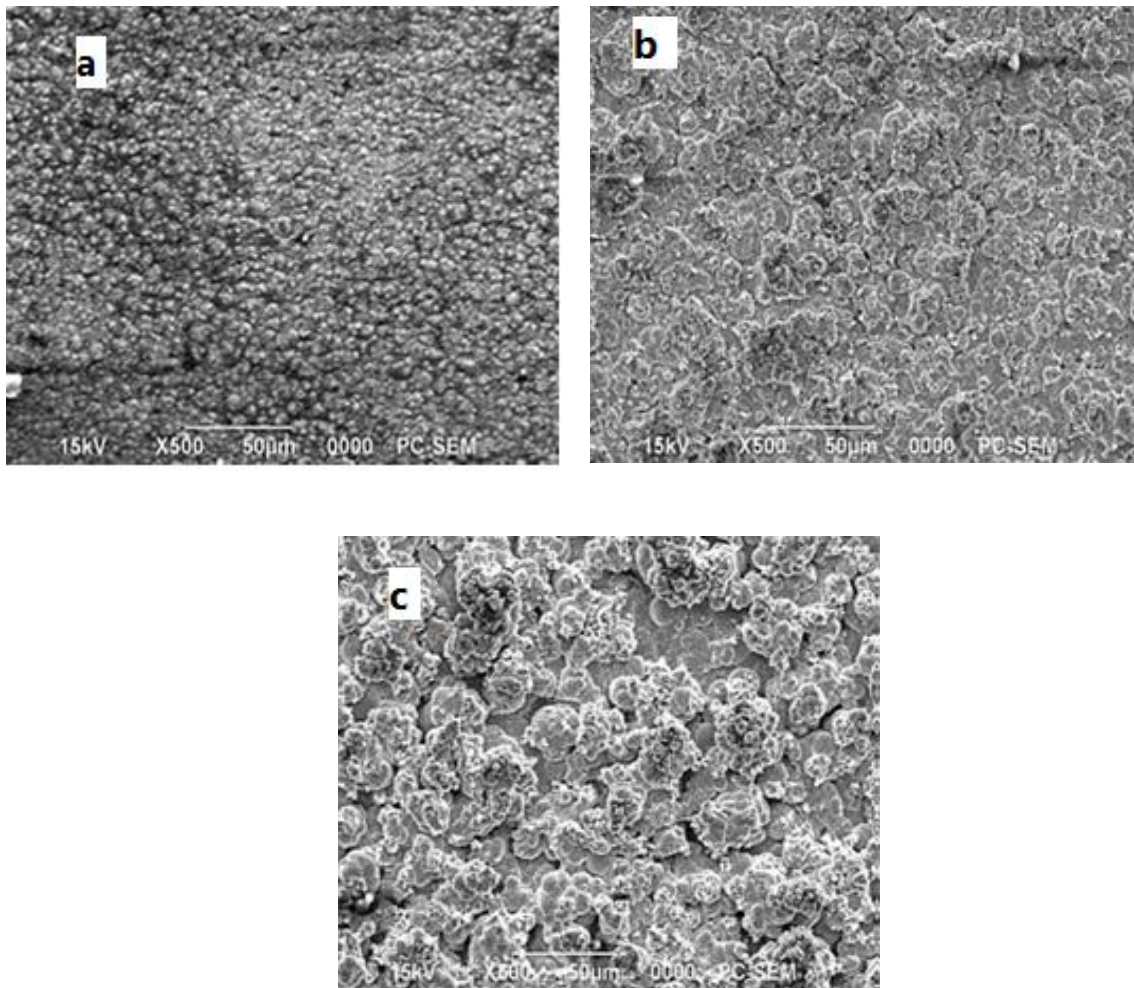


Fig 2 Surface morphology of (a) Zn–Ni alloy coatings and (b) Zn–Ni– Al_2O_3 (30 g /l Al_2O_3), (c) Zn–Ni– Al_2O_3 (50 g /l Al_2O_3) Composite coatings deposited at 30 mA/cm², T = 30 °C, and pH 3-4,5 for 60 s.

Table 3 The electrochemical parameters (E_{corr} , I_{Corr} , β_a , β_c) of the coatings samples in a 3 % NaCl solution.

Coating	E_{corr} (mV)	I_{Corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	Rp (Ω cm ²)
Zn Ni	-1061	0.255	246,2	-259,4	169.13
Zn-Ni-Al ₂ O ₃ (30 g /l)	-1047	0.159	180,9	-256,8	103.19
Zn-Ni-Al ₂ O ₃ (50 g /l)	-1037	0.102	157,5	-215,0	109.43

2.4 Corrosion studies

3.4.1. Potentiodynamic polarization studies

Fig. 4 shows the Tafel curves measured for the Zn–Ni alloy coating and Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coating in 3 % NaCl solution. The corrosion potentials and corrosion currents calculated from Tafel plots [12], The corrosion potential E_{corr} , the polarization resistance R_p and corrosion current (i_{corr}). Values were determined from this figure and cited in **Table 3**. The corrosion potential and corrosion current for the Zn-Ni-Al₂O₃ (50 g/l) nanocomposite coating, obtained from the polarization curves were -1,0376 V and 0.255 mA/cm² respectively and those for the Zn–Ni alloy coating were determined to be -1,0614 V and 0.1025 mA/cm², respectively. It is seen that the nanocomposite coatings have lower positive corrosion potentials and smaller corrosion current densities than the Zn–Ni alloy coating. the Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings have better corrosion resistance than the Zn–Ni alloy, The corrosion potential increased with the increase of nano-alumina content [15].

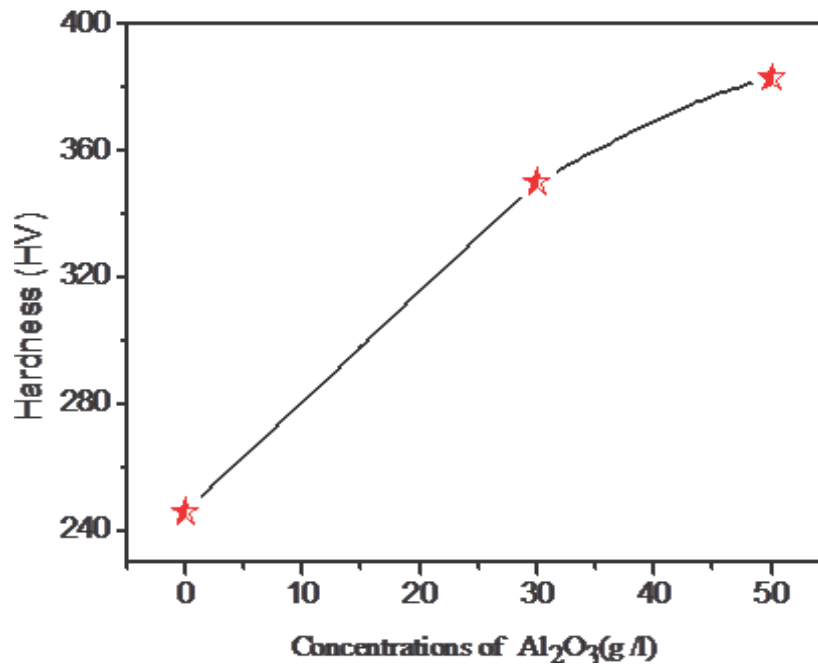


Fig 3 The effect of nano-alumina contents in the composite coatings on the hardness of deposits. Zn–Ni alloy and Zn–Ni– Al_2O_3 nanocomposite coatings.

3.4.2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) studies

Fig 6 presented a comparison of Nyquist responses obtained for Zn-Ni alloy coatings and Zn-Ni alloy composites elaborated under the same quantities of electricity in 3% NaCl solution . L'impédance, Dans le Plan de Nyquist, is represented by a boucle capacitive ,The charge transfer resistance (R_{ct}), the Warburg impedance (Z_w) and the capacity of the double layer (C_{dl}) are determined by analysis of the complex-plane impedance plot and the equivalent circuit model. From the data obtained in **Table 3**, the spectra presented show at least two time constants. The first time constant, recorded at higher frequency, where the properties of a electrode/electrolyte interface are particularly reflected, is displayed as a depressed incomplete semicircle. The electrical-equivalent-circuit (EEC) parameters, describing the process included in this time constant are R_{ct} and C_{dl} . The second time constant, depicted at lower frequencies, corresponds to a straight line **Figs 6** . This linear dependence between the imaginary and real part of the capacitance is related to the diffusion process of the soluble species, while is called Warburg impedance. Therefore, EEC parameters describing the process included in the second time constant clearly indicates the diffusion control of the soluble species. The equivalent model used to fit the experimental data is shown in **Fig. 5** as previously reported .

Table 4 Table 4: Extracted fitted data from the equivalent circuit of Zn–Ni alloy coatings in a 3 % NaCl

Coating	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
Zn Ni	1.259	0.405	1.310
Table 6 Zn-Ni- Al ₂ O ₃ (30g /l)	1.762	0.677	0.936
Zn-Ni-Al ₂ O ₃ (50 g /l)	1.797	0.697	0.918

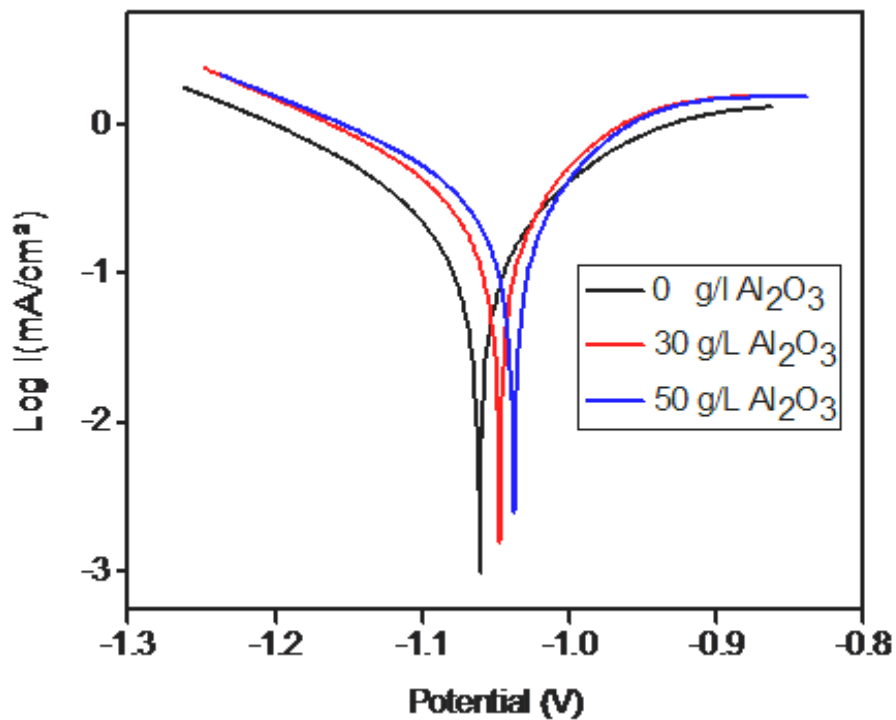


Fig 4 Polarizing curves obtained for the alloy coatings in a 3 % NaCl solution at different concentrations of Al₂O₃

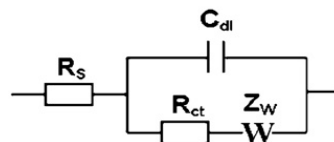


Fig 5 Equivalent circuit model used to fit impedance data

The data of the charge transfer resistance, R_{ct} , and the capacity of the double layer (C_{dl}) were calculated using both the Nequist and Bode plots of the impedance spectrum (**Table 3**) However, the Warburg impedance (Z_w) is determined from the following equations :

The R_{ct} can be related to i_{Corr} [26]

$$R_{ct} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a b_c) i_{corr}} \quad (2)$$

R_{sol} : solution resistance

R_{ct} :charge transfer resistance

b_a and b_c anodic and cathodic tafel slopes

The double layer capacitance C_{dl} value is obtained from the frequency at which Z imaginary is maximum [26]

$$\omega(Z_{ima max}) = \frac{1}{R_{dl} C_{dl}} \quad (3)$$

The Warburg coefficient σ , can be determined from the slope of the Warburg plot (the slope of real parts of Z' vs. $1/\omega^{1/2}$; $\omega=2\pi F$), or by fitting to an equivalent circuit model which includes a Warburg impedance. However, most equivalent circuit modeling programs return “ Z_w ” rather than σ , Z_w is the Warburg impedance ($Z_w = W$) which are calculating from the following equation (Table 3):

$$\sigma = \frac{1}{Z_w \sqrt{2}} \quad (4)$$

The increased R_{ct} values and decreased C_{dl} with increasing Al_2O_3 content values for the Zn–Ni– Al_2O_3 alloy clearly confirm the better corrosion resistance. and this behavior is in good agreement with that obtained of the Tafel plot measurements. Zn–Ni– Al_2O_3 provides better protection against corrosion on the steel substrate [13].

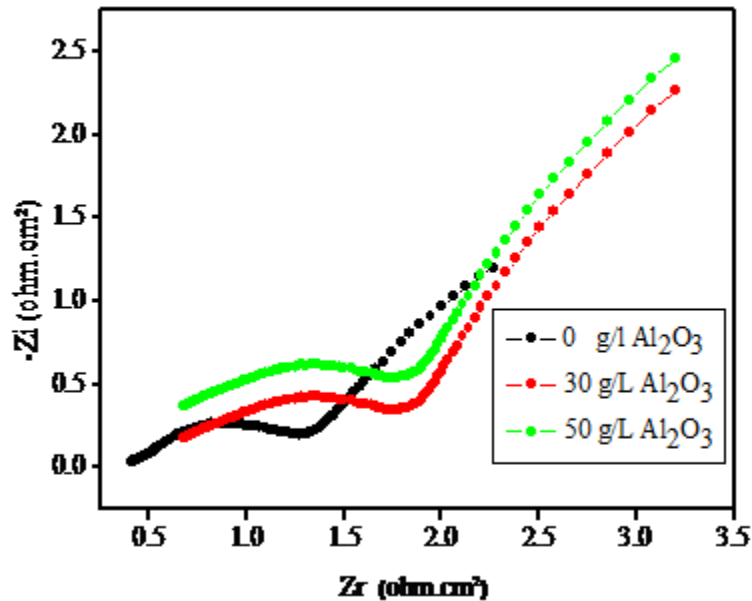


Fig 6 The Nyquist plots obtained Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings electrodeposited at different concentrations of Al₂O₃.

3.4.3. Chronoamperometry studies

The chronoamperometric studies were conducted to identify the nucleation mode of Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings at potentials $E=500\text{mv}$. This potentiostatic technique has proved to be a powerful tool for evaluation of the nucleation mode by electrocrystallization [10, 27, 28]. The chronoamperometric studies were performed at 30 °C vs. Hg/HgO applied for 1 hours of 3 % NaCl. **Fig. 7** The transients have the characteristic shape of a diffusion controlled three-dimensional nucleation [10, 27]. current is observed a rapid decrease , which is typical of a diffusion-controlled process [10,27,29].

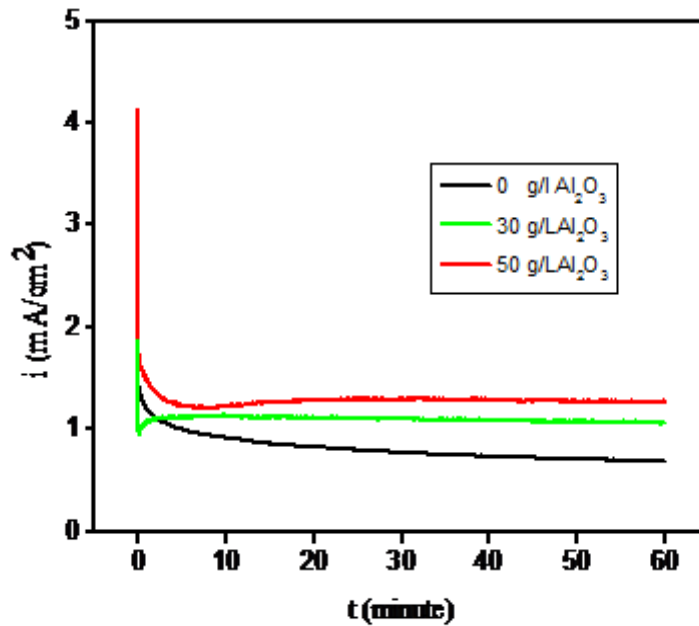


Fig 7 Chronoamperograms of Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings at potentials E=500mv, vs. Hg/HgO applied for 1 hours of 3 % NaCl.

4 Conclusion

This work represented the electrodeposition and the corrosion behavior of Zn-Ni alloy deposits elaborated in absence or in presence of 30 and 50 g /l of nano-Al₂O₃ in the acid sulfate bath. This study was made to evaluate the influence of nanoparticles addition on some properties such as hardness, morphologic structure characteristics, and corrosion resistance. In comparison with Zn-Ni alloy coatings, the results revealed that Zn-Ni alloy composites:

- XRD and SEM results indicate all the Zn-Ni alloy coatings have similar composition phase (γ -phase structure), with smaller crystallite size
- The test of the micro-hardness on the various electro deposited coatings has a maximum value 50 g /l of nano-Al₂O₃, because the increase of nano-Al₂O₃ concentration in the plating bath increases of micro-hardness.
- The corrosion potential increased with the increase of nano-alumina content, while the corrosion current decreased from 0.255 mA/cm² for Zn–Ni matrix to 0.1020 mA/cm² for Zn–Ni–Al₂O₃ composite coating containing 50 g /l nano-alumina .

- The data obtained from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) assumes that, the charge transfer resistance (R_{ct}) is higher and the capacity of the double layer (C_{dl}) value is lower for Zn–Ni–Al₂O₃ composite coating containing 50 g /l nano-alumina alloy compared with those of Zn–Ni matrix. This behavior is in good agreement with that obtained from Tafel plot measurements.
- The study of nucleation has determined the growth electrochemical processes in the first moments following an instantaneous nucleation mode in three dimensions (3D) controlled diffusional

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thanks "Responsible of LABORATORY OF THIN FILMS AND APPLICATIONS" FOR THEIR ASSISTANCE IN THE PREPARATION OF THIS WORK

References

- [1] A. Conde , M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Corrosion Science 53 (2011) 1489–1497, DOI:10.1016/j.corsci.2011.01.021
- [2] Soroor Ghaziof, Wei Gao, Applied Surface Science , 311 (2014) 635–642, DOI:10.1016/j.apsusc.2014.05.127
- [3] T.V. Byk , T.V. Gaevskaya, L.S. Tsybulskaya, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5817–5823, DOI:10.1016/j.surfcoat.2008.05.058
- [4] Olfa Hammami , Leila Dhouibi, Ezzeddine Triki, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 2863–2870, DOI:10.1016/j.surfcoat.2009.02.129
- [5] R. Ramanauskas, R. Juškėnas, A. Kaliničenko, L.F. Garfias-Mesias, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 416, DOI:10.1007/s10008.003–0444–2
- [6] N. Eliaz , K. Venkatakrisna , A. Chitharanjan Hegde , Surface & Coatings Technology ,205 (2010) 1969–1978, DOI:10.1016/j.surfcoat.2010.08.077
- [7] A. Chitharanjan Hegde , K. Venkatakrisna , N. Eliaz , Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2031–2041, DOI:10.1016/j.surfcoat.2010.08.102
- [8] Malika Diafi , Nadjette Belhamra , Hachemi Ben Temam, Brahim Gasmi , Said Benramache Acta Metallurgica Slovaca, 21 (2015) 226-235, DOI 10.12776/ams.v21i3.472
- [9] Soroor Ghaziof , Wei Gao , Journal of Alloys and Compounds 622 (2015) 918–924 DOI:.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.025

- [10] Soroor Ghaziof , Paul A. Kilmartin , Wei Gao , Journal of Electroanalytical Chemistry 755 (2015) 63–70, . DOI:org/10.1016/j.jelechem.2015.07.041
- [11] Olfa Hammami. Leila Dhouibi . Patrice Bercot . El Mustafa Rezrazi. J Appl Electrochem 44 (2014)115–121, DOI 10.1007/s10800-013-0613-7
- [12] Lei Shi , Chufeng Sun , Ping Gao , Feng Zhou , Weimin Liu , Applied Surface Science 252 (2006) 3591–3599 ,DOI:10.1016/j.apsusc.2005.05.035
- [13] Olfa Hammami, LeilaDhouibi, Patrice Bercot, ElMustafa Rezrazi, and Ezzeddine Triki , International Journal of Corrosion ,Volume 2012, Article ID 301392, 8 pages , Doi:10.1155/2012/301392
- [14] S. Pouladi , M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom , Surface & Coatings Technology 213 (2012) 33–40, Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.011
- [15] Huan-Yu Zheng, Mao-Zhong An , Journal of Alloys and Compounds 459 (2008) 548–552, Doi.10.1016/j.jallcom.2007.05.043
- [16] Paulo C. Tulio, Stanley E.B. Rodrigues, Ivani A. Carlos, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 91–99, Doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.084
- [17] A. Gome , I. Almeida , T. Frade , A. C. Tavares, J Nanopart Res (2012) ,DOI 10.1007/s11051-011-0692-5
- [18] C. Müller, M. Sarret, M. Benballa, Surface and Coatings Technology 162 (2002) 49–53, PII: S0257-8972(02)00360-2
- [19] K.R. Sriraman, S. Brahim, J.A. Szpunar, J.H. Osborned, S. Yue: Electrochimica Acta,105, (2013)314– 323, DOI:10.1016/j.electacta.2013.05.010
- [20] F.Z. Lemmadi, A. Chala, O. Belahssen, S. Benramache: Acta Metallurgica Slovaca, 20(2014)375-380, DOI:10.12776/ams.v20i4.354
- [21] S. Benramache, B. Benhaoua, O. Belahssen: Optik,125(2014) 5864-5868, DOI:10.1016/j.ijleo.2014.07.055
- [22] S.H. Mosavat, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom: Corrosion Science, 59(2012)81–87, DOI:10.1016/j.corsci.2012.02.012
- [23] S. Ghaziof, W. Gao: Journal of Alloys and Compounds, 622(2015)918–924, DOI:10.1016/j.jallcom.2014.11.025
- [24] K.R. Sriraman, H.W. Strauss, S. Brahim, R.R. Chromik, J.A. Szpunar, J.H. Osborne, Tribol. Int. 1.56, (2012) 107–120. Doi:10.1016/j.triboint.2012.06.008
- [25] A.M. Alfantazi, U. Erb: Materials Science and Engineering A,212(1996)p.123–129, DOI:10.1016/0921-5093(96)10187-8

- [26] B. Subramanian , S. Mohan, Sobha Jayakrishnan , Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1145–1151, Doi:10.1016/j.surfcoat.2006.01.042
- [27] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Electrochim. Acta 28 (1983) 879–889. Doi:10.1016/0013-4686(83)85163-9
- [28] Noam Eliaz, Moshe Eliyahu, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006 ,DOI: 10.1002/jbm.a.30944
- [29] K. Raeissi, A. Saatchi, M. Golozar, Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 635–642. 10.1023/A:1024914503902

STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF A SYNTHESIZED MULLITE

F. Chargui^{1,2}, M. Hamidouche^{1,2*}

1. Unité de Recherche Matériaux Emergents, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie.
2. Institut d'optique et Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie.

ABSTRACT

The use of ceramics as substrates for photovoltaic cells lends itself well to the various thin film deposition techniques. The mullite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ is a very good material for this application. It can be synthesized by different methods. The best indicated way is to enrich kaolin with alumina. In this work we studied the different transformations of phase of kaolin and kaolin- aluminum slag mixtures are studied. The raw materials used are local (from Algeria). During heat treatment, the kaolin- aluminum slag mixture undergoes several transformations of phase leading to the formation of mullite. The beginning of crystallization of the primary mullite is at 1000°C . The firing of the kaolin at 1400°C led to the formation of the larger quantity of mullite but for the mixture led to the acceleration of the formation of secondary mullite. At 1500°C , the mullitization of the mixture is almost complete.

Keywords: kaolin (DD2), mullite, aluminum slag, phase transformations.

Author Correspondence, e-mail: cherguifouzia@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

1.1. La mullite est l'une des céramiques les plus étudiées et les plus utilisées. Elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques, lui permettant d'être un matériau promoteur, elle est stable thermiquement et chimiquement de l'ambiante jusqu'à sa température de fusion [1]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour synthétiser la mullite dont sa composition chimique est située entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La mullite peut être obtenue par réaction en phase solide à hautes températures de mélanges d'oxydes alumine-silice [2]. La mullite peut être synthétisée par ajout d'oxyde d'aluminium ou des scories d'aluminium [3].

1.2 Le kaolin, dont le constituant principal est la kaolinite, subit des transformations structurales et microstructurales successives lors du traitement thermique [4]. Dans la synthèse de la mullite, et à haute température de traitement thermique les argiles et essentiellement le kaolin est la matière première la plus utilisée, les transformations de phase de la kaolinite sont extrêmement importantes dans la formation de la mullite. L'effondrement graduel de la métakaolinite favorise la formation de cristaux nanométriques de mullite, en plus de la formation de la cristobalite. La présence, dans le kaolin de départ, de certains fondants tel que CaO, Na₂O et K₂O favorise la vitrification de la cristobalite, cette dernière se réajuste avec de l'alumine pour obtenir la mullite secondaire.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Fig 3 montre l'analyse thermique et thermogravimétrique (ATD/ATG) du kaolin et du mélange kaolin+scories d'aluminium.

Les courbes ATD du kaolin montrent la présence de deux pics endothermiques. Le premier pic centré sur 86°C lié au départ de l'eau d'humidité résiduelle (eau de surface). Le second dont le maximum se situe à 532°C, accompagné par une perte de masse de 1,50% est associé à la déshydratation du kaolin [1]. Outre ces deux pics endothermiques, la courbe ATD présente un autre effet exothermique de faibles intensités, au voisinage de 988°C; correspond à la cristallisation de la mullite formée à partir du kaolin [2,3].

Pour le mélange kaolin+scories d'aluminium la courbe ATD montre un pic endothermique situé à 100°C lié au départ de l'eau de surface avec une perte de masse de 17,29% (ATG). un deuxième pic dont le maximum est situé à 519°C accompagnée avec une perte de masse de 4,75% liée à la déshydratation de la métakaolinite [5]. La courbe ATD présente deux types exothermiques, le premier situé à 989°C montre la formation de la mullite primaire [6,7] et le second à 1237°C attribué à la formation de la mullite secondaire. Comparaison avec la courbe ATD du kaolin DD2 l'ajout des scories d'aluminium conduit à la formation d'une quantité plus grande de la mullite causée par la nucléation de Al₂O₃ avec la silice libre.

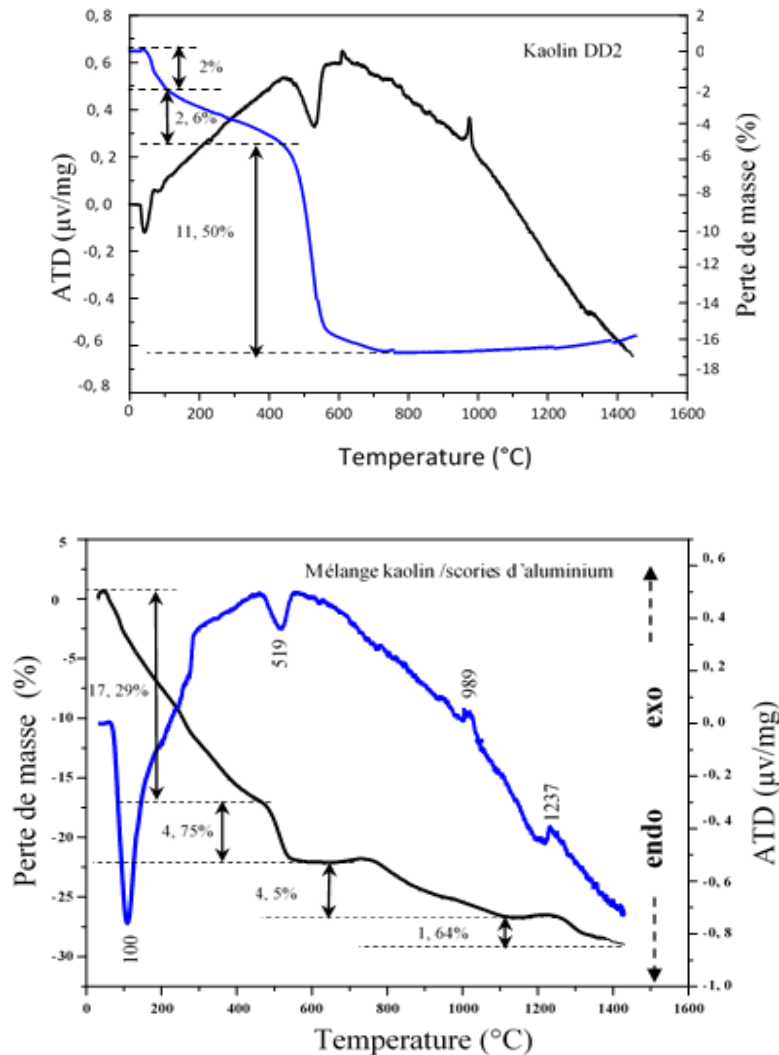


Fig.1. ATD/ATG du kaolin DD2 et du mélange kaolin DD2 +scories d'aluminium

Fig.2. montre les spectres de diffractions du kaolin et du mélange traités à différentes températures pour un temps de maintien de 2heures.

Le début de la cristallisation apparaît à 1000°C avec l'apparition des pics de faibles intensités. La phase mullitique devient importante à 1200°C à cette température l'intensité des pics est plus grande pour le mélange. À 1400°C l'intensité des pics caractérisant la mullite est plus grande avec l'apparition d'un nouveau pic caractérisant la cristobalite. Comparaison avec le mélange ce pic est absent. À 1500°C pour le kaolin le pic caractérisant la cristobalite disparaît et l'intensité des pics caractérisant la mullite augmente. Cette augmentation de l'intensité est plus remarquable pour le mélange kaolin +scories d'aluminium ou la mullitisation est probablement complète ce qui explique que l'ajout de l'alumine venant des scories d'aluminium augmente la formation de la mullite.

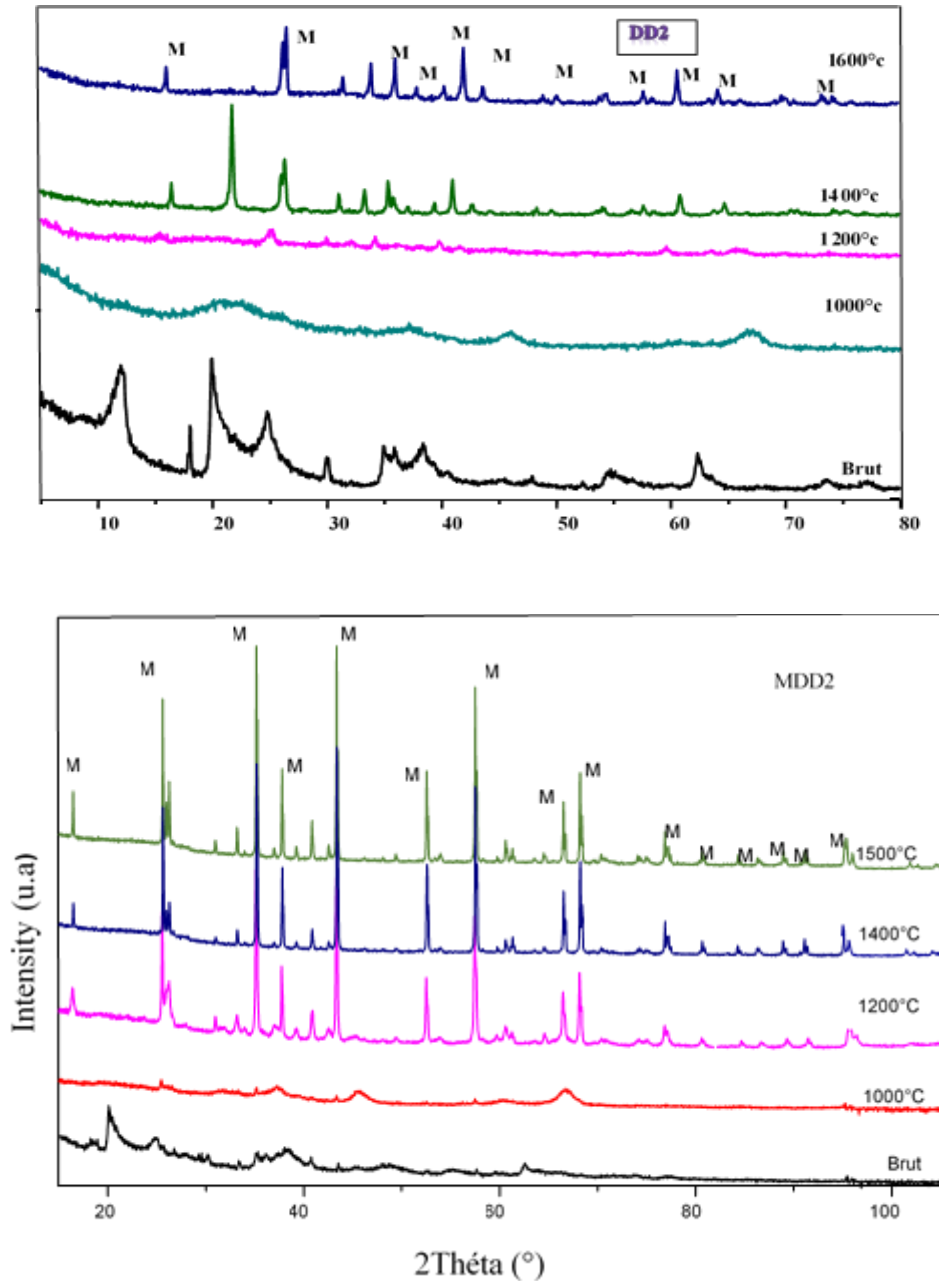


Fig.2. Spectre de diffraction du kaolin DD2er du mélange kaolin+scories d'aluminium

La morphologie de la mullite obtenue par ajout des scories d'aluminium au kaolin DD2 est bimodale (primaire et secondaire) (Fig.3), La mullite primaire, présente sous forme d'aiguilles allongées, est entourée par une matrice vitreuse. Les cristaux de la mullite secondaire présentent une structure différente (aculaire) sont nucléés dans le liquide transitoire par la dissolution de l'alumine des scories.

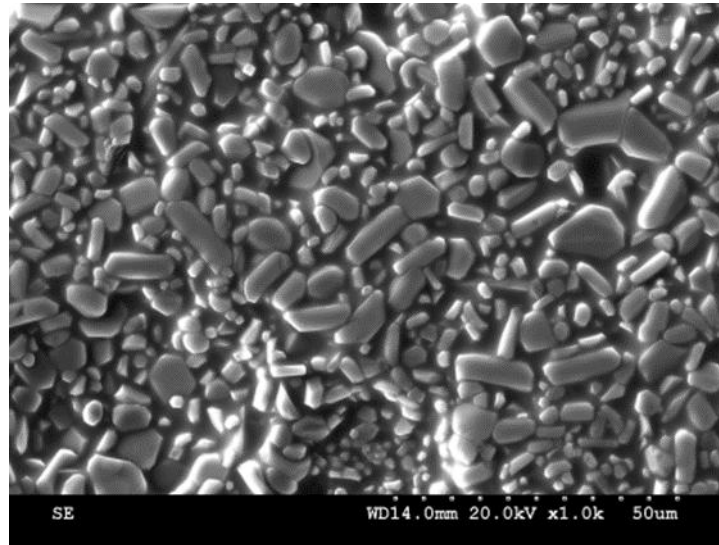


Fig.3. Morphologie du mélange kaolin+scories d'aluminium traité à 1400°C.

3. EXPERIMENTAL

Dans ce travail, le kaolin utilisé est naturel note DD2. IL est extrait de Djebel Debbagh près de Guelma (Algérie). Ce kaolin a une couleur blanchâtre ,et le taux d'alumine dans ce dernier égale à 36,38 % .La densité absolue, mesurées avec un pycnomètre à helium du kaolin DD2 égale à 2,63 g/cm³ L'analyse par DRX de ce kaolin montre que la kaolinite est lae mineral majeur (Fig 4). Lesscories d'aluminium utilisées, résidus de l'industrie de l'aluminium, sont fournies par l'entreprise ALGAL (Algérie).Elles sont de couleur blanche, leur teneur en oxyde d'aluminium est de l'ordre à87%. La densité absolue de ces scories est 4,03g/cm³. Les scories d'aluminium montredes pics présentant la gibbsite anssi que la boheimite (Fig 5).

Le tableau 1 présente les compositions chimiques du kaolin DD2 et des scories d'aluminium.

Table 1. Composition chimique des kaolin DD2 et des scories d'aluminium (% en masse).

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	PF (%)
Kaolin DD2	44	38,36	0,22	0,23	0,13	0,33	0,44	0,19	16,1%
Scories d'aluminium	2,5	87	0,15	0,12	0,21	0,1	0,2	0,1	9,52%

Dans un premier temps le mélange préparé en quantité stoechiométrique (kaolin/scories d'aluminium) pour obtenir de la mullite ont été broyés par voie humide au moyen d'un broyeur planétaire pendant 5heurs; avec un rapport poudre /billes égale à (50/200) g dans 80ml d'eau.

Après étuvage et désagglomération au mortier, des échantillons sous forme de barrette ($40 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) ont été préparés par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa. Les échantillons ont été cuits entre 1000°C et 1500°C durant 2h, avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. le comportement thermique du kaolin et du mélange a été testé par une analyse thermique différentielle (ATD), couplée avec une analyse thermogravimétrique (TG) de type SETARAM Labsysevo. Les analyses thermique (ATG/ATD) a été effectuée sous air avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'évolution de la structure cristalline, en fonction de la température de cuisson a été étudiée par la diffraction des rayons X (type Brüker AXS). La morphologie des échantillons frittés été observées en utilisant un microscope électronique à balayage de type Zeiss SUPRA 55VP.

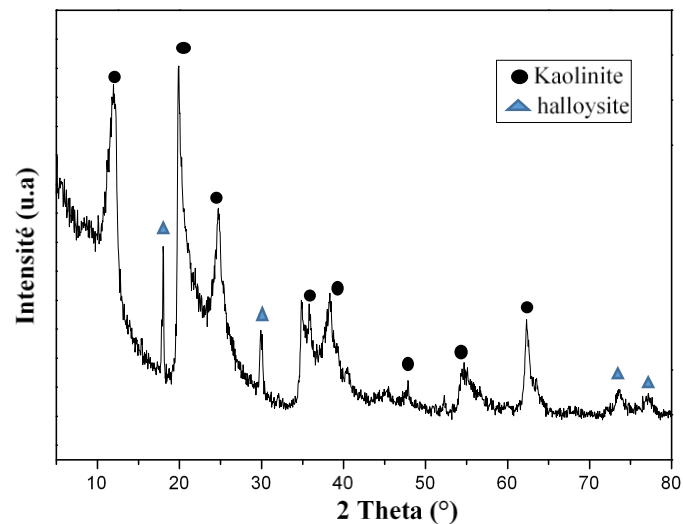


Fig.4. Spectre de diffraction des rayons X des kaolins DD2.

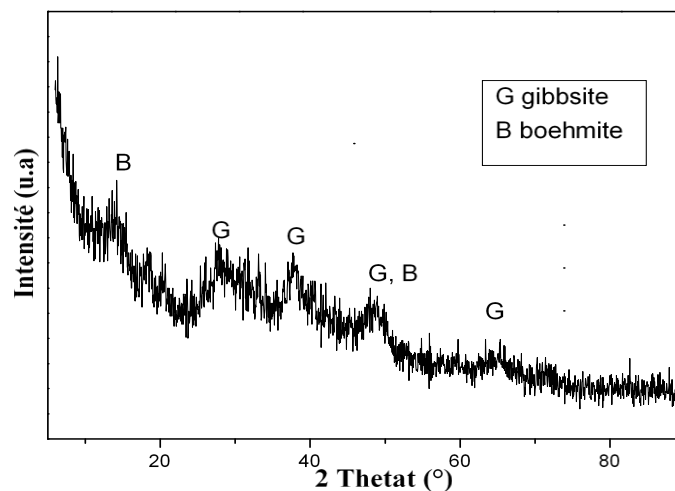


Fig.5. Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium.

4. CONCLUSION

Les scories d'aluminium contiennent une quantité très importante d' Al_2O_3 , ce dernier se transforme en alumine alpha à haute température, ce qui montre la possibilité de leurs utilisation comme ajout pour l'élaboration de la mullite à partir du kaolin Algérien.

Les courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétries (ATD/TG) montrent que la formation de la mullite pour le mélange kaolin +scories d'aluminium suit deux étape la première montre la formation de la mullite primaire et la seconde indique la formation de la mullite secondaire. Les résultats de l'analyse DRX montre que la mullite est la phase majeure pour le kaolin et le mélange. Et que l'ajout des scories d'aluminium influence l'augmentation de la formation de la mullite d'une façon significative, et que ce dernier favorise la formation d'une deuxième mullite (mullite secondaire) par la réaction de l'alumine venant des scories d'aluminium avec phase vitreuse.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Grand remerciement au professeur HAMIDOUCHE Mohamed de l'université Ferhat Abbas-Sétif 1, Sétif.

6. REFERENCES

- [1] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler, Conversion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram, *Jour. of the Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, 2521-2533, 2001.
- [2] L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H. Huang, Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process, *Ceram. Int.*, 30, 1313–1317, 2004.
- [3] T. J., Mackenzie, J. D. Schurcker, H. Schneider, J. Mcmanus, S. Wimperis, Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, p. 413-421
- [4] Y-F. Chena, M-C. Wang, M.H. Hona, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397
- [5] A.H.Deza, X.Turrilas, M.A.Rodriguez, T.Duran, P.Pena, Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite, *J.Am.Chem.Soc.*34 (2014) 1409-1421.
- [6] F.Franco, LA.Pérez-Mqueda, J.I.Pérez-Rodriguez, The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite, *thermochim.Acta* 404(2003)71-79.
- [7] F.Dellisanti, G.Valde, Linearrelationship between thermo-dehydroxylation and induced-strain by mechanical.processing in vacuum : the case of industrial kaolinite, talc and montmorillonite.*Int.I.Miner.Process.*88(2008)94-99.

INVESTIGATION OF THE ELECTRODEPOSITED ZnS NANOSTRUCTURES BY CHRONOAMPEROMETRY PROCESS: EFFECT OF THE ZINC SULFATE CONCENTRATION

K. GHEZALI^{1,2,*}, L. MENTAR², B. BOUDINE¹ and A. AZIZI²

¹ Laboratory of Crystallography, Department of Physics, University of Constantine, Road Ain El bey 25000, Algeria.

² Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria.

ABSTRACT

Thin films semiconductor have widely been fabricated and improved to be used in photovoltaic application thanks to their special properties. Zinc sulfide (ZnS) present interesting properties, which give it place in solar cells application as window or buffer layer. ZnS thin films were prepared at room temperature by electrochemical deposition using zinc sulfate and sodium thiosulfate solution at pH 2.7. In this paper, we have investigated the influence of the zinc sulfate concentration on the structural, morphological and, optical properties for the electrodeposited ZnS thin films. SEM images demonstrated that the morphology of ZnS thin films depend greatly on the initial concentration of ZnSO₄. XRD studies confirmed the presence of zinc blende structure with the (200) orientation. The optical measurements (UV-Vis) show a large band gap between 3.4 –3.8 eV.

Keywords: XRD; thin films; nanostructures; carrier density.

Author Correspondence, e-mail: ghezali_khaoula1991@yahoo.com

1. INTRODUCTION

Photovoltaic is the direct conversion of light into electricity at the atomic level using semiconductor materials that exhibit the photovoltaic effect [1]. Semiconductors have widely been used in solar cells application such as Zinc sulfide. ZnS is used in junction with SnS [2], CuO [3] and CZTS [4], it is a potential candidate to replacing CdS in junction with CdTe and

CIGS [5], as buffer layer or as window layer in multilayer ZnS/CdS/CdTe solar cells [5]. ZnS present many interesting properties, essentially, high transparency, large band gap, n-type conductivity and high exciton binding energy (55meV) [3].

Zinc sulfide is a nontoxic, II–VI semiconductor, with a large direct band gap of about 3.7eV. ZnS has a refractive index (n) of 2.40 [3], which also make it suitable for application as antireflective coatings in thin-film solar cells. ZnS has several advantages such as short-circuit current of the solar cell.

Different methods are used to elaborate ZnS thin films such as [6] Sol gel, spray pyrolysis, chemical vapor deposition, chemical bath deposition, pulsed laser and electrodeposition. The electrodeposition of thin films is considered as one of the promising ways due to possibility of controlling thickness, a deposition of large-area, a simple process, a low cost fabrication process and a good adhesion. There have been many work on the electrodeposition of ZnS, Most of the reported work on electrodeposition was done using the thiosulfate and zinc sulfate or zinc chloride as precursor for the electrodeposition of ZnS [5].

In the present work, we report the electrochemical synthesis of ZnS nanostructures on Indium tin oxide (ITO) conducting glass in acidic medium. Two different bath concentrations have been used. The electrochemical, structural, morphological and optical properties of ZnS nanostructures were studied to achieve ZnS nanostructures with High crystallinity quality.

2. RESULTS AND DISCUSSION

In our experiments, ZnS thin films were deposited cathodically on ITO glass substrate from zinc sulfate solutions. The general scheme of the electrodeposited ZnS thin films from sulfate bath are described in the previous study[7].

The reduction of thiosulfate ions generated the sulfur formation on the cathode as well as the acidic medium enhanced this reaction. Sulfur formation was presented in the following reaction [8]:



Also, Zinc ions are reduced on the ITO surface to the formation of ZnS nanostructure according to the following reactions [9];



The electrochemical mechanism of the electrodeposit ZnS from a sulfate solution was clearly described in the previous work [7].

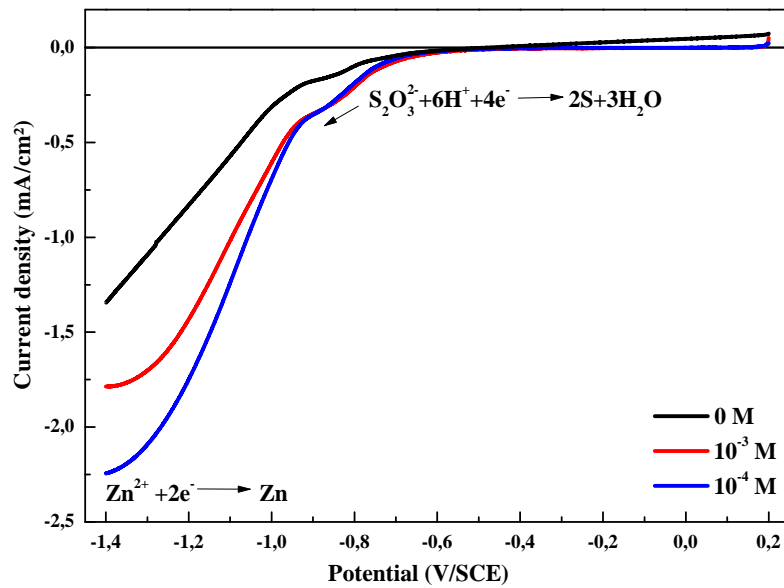
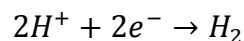


Fig. 1. Cyclic Voltammetry of aqueous solutions containing 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ and a) 10^{-3} M, b) 10^{-4} M of $ZnSO_4$.

In order to study the electrochemical mechanism of ZnS thin films obtained on the ITO glass substrate at various $ZnSO_4$ concentrations (0 , 10^{-3} and 10^{-4} M), cyclic voltammetry was used and the recorded voltammograms were presented in the figure.1. The potential range was varied between 0.2 and -1.4 V vs. SCE, bath temperature, pH and scan rate were fixed at 25 °C, 2.7 and 20 mV vs. SCE, respectively. Firstly, cyclic voltammetry of $Na_2S_2O_3$ was studied to give information about the cathodic reaction mechanism at the working electrode. In the absence of the Zn^{2+} ions, a small pic was observed at the range of -0.7 to -0.9 V attributed to the reduction of thiosulfate (Reaction 1), followed by a brutal drop in current due to the hydrogen evolution (H_2) produced by the reduction of water according to the reaction.



In the presence of various Zn amount, the cathodic peak potential of the thiosulfate reduction shifted towards less negative values as the Zn concentration of the solution varied from 10^{-3} to 10^{-4} M. In addition, there is a simultaneously and relatively sharp increase of the cathodic current, this phenomenon implies catalytic role of Zn^{2+} to the reduction of thiosulfate. A second peak was observed in the range -1 to -1.4 V related to the reduction of

Zn^{2+} ions to the Zn metallic. An increase of the cathodic current was observed when the $ZnSO_4$ concentration was varies from 10^{-3} to 10^{-4} M. No major changes can be easily observed in the voltammograms with varying zinc concentration.

From the cyclic voltammetry experiments, we have chosen the cathodic potential for the formation of ZnS nanostructures. ZnS nanostructures was elaborated at different zinc concentration with potestiostatic mod by imposing an applied potential of -1.2 V vs. SCE at the working electrode (which is our substrate ITO) for a duration of 5 min. A typical transient of an electrochemical process of three-dimensional nucleation-growth (3D) under diffusional control are characterized by a rapid decrease in current which corresponds to the charge of the double layer at the working electrode/electrolyte interface, and the time required for the formation of the first deposited nuclei on the surface [10]. Then, the current increases until reaching a maximum i_{max} for a time equal to t_{max} . This is due to the growth of these nuclei and their recoveries [11]. Then the current decreases to a limit which is imposed by the diffusion of ions through the solution to the surface of the electrode

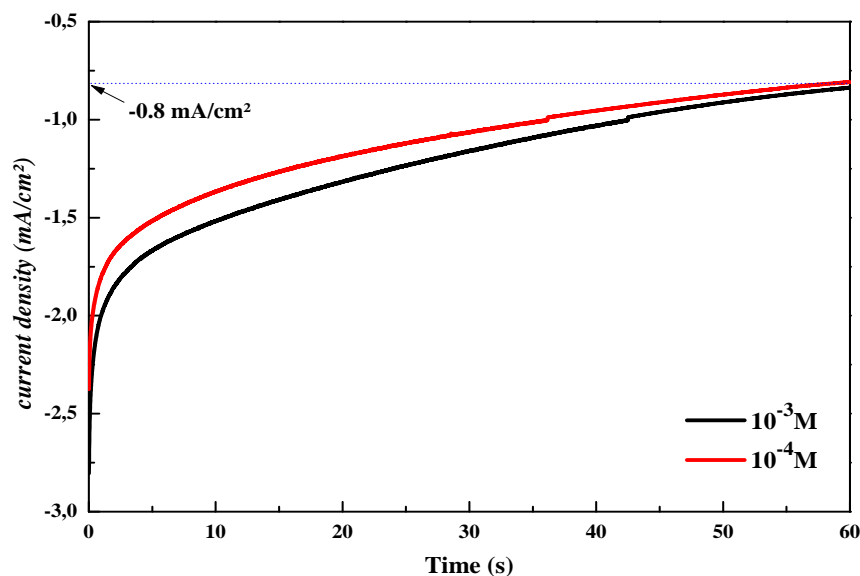


Fig. 2. Experimental current transients of the electrodeposited ZnS on ITO at a) 10^{-3} and b) 10^{-4} M of $ZnSO_4$.

Figure.2 presents the chronoamperometric curves of the ZnS thin films electrodeposited at various concentrations. A current value close to -2.75 mA was measured at the initial stage of the experiment corresponding to the current of the electrodeposition of the ZnS nanostructures on the ITO glass substrate. After a few seconds, the cathodic current start increasing to reach a maximum value at -0.8 mA, in those curves we didn't observe the

charge of the double layer at the beginning, because it's very fast. Also, it is noted from this figure that the current density increases in proportional with the variation of zinc ions concentration from 10^{-3} to 10^{-4} M, due to the increase of the ionic conductivity.

Mott-Schottky (M-S) analysis was employed for our thin films to study the effect of Zinc concentrations on the carrier density (N_D) and flat band potential (E_{fb}). Figure. 3 presents M-S plots for the obtained ZnS thin films in 0.5 M of Na_2SO_4 as a supporting electrolyte, the frequency was fixed at 800 Hz.

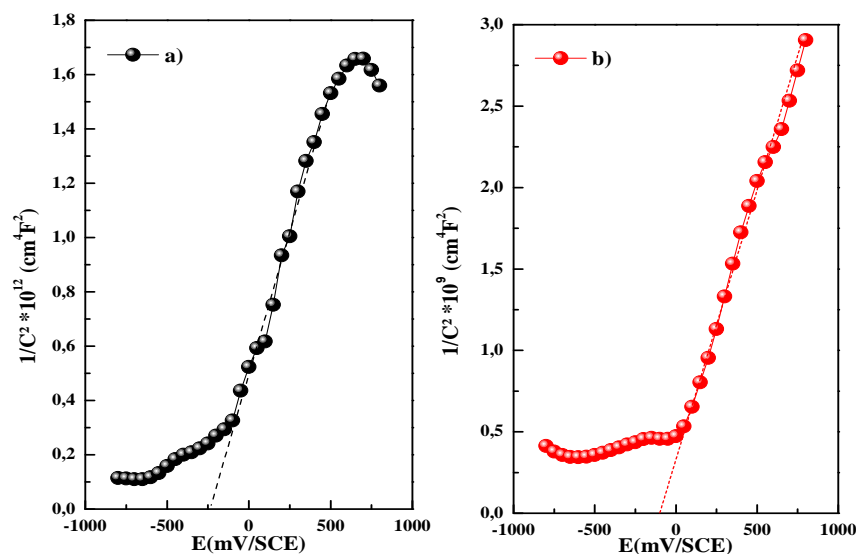


Fig. 3. Mott-Schottky plots of the ZnS thin films deposited at a) 10^{-3} M and b) 10^{-4} M of ZnSO_4 at 800 Hz.

All samples show positive slopes, indicating that those ZnS films are n-type semiconductors. The flat-band potential values obtained from the intercept at $1/C^2 = 0$ at various Zn concentrations are reported to be -0.268 and -0.12 V vs. SCE. The donor carrier concentrations N_D were calculated to be 10^{18} and 10^{21} cm^{-3} for the films deposited at 10^{-3} and 10^{-4} M of ZnSO_4 , respectively. We observe that ZnS thin films prepared at 10^{-4} M exhibited higher donor density compared to ZnS prepared at 10^{-3} M. The presence of S-rich condition favor the formation of zinc antisites (Zn_S) which leads an increase in the surface conductivity [5],[12].

In order to study the effect of the Zn^{2+} ions concentrations on the morphological properties of the electrodeposited ZnS thin films on ITO-coated glass substrate at room temperature, the surface morphology of all samples was analyzed using SEM (Fig.4). From these figures, it is clearly that the film morphology is strongly influenced by changing the ZnSO_4 concentration. The films deposited at high concentration 10^{-3} M show different size

and shape of grain and the polydispersed nature of the grain size could be due to an incomplete nucleation and particle growth rate. For the concentration 10^{-4} M, SEM image reveal uniform distribution of grains, the surface is partially covered by a coalescence of the crystallites to form relatively large aggregates with 3D growth (Fig 4).

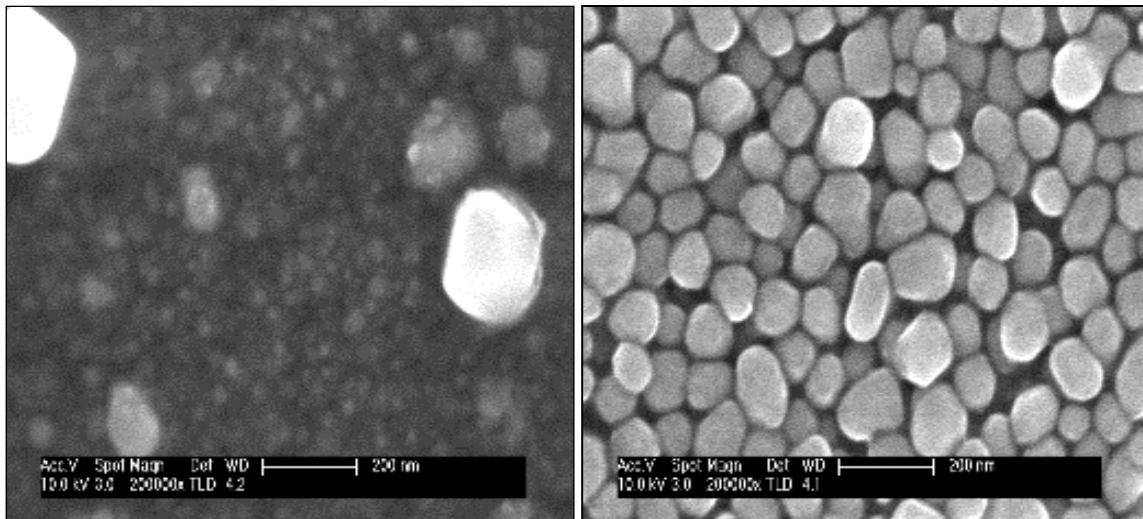


Fig. 4. SEM images of the electrodeposited ZnS thin films from an aqueous solution containing 10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ with various ZnSO_4 concentrations: a) 10^{-3} , b) 10^{-4} M.

Figure. 5 shows the XRD spectra of samples prepared at two different concentration of ZnSO_4 . It can be seen that the deposited film shows a (200) preferred orientation for zinc-blende phase of the obtained ZnS thin films, the intensity of the (200) peak increase inversely with the concentration, It is very strong and it width at half maximum (FWHM) is small, indicating a good crystallization state through a large crystallites size. Hence the apparition of Zinc impurity at $2\theta = 35.74^\circ$ and 39.39° correspond to (002) and (100) plan respectively is relative to low concentration of zinc sulfate [13]. While the samples deposited from aqueous solution containing 10^{-3} had no presence of impurity, these results confirm that obtained by MS measurements.

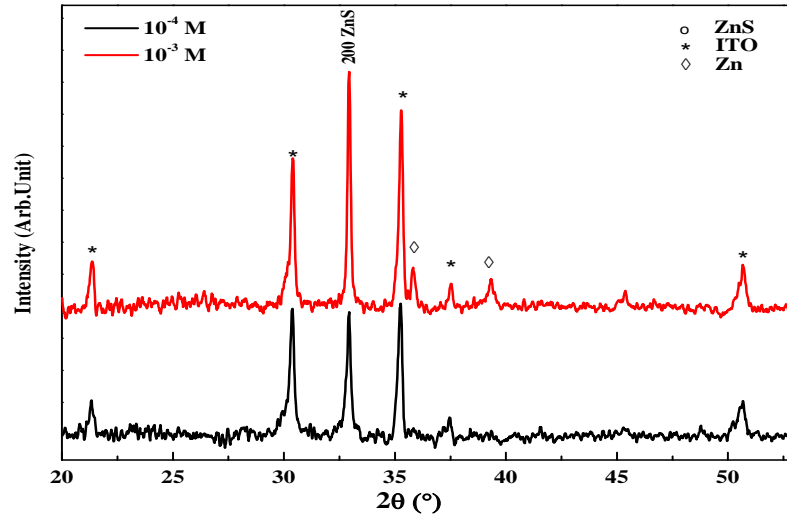


Fig. 5. XRD patterns of the ZnS thin films electrodeposited on ITO substrates at different Zn concentration

The average crystallites sizes (D) has been calculated using the Scherrer's equation and the corresponding values were given in table III.1.

Table 1. The effect of zinc sulfate concentration on the structural parameters of the electrodeposited ZnS thin films.

samples	2 θ (°)	a(Å)	D(nm)
10-4M	32.91	15.21	15.21
10-3M	32.93	18.58	18.58

It is quite clear that the average crystalline size of zinc sulfide increases with increased molar concentration of Zn^{2+} in the electrolyte. In addition, the lattice parameters of the cubic structure has been computed as 5.43 Å, which is very close to the values obtained in the literature [14]

Transmittance spectrums of ZnS films with two different concentrations of $ZnSO_4$ recorded in the wavelength range from 250 to 800 nm was presented in the figure. 6-a. It is indicated that ZnS thin films exhibit a low transmittance values varied between 5 and 10 % in the visible range, which may be due to the presence of zinc in the films. These values are near to the values for ZnS derived from the electrochemical deposition process [15]. To improve the transparency of the obtained films several parameters is going to be discussed.

The optical band gap (E_g) for ZnS nanostructures was evaluated by using the Tauc plot. The values of the optical band gap of ZnS layers is determined from the intercept of the straight-line portion at the horizontal axis when $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Fig. 6). the obtained E_g was 3.40 and 3.85 eV for the films deposited from solution containing 10^{-3} and 10^{-4} M $ZnSO_4$ respectively. This augmentation in optical band gap is related to the defect presented in the obtained thin films.

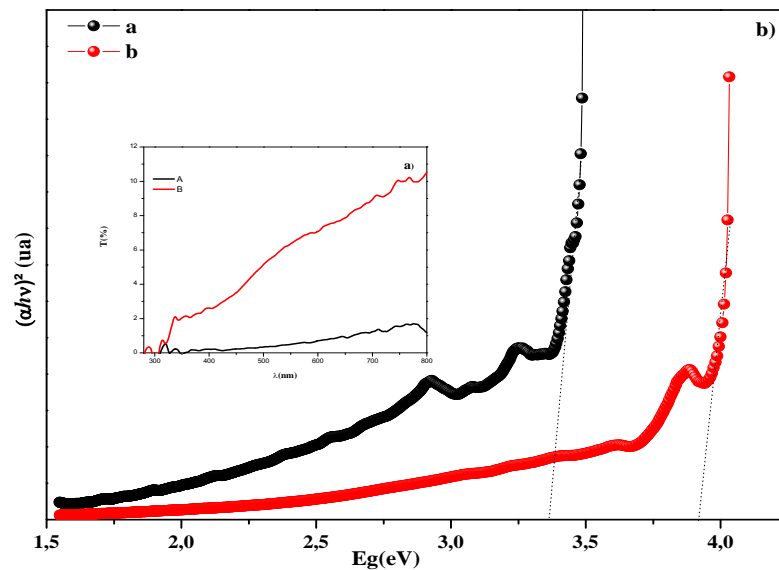


Fig. 6. a) transmittance spectrum, b) $(\alpha h\nu)^2$ vs. energy dependence for the determination of the optical band gap energy of ZnS thin films on ITO-coated conducting glass surfaces obtained at different $ZnSO_4$ concentrations.

3. EXPERIMENTAL

ZnS films was carried out in a glass three-electrode cell equipped with a saturated calomel electrode (SCE) placed as a reference electrode, platinum plate as a counter electrode and Indium tin oxide (ITO) coated glass substrates as the working electrode. The ITO substrates were ultrasonically cleaned with acetone, methanol and distillate water for 10 min, respectively and then dried in the air. ZnS thin films were electrodeposited potentiostatically from solution contained 10^{-4} M of $Na_2S_2O_3$, 10^{-3} and 10^{-4} M of $ZnSO_4$. the pH was adjusted to be 2.7 using diluted H_2SO_4 . Films were deposited at potential -1.2vs.SCE using Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical). After deposition, the films were rinsed with distillate water and dried in the air.

The surface morphology and microstructure of the ZnS nanostructures were examined using scanning electron microscopy (SEM) JEOL 7800F. Phases identification and crystallographic structure determination were carried out using XRD Bruker AXS D8 Discover with CuK α 1 radiation ($k = 1.5418 \text{ \AA}$) in a $\theta - 2\theta$ geometry. The optical properties were observed by UV-Visible spectroscopy JASCO V-670 UV-Vis.

4. CONCLUSION

In this work we have presented an electrochemical deposition and properties of ZnS thin films on ITO surfaces from aqueous zinc sulfate bath, we had investigated the effect of ZnSO₄ concentration on electrodeposition process, morphological, structural and optical properties of ZnS. The SEM study shows that varying ZnSO₄ concentration has a great influence on the morphological and grain size, XRD show a blend phase structure at room temperature, Mott-Schottky confirm the n type conductivity and the UV-Vis how a high band gap which makes it suitable to use as a window layer in solar cell application.

5. REFERENCES

- [1] D. Rekioua and E. Matagne, Optimization of photovoltaic power systems: Modelization, Simulation and Control, vol. 102. 2012.
- [2] M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, G. M. Khussurova, and K. A. Leontyeva, "New Method of Pulsed Electrodeposition of Nanostructure of ZnS Films," Coatings, vol. 6, no. 2, p. 14, 2016.
- [3] N. Lehraki, M. S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, and M. Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties," Curr. Appl. Phys., vol. 12, no. 5, pp. 1283–1287, 2012.
- [4] A. I. Inamdar, K.-Y. Jeon, H. S. Woo, W. Jung, H. Im, and H. Kim, "Controlled growth of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for heterojunction solar-cell applications," J. Korean Phys. Soc., vol. 60, no. 10, pp. 1730–1734, 2012.
- [5] O. K. Echendu, A. R. Weerasinghe, D. G. Diso, and F. Fauzi, "Characterization of n - Type and p -Type ZnS Thin Layers Grown by an Electrochemical Method," vol. 42, no. 4, pp. 692–700, 2013.
- [6] J. Liu, A. Wei, and Y. Zhao, "Effect of different complexing agents on the properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films," J. Alloys Compd., vol. 588, pp. 228–234, 2014.

- [7] K. Ghezali, L. Mentar, B. Boudine, and A. Azizi, "Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 794, 2017.
- [8] X. Xu, F. Wang, Z. Li, J. Liu, J. Ji, and J. Chen, "Effect of sulfosalicylic acid (C₇H₆O₆S) on the electrodeposition of pure ZnS nanocrystal thin films from acidic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 511–517, 2013.
- [9] J. Y. Liao and K. C. Ho, "A photovoltaic cell incorporating a dye-sensitized ZnS/ZnO composite thin film and a hole-injecting PEDOT layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 86, no. 2, pp. 229–241, 2005.
- [10] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhloufi, and A. Azizi, "A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 153–159, 2013.
- [11] L. Mentar et al., "Effect of nitrate concentration on the electrochemical growth and properties of ZnO nanostructures," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 2, pp. 1217–1224, 2014.
- [12] A. NICOARA, "Mott-Schottky analysis of electrodeposited ZnS thin films A," *Stud. Univ. babes-bolyai, Chem. LIII*, 1, 2008.
- [13] H. M. M. N. Hennayaka and H. S. Lee, "Structural and optical properties of ZnS thin film grown by pulsed electrodeposition," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 86–90, 2013.
- [14] J. L. Birman, "Electronic energy bands in ZnS: Potential in zincblende and wurtzite," *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 3, pp. 810–817, 1958.
- [15] X. Xu, F. Wang, J. Liu, Z. Li, J. Ji, and J. Chen, "Structural and optical studies of ZnS nanocrystal films prepared by sulfosalicylic acid (C₇H₆O₆S)-assisted galvanostatic deposition with subsequent annealing," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6864–6868, 2012.

O-AMINUMBENZOYLHYDRAZIDUM DI CHLORIDE

Rima. Gheribi¹, Hocine. Merazig² and Rochdi. Ghallab³, Georges Dénès⁴

^{1,2,3}Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale
CHEMS, Université des Frères Mentouri de Constantine ;25000 Constantine, Algeria

⁴Laboratory of Solid State Chemistry and Mössbauer Spectroscopy, Department of
Chemistry and Biochemistry, Concordia University 7141 Sherbrooke Street West,
Montréal, Qc, H4B 1R6, Canada

ABSTRACT

The title compound was prepared and determined by x-ray diffraction analysis. The structure of the new compound crystalline in the triclinic system space group $P1\bar{1}$ with $a=4.817(5)\text{Å}$, $b=9.150(5)\text{Å}$, $c=12.033(5)\text{Å}$ and $\alpha=109.161(5)^\circ$, $\beta=92.209(5)^\circ$ and $\gamma=101.155(5)^\circ$, $Z=2$. The final refinement of goodness of fit on $F^2=1.052$. The asymmetric unit of the compound contains two parts, one organic cation and two inorganic anion and the crystal structure was ensured by two types of interaction entered and intermolecular hydrogen bonds along the C axis N-H... Cl and N-H... O is resulting the formation of three dimensional Network and reinforcing the cohesion of the structure they have many area of application such us gas storage, catalyse...etc

Keywords: hybrid materials; hydrogen bond; X-ray diffraction.

Author Correspondence, e-mail: r.rimagheribi93@gmail.com

1. INTRODUCTION

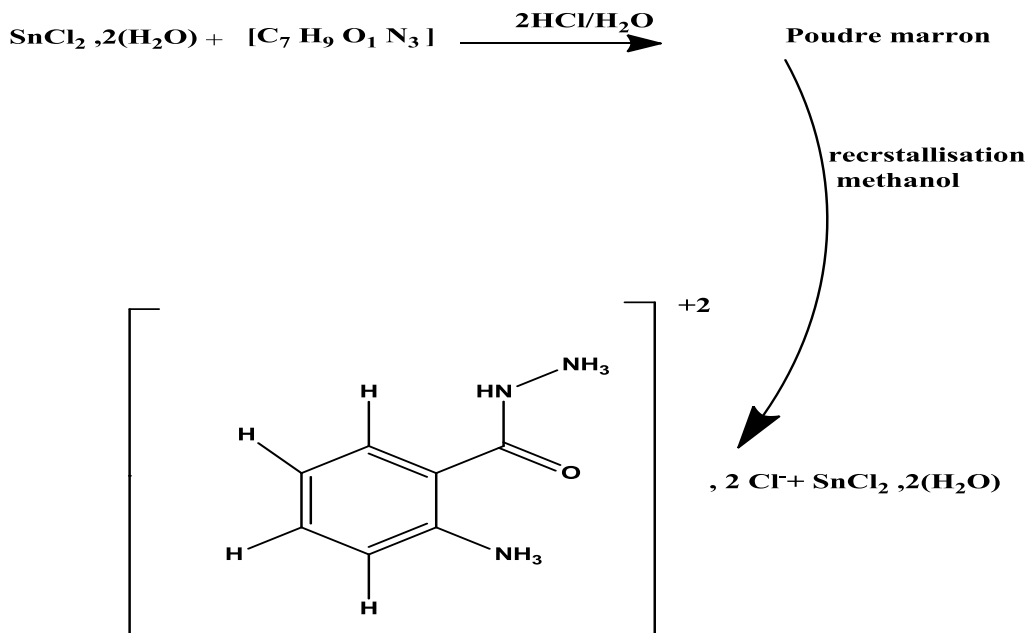
The O-amino benzoyl hydrazide has many biological activity[1] because of the acid hydrazide and amine function to exhibit anti-microbial, anti-fungal and Anti-tuberculostatic addition that, the coordination chemistry of this compound has been the subject of extensive investigation[2] because have donner atome.

In our investigation, we are interesting of research on hybrid material they are the object of an ever increasing the development of new materials containing multiple properties is a real challenge and is now attracting increasing interest from the scientific community the concept of “soft chemistry” at the end of the 1970s which has given substance to the notion of organic–inorganic hybrid material at the source of what represents the foundations of the concept of hybrid materials lies the word of life have a great potential application in many areas such as electrical, magnetic and optical properties[3,6]...etc in the other hand the important interaction between the organic and inorganic phases are the hydrogen bond when the relation ship between chemistry and biological study the transfer energy between organic cation and inorganic anion and they will give an important potential of the application. In this paper, we present a new organic-inorganic hybrid material o-aminumbenzoylhydrazidum Di-chloride and the hydrogen bond presented on this structure for modifying the crystal arrangement.

2. RESULTS AND DISCUSSION

EXPERIMENTAL

The title compound was crystallized by slow evaporation of an aqueous solution of o-amino benzoylhydrazide ($C_7 H_9 O_1 N_3$), tin (II) chloride dihydrate and hydrochloric acid in a molar ratio of 1:1:1 under agitation during one hour at 60°C. the precipitate Formed and recrystallized from methanol. Colourless prismatic crystals were obtained after one week.



Reaction scheme of the synthesis of the compound $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_1\text{N}_3]^{+2}, 2\text{Cl}^-$

REFINEMENT

All H atoms were located in difference Fourier maps but were placed in calculated positions and treated as riding on their parent C, N and O atoms, with C—H = 0.98 (Csp³) and 0.93 Å^o (aromatic C), N—H = 0.89 Å^o and Uiso(H) = 1.5Ueq(NH₃ or Csp³) or 1.2Ueq(aromatic C).

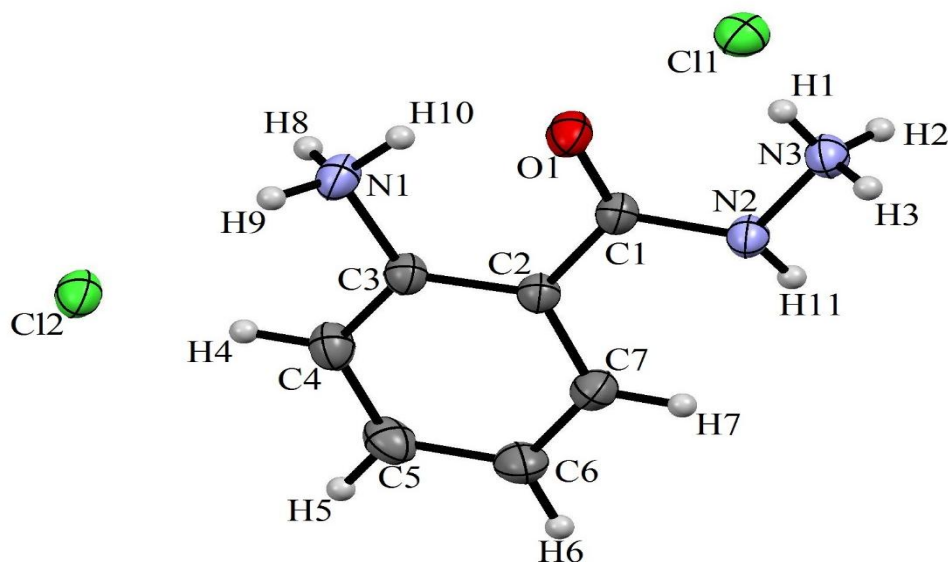


Figure1: The asymmetric unit of the title structure with the atom numbering schema.

Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The asymmetric unit of title compound $(C_7H_{11}O N_3)^{2+}2Cl^-$ is formed of two entities an anionic part formed by the free chloride ions and a cationic part represented by the organic matrix protonated in the two amine functions all atoms are in a general position. The distances C-H is set at 0.93 \AA the distances N-H vary between 0.76 \AA and 0.94 \AA and the distances C-C vary between $1.379(2) \text{ \AA}$ and $1.460(2) \text{ \AA}$ and the angles C-C-C vary between 117.36° and 121.90° the angle H-N-H between $100(2)^\circ$ and $116(2)^\circ$

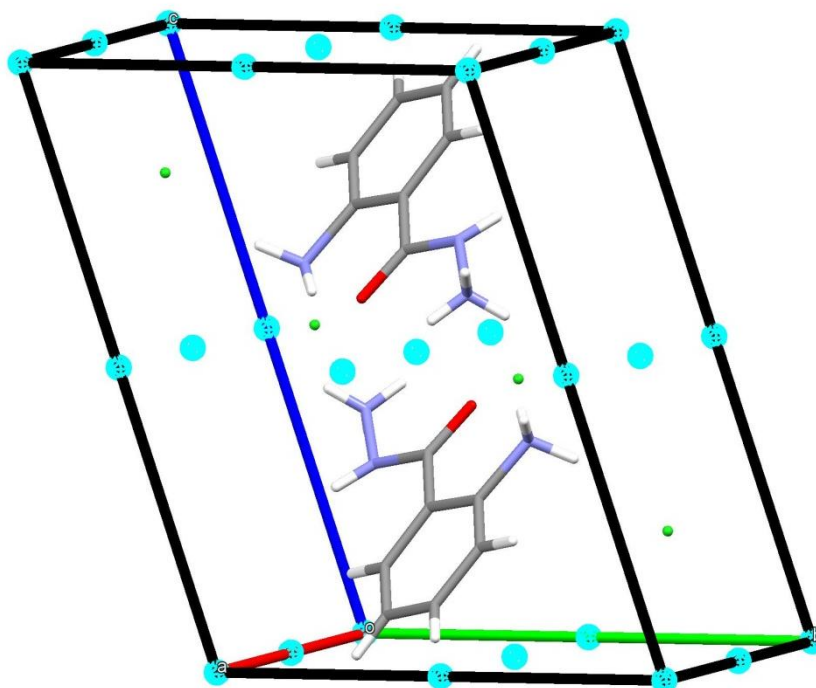


Figure2: perspective view of the $[C_7 H_{11} O_1 N_3]^{+2}, 2Cl^-$

The cell contains two molecules of $[C_7 H_{11} O_1 N_3]^{+2}, 2Cl^-$ which are deduced from each other by an inversion Centre relative to the space group P-1 the perspective view of the two molecules in the unit cell is shown in the figure2.

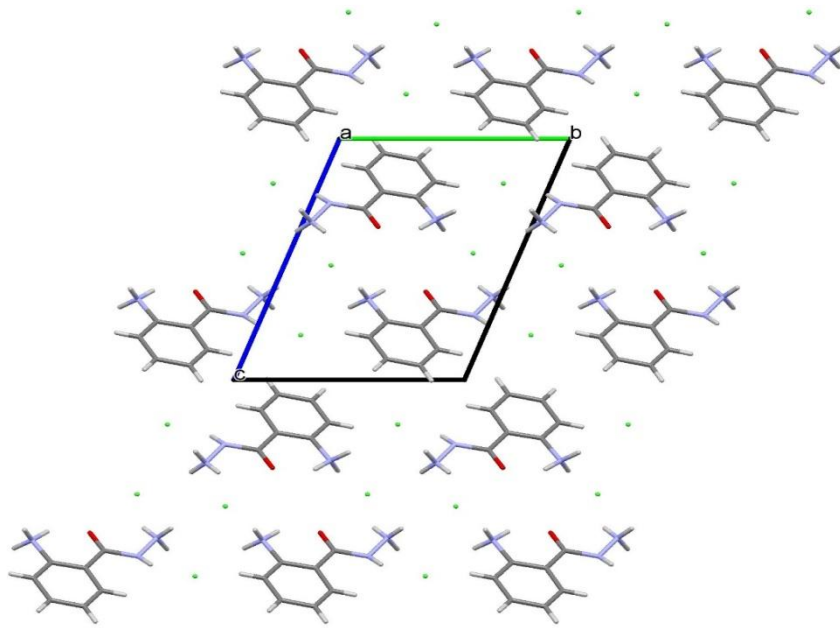


Figure3: The projection of the structure of the plane (bc) shows an alternation

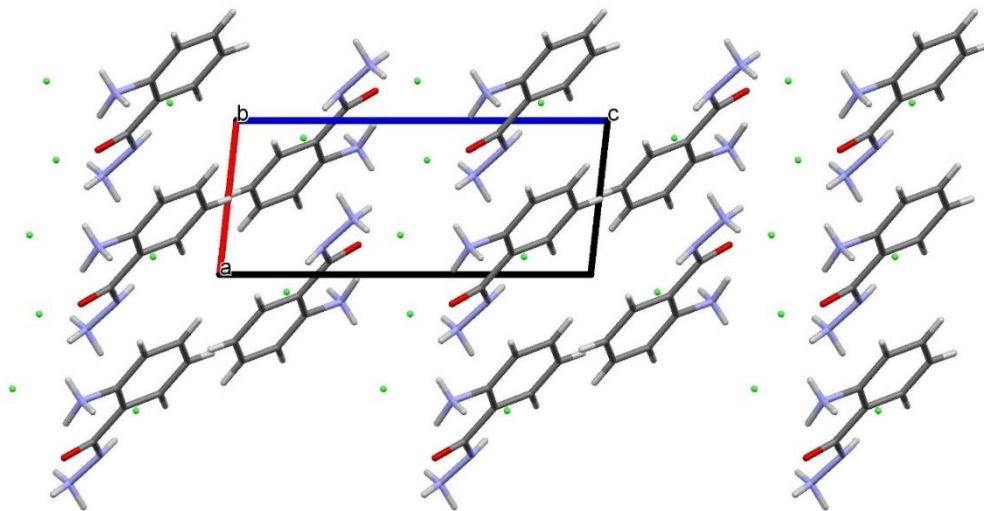


Figure4: The projection of the structure of the plane (ac) shows an alternation

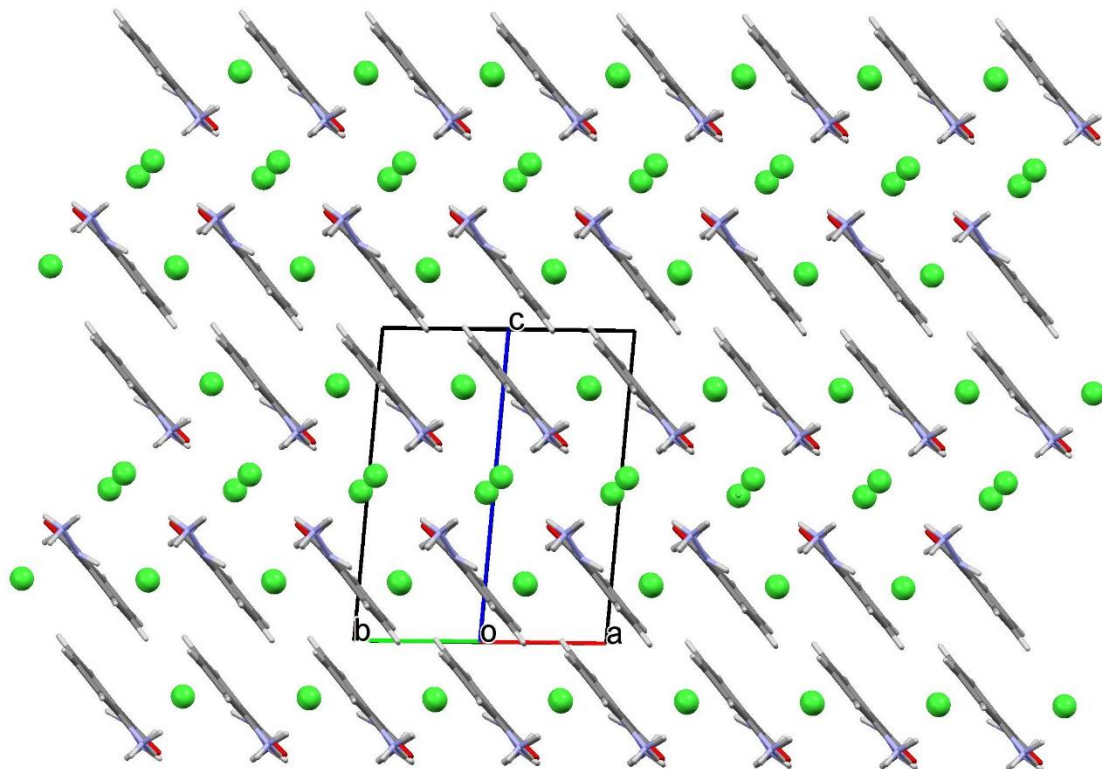


Figure5: The projection of the structure of the plane (110) shows an alternation

The projection of the structure on the plane (bc) shows an alternation of continuous and ions along the axis b, the forming layers at $C=1/4$ and $C=3/4$

alternating anions and cation-anion layers with $C=0$ and $C=1$. The layers of anions Cl^- are interposed between these double anion-cation mixed layers these layers are separated by a layer of chloride ions at $C=1/2$. The view of the structure in the plane (110) allows us to confirm the arrangement of cations and anions in the network, the anion layers separated two double anion-cation layers at $C=0$.

The projection of the structure of the (ac), (bc) and (110) plans shows that there are not strong bonds of covalent bonding types which ensure the cohesion in the crystal between the cationic part $[C_7H_{11}ON_3]^{2+}$ and the anionic part Cl^- . This brings us to think that this cohesion will be answered by the hydrogen bonding.

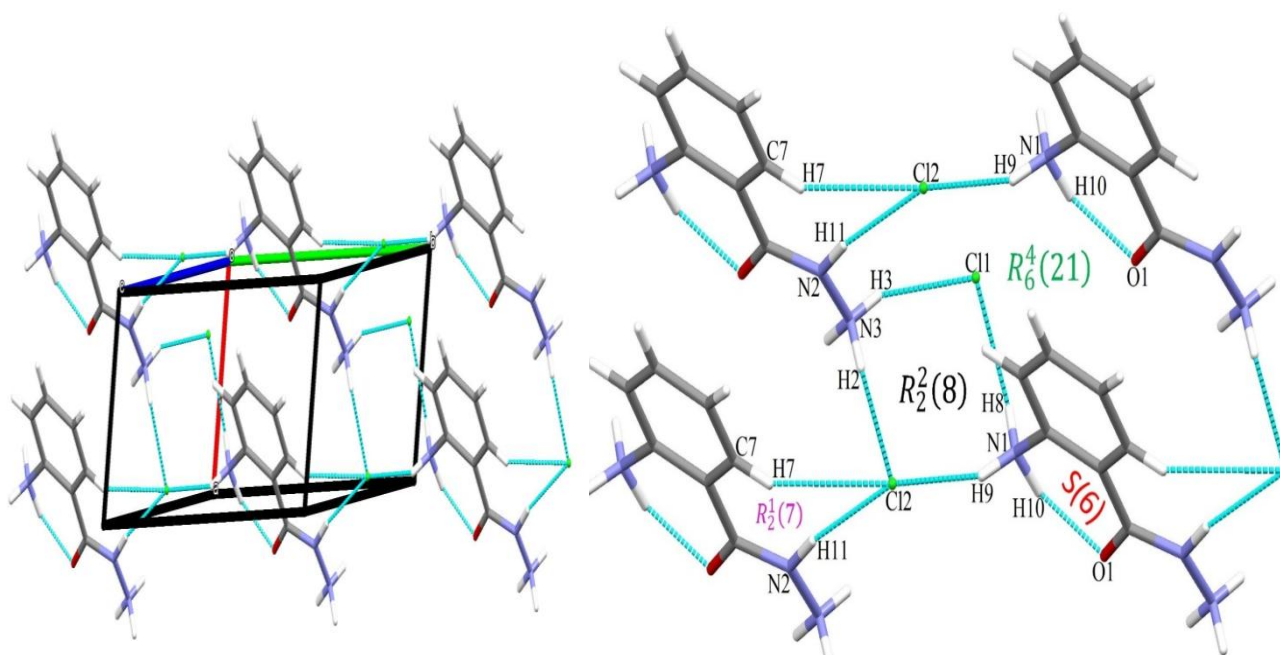


Figure6: The hydrogen bonds (dashed lines) in (I), viewed down the b axis.

Along the b the nitrogen and carbon atoms the structure links the molecule chains along the b axis by establishing intermolecular hydrogen bonds of the C-H... Cl and N-H... Cl type and form by combining a succession of cycles $R_2^1(7)$, $R_2^2(8)$ and $R_6^4(21)$ and the intermolecular hydrogen bonds connect the nitrogen of the NH_3 group with the oxygen atom of the C=O group forming an **S (6)** rings.

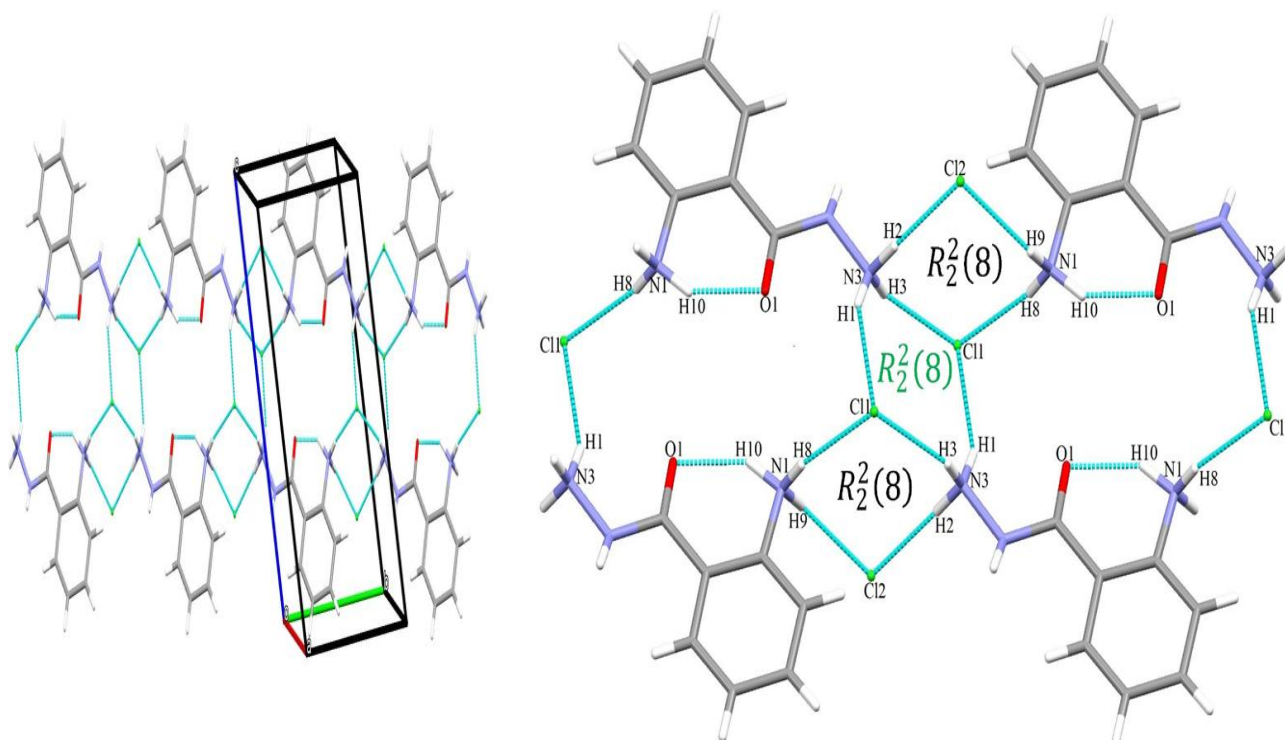
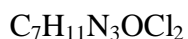


Figure6: The hydrogen bonds (dashed lines) in (I), viewed down the C axis.

The sequence of the structure along the C axis is built on the hydrogen bonds of type N-H... Cl form a succession of motifs Cycle $R_2^2(8)$

EXPERIMENTAL:

Crystal Data



$Mr = 224.09$

$V = 488.5(6) \text{ \AA}^3$

Triclinic P-1

$Z = 2$

$a = 4.817(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 109.161(5)^\circ$

$b = 9.150(5) \text{ \AA}$

$\beta = 92.209(5)^\circ$

$c = 12.033(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 101.155(5)^\circ$

Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 0.628$

T=293K

0.20×0.10×0.08

Data collection

Bruker Apex diffractometre

Measured reflections 13892 3157 reflections with $I > 2\sigma(I)$

Independent reflections 3954 $R_{int}=0.0215$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0329$ 162 parameters

wR = 0.0867 H-atom parametres constrained

S = 1.052 $\Delta\rho_{min}(e \text{ \AA}^{-3}) = -0.26$, $\Delta\rho_{max}(e \text{ \AA}^{-3}) = 0.47$

Table1. Hydrogen-bond geometrie ($\text{\AA}, ^\circ$)

$D-H \cdots A$	$D-H$ (\AA)	$H \cdots A$ (\AA)	$D \cdots A$ (\AA)	$D-H \cdots A$ ($^\circ$)
N3—H1 \cdots Cl1 ⁱ	0.83 (2)	2.38 (2)	3.129 (4)	150 (2)
N3—H2 \cdots Cl2 ⁱⁱ	0.881 (19)	2.22 (2)	3.101 (4)	176.6 (17)
N3—H3 \cdots Cl1 ⁱⁱⁱ	0.801 (19)	2.409 (19)	3.167 (4)	158.2 (19)
N1—H9 \cdots Cl2 ⁱⁱ	0.90 (3)	2.35 (3)	3.190 (4)	156 (2)
N1—H8 \cdots Cl1 ^{iv}	0.76 (2)	2.36 (2)	3.116 (4)	169 (2)
N1—H10 \cdots O1 ⁱ	0.94 (3)	1.84 (3)	2.663 (3)	146 (2)
C7—H7 \cdots Cl2 ⁱⁱ	0.93 (3)	2.90 (2)	3.703 (3)	144.95 (2)
N2—H11 \cdots Cl2 ^v	0.845 (19)	2.27 (2)	3.087 (3)	163.5 (18)

Codes de symétrie : **(i)** $x-1, y, z$; **(ii)** $x-1, y-1, z$; **(iii)** $-x, -y, -z+1$; **(iv)** $-x+1, -y+1, -z+1$;
(v) $x, y-1, z$.

Data collection: APEX2 [7]; cell refinement : SAINT [7] ; data

reduction :SAINT ; program (s) used to solve structure : SIR 2002 [7];program(s) used to

refline structure : SIR2002 [8]; program(s) used to refine structure :SHELXL97

[9];molecular graphics:ORTEP-3 for Windows [10]; Software used to perapare material for

publication: WinGx[10],Mercury [11].

Tableau 1 :

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes

Atomes	X	Y	z	U(eq) [Å ²]
O1	-0.1922 (2)	0.33423 (11)	0.36517 (9)	0.0327 (3)
N1	0.1769 (3)	0.57221 (13)	0.33543 (11)	0.0295 (3)
N2	-0.1731 (2)	0.08128 (12)	0.26771 (10)	0.0267 (3)
N3	-0.3574 (3)	0.03423 (14)	0.34403 (11)	0.0284 (3)
C1	-0.0845 (3)	-0.0845 (3)	0.29148 (10)	0.0233 (3)
C2	0.1371 (2)	0.28668 (13)	0.21914 (10)	0.0229 (3)
C3	0.2625 (3)	0.44610 (14)	0.24218 (11)	0.0239 (3)
C4	0.4732 (3)	0.49181 (16)	0.17723 (13)	0.0304 (3)
C5	0.5602 (3)	0.37803 (18)	0.08633 (13)	0.0339 (4)
C6	0.4340 (3)	0.21873 (17)	0.05984 (13)	0.0343 (4)
C7	0.2275 (3)	0.17424 (15)	0.12581 (12)	0.0302 (3)
Cl1	0.25668 (7)	0.20293 (4)	0.52482 (3)	0.0320 (1)
Cl2	0.11469 (7)	0.79593 (4)	0.18517 (3)	0.0325 (1)

Tableau 2 :

Coordonnées des atomes d'hydrogène et facteurs d'agitation thermiques isotropes

Atomes	X	Y	z	U(iso) [Å ²]
H1	-0.430 (4)	0.107 (3)	0.3833 (18)	0.045 (5)*
H2	-0.510 (4)	-0.030 (2)	0.2985 (17)	0.035 (5)*
H3	-0.288 (4)	-0.009 (2)	0.3825 (17)	0.034 (5)*
H4	0.55565	0.59860	0.19480	0.0364*
H5	0.70254	0.40797	0.04306	0.0407*
H6	0.48895	0.14212	-0.00241	0.0411*
H7	0.14643	0.06722	0.10793	0.0363*
H8	0.310 (5)	0.623 (3)	0.3767 (19)	0.044 (6)*

H9	0.107 (5)	0.634 (3)	0.3017 (19)	0.049 (6)*
H10	0.033 (5)	0.523 (3)	0.370 (2)	0.055 (6)*
H11	-0.081 (4)	0.012 (2)	0.2347 (17)	0.042 (5)*

Tableau 3 :

Paramètres de déplacement atomique (\AA^2)

Atomes	$U_{(1,1)}$ ou U	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(1,2)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(2,3)}$
O1	0.0365 (5)	0.0224 (4)	0.0412 (5)	0.0093 (4)	0.0168 (4)	0.0106 (4)
N1	0.0291 (5)	0.0194 (4)	0.0373 (6)	0.0040 (4)	0.0064 (4)	0.0067 (4)
N2	0.0289 (5)	0.0196 (4)	0.0328 (5)	0.0053 (4)	0.0099 (4)	0.0097 (4)
N3	0.0307 (5)	0.0228 (5)	0.0333 (5)	0.0045 (4)	0.0092 (4)	0.0120 (4)
C1	0.0228 (5)	0.0195 (4)	0.0276 (5)	0.0047 (4)	0.0027 (4)	0.0082 (4)
C2	0.0228 (5)	0.0202 (4)	0.0264 (5)	0.0048 (4)	0.0038 (4)	0.0087 (4)
C3	0.0232 (5)	0.0210 (5)	0.0288 (5)	0.0057 (4)	0.0045 (4)	0.0094 (4)
C4	0.0286 (6)	0.0265 (5)	0.0391 (7)	0.0050 (5)	0.0080 (5)	0.0155 (5)
C5	0.0326 (7)	0.0379 (7)	0.0390 (7)	0.0111 (6)	0.0145 (5)	0.0203 (6)
C6	0.0414 (7)	0.0321 (6)	0.0325 (6)	0.0130 (6)	0.0143 (5)	0.0114 (5)
C7	0.0365 (7)	0.0229 (5)	0.0305 (6)	0.0067 (5)	0.0089 (5)	0.0075 (4)
Cl1	0.0299 (2)	0.0316 (2)	0.0333 (2)	0.0064 (1)	0.0052 (1)	0.0095 (1)
Cl2	0.0353 (2)	0.0231 (2)	0.0405 (2)	0.0085 (1)	0.0097 (1)	0.0108 (1)

Tableau 4:

Paramètres géométriques :

1-Distances interatomiques (\AA)

Atomes	Distances (\AA)	Atomes	Distances (\AA)
O1—C1	1.228 (2)	C1—C2	1.490 (2)
N1—C3	1.460(2)	C2—C3	1.397 (2)
N2—N3	1.411 (2)	C2—C7	1.401 (2)
N2—C1	1.360(2)	C3—C4	1.388 (2)

N1—H8	0.76 (2)	C4—C5	1.383 (3)
N1—H9	0.90 (3)	C5—C6	1.390 (3)
N1—H10	0.94 (3)	C6—C7	1.379 (3)
N2—H11	0.845(19)	C4—H4	0.9300
N3—H1	0.83 (2)	C5—H5	0.9300
N3—H2	0.881(19)	C6—H6	0.9300
N3—H3	0.801(19)	C7—H7	0.9300
C11...N3 ⁱ	3.129(4)	N3...O1	2.629 (3)
C11...C1	3.344(4)	N3...C11	3.376 (4)
C11...N2	3.384(4)	N3...C11 ^{iv}	3.167 (4)
C11...N3	3.376(4)	N3...C11 ^{vii}	3.129 (4)
C11...O1	3.465(4)	N2...H7	2.4900
C11...N1 ⁱⁱ	3.329(4)	C1...C11	3.344 (4)
C11...N1 ⁱⁱⁱ	3.116 (4)	C1...C6 ^{vii}	3.487 (4)
C11...N3 ^{iv}	3.167(4)	C2...C5 ^{vii}	3.523 (4)
C12...N2 ^v	3.087(3)	C4...C12	3.526 (4)
C12...N3 ^{vi}	3.101(4)	C5...C2 ⁱ	3.523 (4)
C12...C4	3.526(4)	C6...C1 ⁱ	3.487 (4)
C12...N1	3.190(4)	C1...H10	2.39(3)
C11...H1 ⁱ	2.38 (2)	C7...H11	2.59(2)
C11...H10 ⁱⁱ	3.04 (3)	H1...C11 ^{vii}	2.38(2)
C11...H3 ^{iv}	2.409(19)	H1...O1	2.25(3)
C11...H8 ⁱⁱⁱ	2.36 (3)	H2...C12 ^x	2.22(2)
C11...H3	3.01 (2)	H3...C11	3.01(2)
C11...H9 ⁱⁱ	2.98 (2)	H3...C11 ^{iv}	2.409 (19)
C12...H9	2.35 (3)	H4...C12	3.0600
C12...H11 ^v	2.27 (2)	H4...C12 ⁱ	2.9700
C12...H2 ^{vi}	2.22 (2)	H4...H8	2.4900
C12...H4 ^{vii}	2.9700	H4...H9	2.5800

C12...H4	3.0600	H5...C12 ^{viii}	3.0400
C12...H7 ^v	2.9000	H6...C12 ^{viii}	3.0900
C12...H6 ^{viii}	3.0900	H7...N2	2.4900
C12...H5 ^{viii}	3.0400	H7...C12 ^{ix}	2.9000
O1...N1	2.663(3)	H7...H11	2.0500
O1...C11	3.465(4)	H8...C11 ⁱⁱⁱ	2.36(2)
O1...N3	2.629(3)	H8...H4	2.4900
O1...H10	1.84 (3)	H9...C11 ⁱⁱ	2.98(2)
O1...H1	2.25 (3)	H9...C12	2.35(3)
N1...C12	3.190(4)	H9...H4	2.5800
N1...C11 ⁱⁱ	3.329(4)	H10...C11 ⁱⁱ	3.04(3)
N1...C11 ⁱⁱⁱ	3.116 (4)	H10...C1	2.39(3)
N1...O1	2.663(3)	H10...O1	1.84(3)
N2...C12 ^{ix}	3.087(3)	H11...C7	2.59(2)
N2...C11	3.384(4)	H11...H7	2.0500
N3...C12 ^x	3.101(4)	H11...C12 ^{ix}	2.27(2)

Les codes de symétries :

- (i) : x+1, y, z
- (ii) : -x, -y+1, -z+1
- (iii) : -x+1, -y+1, -z+1
- (iv) : -x, -y, -z+1
- (v) : x, y+1, z
- (vi) : x+1, y+1, z
- (vii) : x-1, y, z
- (viii) : -x+1, -y+1, -z
- (ix) : x, y-1, z
- (x) : x-1, y-1, z

2- Les angles des liaisons (°)

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
N3—N2—C1	116.58 (11)	C1—C2—C7	121.90 (11)
C3—N1—H10	106.8(16)	C1—C2—C3	120.74 (11)
H8—N1—H9	108 (3)	C3—C2—C7	117.36 (11)
H8—N1—H10	116 (2)	N1—C3—C4	117.01 (12)
H9—N1—H10	110 (2)	N1—C3—C2	121.43 (12)
C3—N1—H9	108.2(14)	C2—C3—C4	121.56 (12)

C3—N1—H8	108.0(18)	C3—C4—C5	119.79 (14)
C1—N2—H11	125.5(13)	C4—C5—C6	119.76 (14)
N3—N2—H11	112.3 (13)	C5—C6—C7	120.06 (14)
N2—N3—H3	113.3 (14)	C2—C7—C6	121.45 (13)
H1—N3—H2	100 (2)	C3—C4—H4	120.00
H1—N3—H3	114 (2)	C5—C4—H4	120.00
H2—N3—H3	110.5 (19)	C4—C5—H5	120.00
N2—N3—H1	112.0 (17)	C6—C5—H5	120.00
N2—N3—H2	106.2(13)	C5—C6—H6	120.00
O1—C1—N2	120.51 (12)	C7—C6—H6	120.00
O1—C1—C2	124.01 (12)	C2—C7—H7	119.00
N2—C1—C2	115.44 (11)	C6—C7—H7	119.00

3- les angles de torsion (°)

Atomes	Angles (°)
N3—N2—C1—O1	-9.75 (18)
N3—N2—C1—C2	172.76 (11)
O1—C1—C2—C3	8.11 (19)
O1—C1—C2—C7	-171.70 (13)
N2—C1—C2—C3	-174.50 (11)
N2—C1—C2—C7	5.70 (17)
C1—C2—C3—N1	-1.51 (19)
C1—C2—C3—C4	178.73 (12)
C7—C2—C3—N1	178.30 (12)
C7—C2—C3—C4	-1.46 (19)
C1—C2—C7—C6	-179.60 (13)
C3—C2—C7—C6	0.59(19)
N1—C3—C4—C5	-178.91 (13)
C2—C3—C4—C5	0.9 (2)

C3—C4—C5—C6	0.7 (2)
C4—C5—C6—C7	-1.5 (2)
C5—C6—C7—C2	0.9 (2)

4. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université de Constantine 1, Algeria. Thanks are due to MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique).

5. REFERENCES

- [1] M.G.A. Wahed, S.A. Wanees, M. Elgand, and S.A.E. Haleem, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2004, 69, 255
- [2] A. Maiti and S. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.*, 1989, 36, 131
- [3] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T (2005). *Appl. Phys. A*, 81, 963–968.
- [4] Knutson, J. L. & Martin, J. D. (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699–4705
- [5] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. (2001). *Chem. Mater.* 13, 3728–3740.
- [6] Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, 286, 945–947.
- [7] Burker (2006). APEX2 and SAINT. Burker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- [8] Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [9] Scheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst. A* 64, 112–122.
- [10] Farrugia, L.J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [11] Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453–457

Crystal structure of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde $C_{10}H_{12}O_4$ determined by X-ray diffraction and compared to molecular conformation calculated from quantum chemistry (DFT)

H. Bouraoui^{1,2} *, A. Boudjada¹, Y. Mechehoud³ M.Medjeni¹, J. Meinel⁴

E-Mail: lehazem@yahoo.fr

¹ *Laboratoire de Cristallographie, Université Mentouri, Constantine, Algérie.*

² *Univ. Ouargla, Fac. des Mathématiques et Sciences de la Matière, route de Ghardaia, Ouargla 30000, Algeria.*

³ *Laboratoire VAREN, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri-Constantine, 25000 Constantine, Algeria*

⁴ *Institut de chimie, université de Rennes 1, LCSIM UMR 6511, 35042 Rennes, France*

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

ABSTRACT

In this study, we present on the one hand the crystalline structure of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde ($C_{10}H_{12}O_4$) from the x-rays' diffraction at ambient temperature and on the other hand the molecular conformation of this compound from the calculations of density functional theory (DFT). This compound crystallizes in the triclinic system, space group $P 1 21/n$ and $Z = 5$. The calculation's results of the quantum mechanics using the Gaussian03 program chain (DFT) with functional B3LYP and the basis set 6-311G (d) and 6-31G(d) led to try different conformations of symmetry C_1 with neighboring minimum formation energies. By taking into account the calculation's results of the functional B3LYP / 6-311G (d) compared to the experience we find a Good agreement with the differences are between $\pm 0.009^\circ$ for bond angles and $\pm 0.050 \text{ \AA}$ for bond lengths.

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

RESUME

Dans cette étude nous présentons d'une part la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde ($C_{10}H_{12}O_4$) à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante et d'autre part la conformation moléculaire de ce même composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce composé cristallise dans le système triclinique avec le groupe spatial $P 1 21/n$ and $Z = 5$. L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a . Les résultats de calcul de la mécanique quantique en utilisant la chaîne de programme Gaussian03 (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G(d) et 6-31G(d) ont conduit à trois conformations moléculaires différentes de symétrie C_1 avec des énergies de formation minimales voisines. En prenant en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle B3LYP /6-311 G(d) comparés à l'expérience on trouve un bon accord avec des écarts compris entre $\pm 0.009^\circ$ pour les angles de liaison et $\pm 0.050 \text{ \AA}$ pour les longueurs de liaison.

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

1. INTRODUCTION

Cette recherche est orientée vers l'étude, à l'état cristallin, de dérivés benzéniques, substitués par des méthyles et des halogènes.

Le présent travail fait partie d'une recherche de notre groupe sur le solide moléculaire. Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de liaison, les angles de torsion, et les facteurs d'agitation thermiques. Les champs de force à l'origine de la déformation d'une molécule à l'état solide, expliquent l'équilibre subtil entre les forces intramoléculaires et intermoléculaire qui déterminent la cohésion dans le cristal. La liaison halogène est une interaction non covalente qui est formée entre un atome halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Parmi les différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles qui existent. Elle est aussi efficace que la liaison hydrogène pour guider l'assemblage moléculaire, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire, car l'orientation des molécules à l'état solide peut se prédire raisonnablement. Alors que dans une molécule isolée ces déformations peuvent provenir de l'encombrement stérique des

substituant volumineux. Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances interatomiques, les angles, les angles de torsion, et les paramètres de déplacement atomiques.

Un des problèmes dans les cristaux moléculaires, est celui de la dynamique des protons, l'influence des rotateurs du groupement méthyle (CH₃) dans les transitions structurales, le problème de couplage et l'existence de l'effet tunnel. Dans notre cas le couplage n'existe pas du fait de la présence en position para des deux groupements méthyles dans le composé étudié 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.

L'un des objectifs de notre travail est d'abord de déterminer la structure cristalline de la série des produits benzéniques qui est 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.

En parallèle à ce travail cristallographique, nous avons fait des calculs théoriques de conformation moléculaire de ces produits en utilisant les méthodes de chimie quantique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec des fonctionnelles de corrélation et d'échange pour ne citer que la B3LYP des jeux de base suffisamment étendues et adaptées pour les molécules organiques 6-31G(d) et 6-311G(d) et puis nous présentons une étude comparative de géométries moléculaires calculées par la mécanique quantique (DFT), pour une molécule isolée avec celles établies par la (DRX).

2. Résultats et discussion

2.1. Détermination de la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K par la diffraction des rayons X

2.1.1. Synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde

La synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde, C₁₀H₁₂O₄, a été entreprise au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1.

La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol (CH₃OH), Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes, la chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

2.1.2. Collecte des intensités

L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement maclés et il a fallu en conséquence examiner un grand nombre de cristaux pour trouver des monocristaux vraiment uniques.

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à $T = 293\text{K}$ sur un diffractomètre à quatre cercles de type XCalibur du laboratoire de cristallographie de l'université Constantine en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD « charge coupled device » et un monochromateur de graphite. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing, 1995) [1].

Données cristallographiques

Formule chimique	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$
Masse molaire	196.20
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	$P 1 2_1/n 1$
$a(\text{Å})$	4.0759(8)
$b(\text{Å})$	7.454(2)
$c(\text{Å})$	31.817(5)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90.81
$\gamma(^{\circ})$	90
Z	5
$V(\text{Å}^3)$	966.5(4)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.08x0.06
Densité calculée (mg m^{-3})	1.35
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	495
Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	Blanc
F(000)	416.000
$\mu \text{ mm}^{-1}$	0.104

Collecte des données

Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	X Calibur
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
Nombre de réflexions mesurées	4059
Nombre de réflexions indépendantes	2495
R_{int} %	0.0188
Θ_{min} (°)	3.4
Θ_{max} (°)	
h	31.9
k	-6 $\rightarrow h \rightarrow 4$
l	-11 $\rightarrow k \rightarrow 5$
	-30 $\rightarrow l \rightarrow 46$

Données de l'affinement

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1260
Nombre de paramètres affinés	127
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres (32.0, -30.8, 23.5)
Facteur d'affinement R%	5.1
Facteur d'affinement pondéré Rw%	4.1
S	1.15
(Δ/σ) max	0.0077
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0.48
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0.24

Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[2]

Table 1: Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du
2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à température ambiante

Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement sont résumées dans le (Table 1).

2.1.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure de 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde a été faite par les méthodes directes grâce à la chaîne de programmes WINGX [3], SIR92 (Cascarano et al. 1996) [4].

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [5] et ont porté sur 127 paramètres. Ces derniers correspondent à 14 atomes (carbones, oxygènes), chacun avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes, des 14 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, ont été entrepris et suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes.

Une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Ces derniers sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro ou Hydrogens de CRYSTALS et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding".

Le dernier cycle d'affinement des 14 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [6] avec 1260 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivant: $R_w = 4.1\%$, $R = 5.1\%$.

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\max} = 0.48 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$).

2.1.4. Description et discussion de la structure cristalline

La conformation moléculaire moyenne de symétrie $P1\ 2_1/n$ de 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293 K est représentée sur les (Figure 1 et 2) qui illustrent respectivement les longueurs de liaison et les angles de valence où chacun des groupements méthyle présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique. Chaque groupement méthyle de la molécule présente une liaison C-H presque éclipsée dans le plan moyen du cycle aromatique avec des angles de torsion $C2-O2-C8-H83 = 179^\circ$, $C4-O3-C9-H91 = 177.5^\circ$ et $C5-O4-C10-H103 = 176.2^\circ$. Les méthyles mitoyens ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule tout en pointant l'une par rapport à l'autre. Quant au troisième méthyle ainsi que l'hydroxyde OH ils ont chacun une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule et orientée l'une vers l'autre. Les angles exocycliques $Car-O-Cm$ (méthyle) sont tous équivalents et égaux à une valeur moyenne de 118° . Une différence significative de 2° est trouvée pour les angles exocycliques $Car-Car-O$ des deux méthyles mitoyens.

La conformation moyenne de la molécule dans le cristal montre que, les atomes d'hydrogènes éclipsés compris appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec un léger écart de 0.06 \AA . Ceci signifie une planéité presque parfaite de la molécule. Le périmètre de cycle benzénique est de 8.31 \AA . La valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ est de 1.385 \AA pour le cycle benzénique.

Le plus grand angle exocyclique $C6-C5-O4 = 125.7^\circ$ (adjacent à la plus courte liaison $Car-Car$ ($C6-C5 = 1.36 \text{ \AA}$)) des angles $Car-Car-O$ peut être la conséquence d'une force d'origine répulsive entre le groupement méthyle ($Cm10$) et l'oxygène $O7$ de l'hydroxyde OH et/ou de l'hydrogène $H7$ de la liaison éclipsée $C6-H61$ ($C5-C6-H61 = 120.80^\circ$) et ce même groupement méthyle ($Cm10$).

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison O-Cme et C-O [$O-Cme = 1.43 \text{ \AA}$, $Car-O = 1.36 \text{ \AA}$]. ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Table 2 et Table 3).

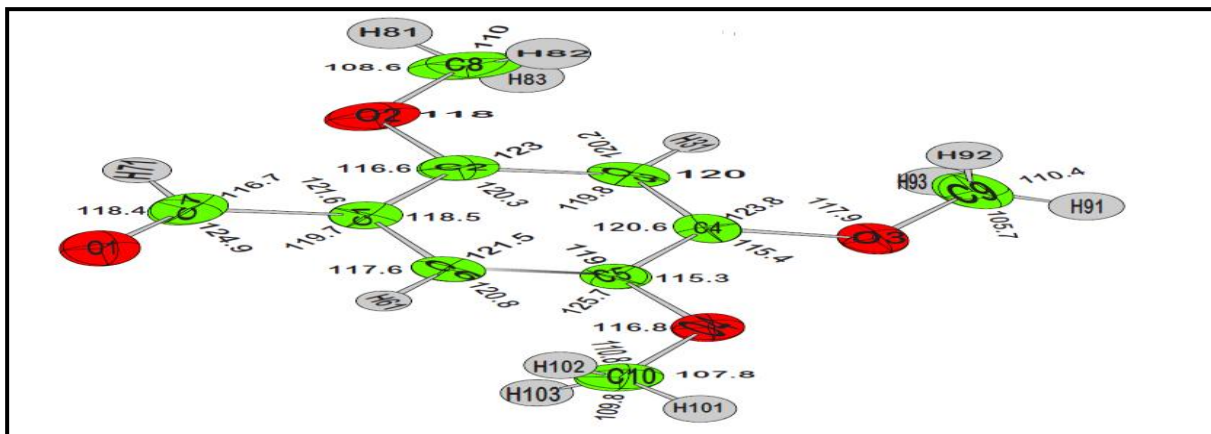


Fig.1. Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°)

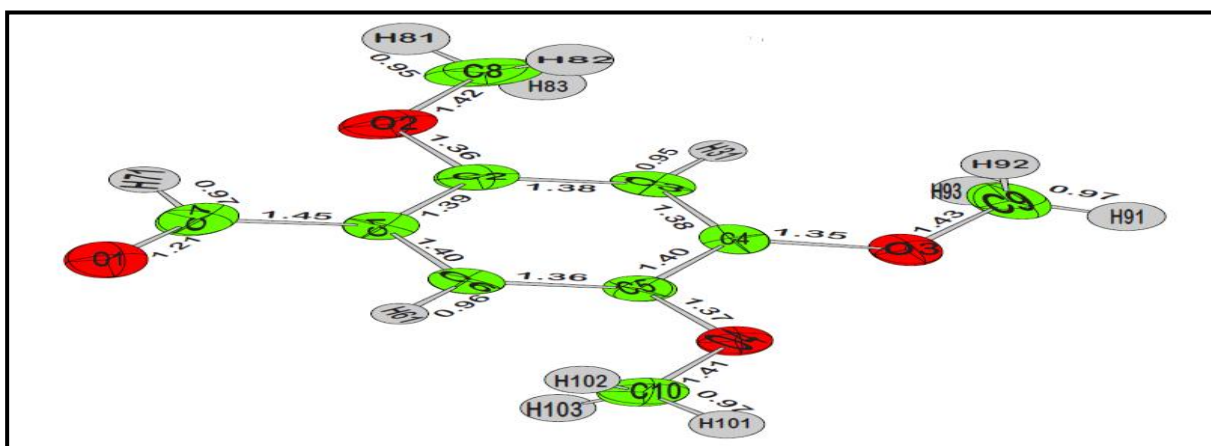


Fig.2. Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes, les atomes d'hydrogène non compris, avec le sous-programme MOLAX de CRYSTALS[5]. L'angle entre la normale à ce plan moléculaire est de **150.17°** par rapport à l'axe *a*, **64.57°** par rapport à l'axe *b* et **103.81°** par rapport à l'axe *c*.

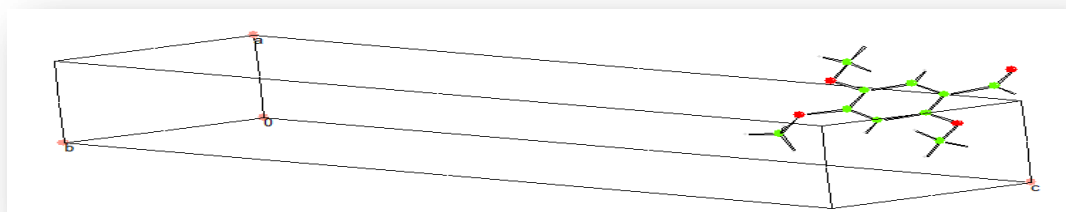


Fig.3. Vue de molécules suivant les directions : [001], [010], [100].

L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique a donc suivant la direction [100] (Figure 4).

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique suivant les directions cristallographique a, b et c fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes b et c . L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique c avec des angles $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$ ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde (Figure 4).

Une autre vue de l'empilement des molécules de l'unité asymétrique (figure 5) fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes b et c . L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique b avec des angles $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$ formant des colonnes qui se propagent selon la direction de cet axe montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules.

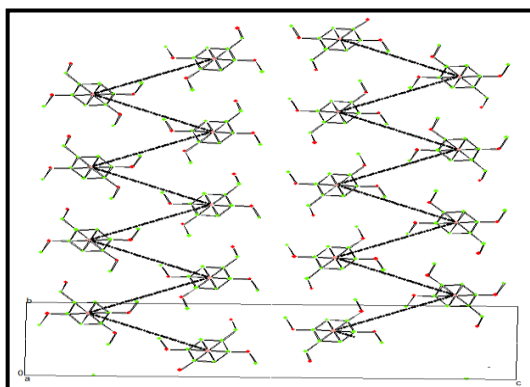


Fig.4. Empilement moléculaire, suivant l'axe a . avec $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$.

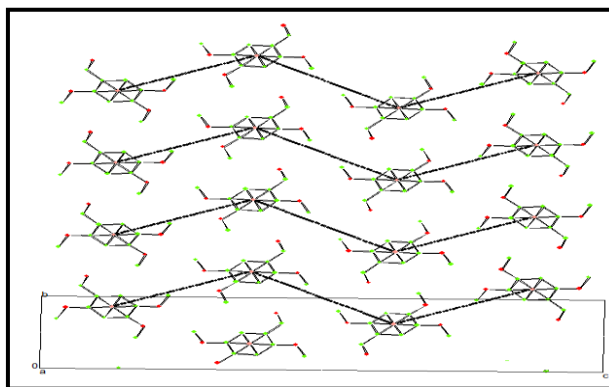


Fig5. Empilement moléculaire, suivant l'axe a . avec $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$.

Dans la Figure 6 est montré que l'arrangement des molécules sont à l'aplomb les uns par rapport aux autres avec un empilement moléculaire de type $\pi-\pi$ (centroïde-centroïde) suivant la direction [010]. Les centres de gravité Cg de chacun des cycles benzéniques le long de l'axe b sont distants de 4.04 \AA signifie que les interactions de type $\pi-\pi$ ont une contribution significative dans la cohésion du cristal.

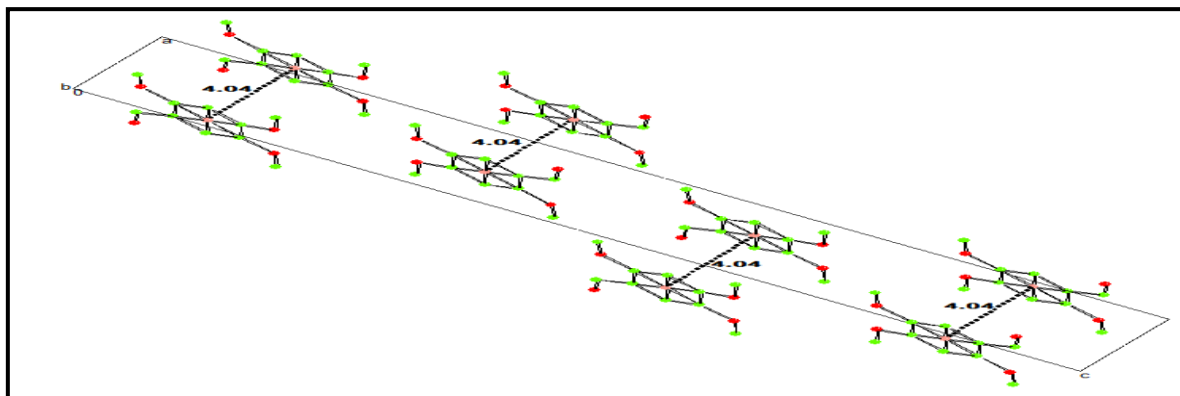


Fig.6.Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant les interactions de type π - π (centroïde-centroïde) = 4.04 Å

Le plus petit contact entre l'atome d'oxygène du groupement methoxy et les atomes de carbone du cycle aromatiques, noté [O...Car=3.646 Å], correspond à [O2...C1=3.646 Å], (Figure 7), est supérieur à 3.20 Å, somme des rayons de van der waal's. Donc le groupement methoxy par l'intermédiaire de son atome d'oxygène O2 est proche voisin de carbone aromatique C1.

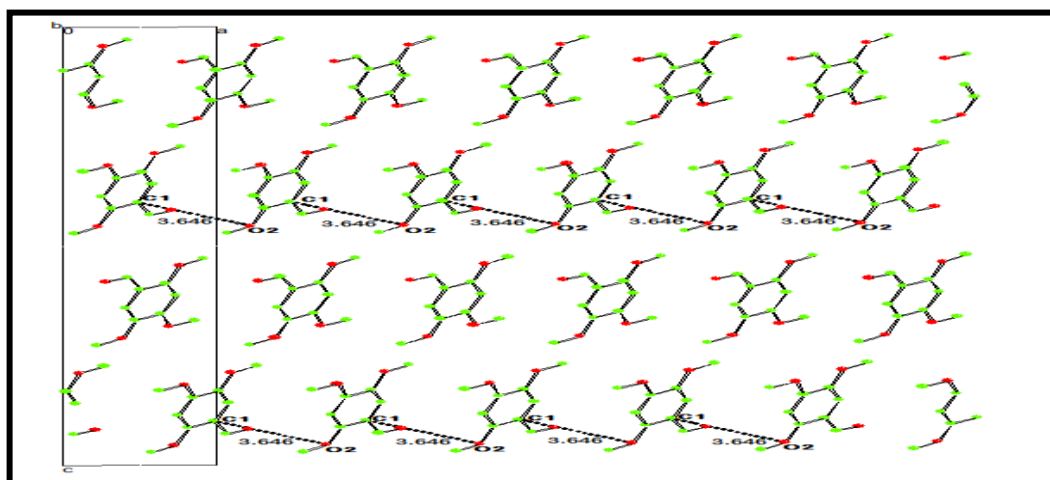


Fig.7.: Empilement moléculaire suivant la direction [010] avec les plus courtes distances de contact O...Car=3.646 Å comparée à la distance de van der Waals (vdW) [3.20 Å vdW]

L'interaction de type $C_m \dots C_m$ joue un rôle important dans l'empilement cristallin avec la plus courte distance de contacte ($C_m \dots C_m = 3.391$ Å) comparée à la distance de van der Waal's (vdW) [3,55 Å vdW] (Figure 8).

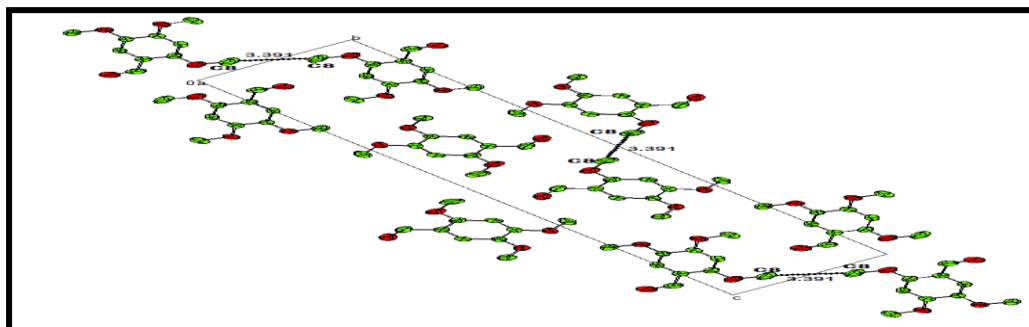


Fig.8. Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact $C_m \dots C_m = 3.391 \text{ \AA}$ comparée à la distance de van der Waal's (vdW) [3,55 ÅvdW]

Dans la figure 9, sont imagées les plus courtes distances de contact le long de l'axe a entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle et les atomes d'oxygène O3, notées [$C_m - H101 \dots O3 = 2.57 \text{ \AA}$] comparée à la distance de van der Waals (vdW) [2.60 Å (vdW)], ce qui signifie que les liaisons d'hydrogène ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.

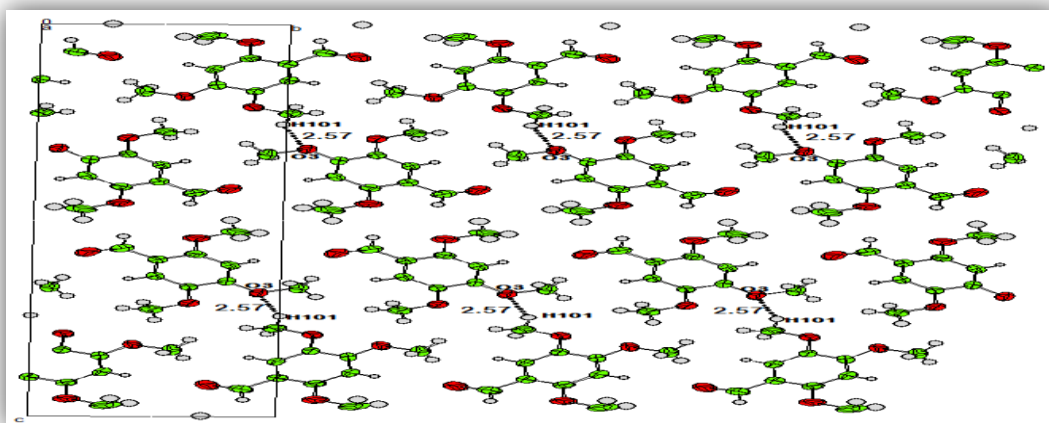


Fig.9. Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [100] montrant la plus courte distance de contact $H101 \dots O3 = 2.57 \text{ \AA}$ [2.60 Å (vdW)]

L'empilement moléculaire 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde dans le cristal suivant la direction [100] montre les plus courtes distances de contact $C_m \dots O$ des carbones méthyles avec l'oxygène comprises entre **3.31 et 3.93 Å** où la somme des rayons de van der Waals de ces rayons est (**3.20 Å**). Ces distances supérieures à 3.20 Å sont probablement dues aux répulsions entre électrons libres. La taille d'un atome dépend de la façon dont il est "comprimé" par des forces extérieures. L'explication de ce phénomène est la "réduction" de la taille de l'atome due au déplacement de la densité électronique vers les atomes d'oxygène les plus électronégatifs.

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et les taux d'occupation de chacun des atomes de la molécule sont données dans le Table 2. L'analyse des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du cycle $U_{eq} \approx 0.0402 \text{ \AA}^2$ qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La plus grande agitation thermique est observée pour l'atome d'oxygène O1 avec une valeur **0.0831 \AA^2** aux atomes d'oxygène O2 (**0.0692 \AA^2**), O3 (**0.0502 \AA^2**) et O4 (**0.0509 \AA^2**) qui présentent une agitation thermique plus faible. Les atomes de carbone C8 (**0.0759 \AA^2**) et C7 (**0.0628 \AA^2**) présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes d'oxygène O1(**0.0831 \AA^2**) et O2(**0.0692 \AA^2**) auxquelles ils sont respectivement liés. Le facteur de déplacement de l'atome d'hydrogène H92 est le plus grand comparé aux autres atomes d'hydrogène du reste de la molécule qui est **0.0912 \AA^2** .

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (Table 3) montre une agitation thermique plus importante selon les axes de l'ellipsoïde U_{11} et U_{23} pour l'atome d'oxygène qui sont respectivement de **0.1356(19) \AA^2** et **0.0120(9) \AA^2** . Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon l'axe de l'ellipsoïde U_{11} avec des paramètres **0.0995(15) \AA^2** , **0.0649(11) \AA^2** et **0.0724(11) \AA^2** pour O2, O3, O4 respectivement. Il est intéressant de noter que les atomes de carbone méthyle C8 et O2, présentent les agitations les plus importantes dans la même direction de l'ellipsoïde U_{22} avec des valeurs respectives de **0.127(5) \AA^2** et **0.094(2) \AA^2** .

Le terme d'agitation thermique déterminé représente l'action de l'ensemble des modes de vibrations dans le cristal qui étaient le nuage de densité électronique lié à chaque atome.

Table 2: Coordonnées atomiques et fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K

Atome	x	y	z	$U_{iso/equiv}$	Occupation
O1	1.2166(6)	-0.2800(3)	0.91893(6)	0.0831	1.0000
O2	0.7307(5)	0.1558(2)	0.95540(5)	0.0692	1.0000
O3	0.8025(4)	0.41288(19)	0.81665(5)	0.0502	1.0000

O4	1.1079(4)	0.1352(2)	0.78951(4)	0.0509	1.0000
C1	0.9909(6)	0.0024(3)	0.90057(6)	0.0430	1.0000
C2	0.8231(6)	0.1543(3)	0.91429(6)	0.0440	1.0000
C3	0.7568(5)	0.2940(3)	0.88679(6)	0.0416	1.0000
C4	0.8555(5)	0.2828(3)	0.84554(6)	0.0370	1.0000
C5	1.0227(5)	0.1309(3)	0.83111(6)	0.0362	1.0000
C6	1.0887(5)	-0.0053(3)	0.85852(6)	0.0395	1.0000
C7	1.0728(7)	-0.1440(4)	0.92891(7)	0.0628	1.0000
C8	0.5799(8)	0.3142(4)	0.97114(8)	0.0759	1.0000
C9	0.6367(6)	0.5720(3)	0.82971(9)	0.0585	1.0000
C10	1.2739(7)	-0.0172(3)	0.77371(7)	0.0552	1.0000
H31	0.6433	0.3975	0.8962	0.0499	1.0000
H61	1.2089	-0.1092	0.8497	0.0486	1.0000
H71	1.0069	-0.1305	0.9579	0.0747	1.0000
H81	0.5327	0.2964	1.0001	0.1140	1.0000
H82	0.7311	0.4156	0.9680	0.1141	1.0000
H83	0.3749	0.3370	0.9555	0.1139	1.0000
H91	0.6308	0.6497	0.8054	0.0911	1.0000
H92	0.7592	0.6272	0.8523	0.0912	1.0000

H93	0.4179	0.5446	0.8389	0.0908	1.0000
H101	1.3311	0.0077	0.7448	0.0853	1.0000
H102	1.4730	-0.0413	0.7901	0.0851	1.0000
H103	1.1297	-0.1230	0.7748	0.0857	1.0000

Table 3: déplacement anisotropes en (\AA^2) du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde à 293K).

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.1356(19)	0.0571(11)	0.0569(11)	0.0120(9)	0.0067(11)	0.0378(13)
O2	0.0995(15)	0.0714(11)	0.0370(8)	-0.0019(8)	0.0150(9)	0.0274(11)
O3	0.0649(11)	0.0350(7)	0.0508(9)	0.0052(7)	0.0079(8)	0.0110(8)
O4	0.0724(11)	0.0411(8)	0.0396(8)	0.0043(7)	0.0146(8)	0.0138(8)
C1	0.0545(14)	0.0383(11)	0.0362(11)	0.0008(10)	0.0007(10)	0.0040(11)
C2	0.0533(14)	0.0457(12)	0.0332(10)	-0.0045(9)	0.0031(10)	0.0056(11)
C3	0.0458(13)	0.0342(10)	0.0449(12)	-0.0095(9)	0.0035(10)	0.0050(10)
C4	0.0383(12)	0.0292(9)	0.0436(11)	0.0024(9)	-0.0006(9)	-0.0002(9)
C5	0.0430(12)	0.0310(10)	0.0345(10)	-0.0019(8)	0.0046(9)	-0.0022(9)
C6	0.0483(13)	0.0311(10)	0.0391(11)	-0.0042(9)	0.0037(10)	0.0048(10)
C7	0.090(2)	0.0589(15)	0.0395(12)	0.0092(12)	0.0051(13)	0.0182(15)
C8	0.093(2)	0.094(2)	0.0415(13)	0.0155(14)	0.0090(13)	0.0369(18)
C9	0.0649(17)	0.0365(11)	0.0743(16)	0.0025(12)	0.0033(13)	0.0120(12)

C10	0.0708(17)	0.0541(14)	0.0412(12)	0.0037(11)	0.0154(12)	0.0163(13)
-----	------------	------------	------------	------------	------------	------------

2.2. Description de la conformation moléculaire du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX) :

Les géométries les plus stables pour la molécule du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde calculées avec la méthode B3LYP confirment la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso-types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles et on trouve que la conformation moléculaire présente une symétrie C_1 obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et deux bases 6-31G(d) et 6-311G(d) correspond respectivement à une énergie minimale **-689.133 a.u** et **-689.299 a.u**. Chacun des groupements méthyle (Cm8 et Cm10) présente une liaison C-H éclipsee dans le plan du cycle aromatique

avec des angles de torsion $C2-O2-C8-H83 = 179.15^\circ$ et $C5-O4-C10-H103 = 179.87^\circ$.

Table 4: Energies minimales de formations obtenues à partir de la DFT

			6-31G	6-311G	LANL2DZ
Energie de formation (u.a.)	-689.133	-689.299	-688.929	-689.104	-689.038
Moment dipolaire (Debye)	3.79	3.83	4.17	4.14	4.36

La conformation du 2.4.5-methoxybenzaldehyde, proche de la symétrie C_1 obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (Table 4).

Nous observons que les longueurs de liaison calculés avec la méthode (B3LYP/6-1G(d)) sont similaires à celle trouvé par la B3LYP/ 6-311G(d), mais elles sont légèrement plus longues à celles trouvées expérimentalement. Même constatation observée dans les angles de valence.

Le périmètre du cycle aromatique expérimental est 8.310Å alors que celui calculé par les deux bases (6-311G(d) et 6-31G(d)) est respectivement 8.397Å et 8.441Å .

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ pour les bases (6-311G(d) et 6-31G(d)) sont respectivement de 1.401Å et 1.399Å . Ces mêmes valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées par l'expérience (DRX) 1.385Å .

Les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison $C_{ar}-O$ et correspondent à $C_4-C_5 = 1.415\text{Å}$ pour la base 6-311G(d) et 1.417Å pour la base 6-31G(d) mais elles sont légèrement plus longues à celle trouvée expérimentalement ($1.402(3)\text{Å}$) (DRX) (Table 5)

Il y a un bon accord de **98.5%** dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX) (Table 6).

Aussi il y a un bon accord dans le calcul des longueurs de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant les bases 6-31G(d) et 6-311G(d) par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de **6.3%** [6-31G(d)] et **6.2%** [6-311G(d)]

Table 5: Longueurs de liaisons calculées à partir de la DFT comparées avec les résultats expérimentaux (DRX).

$$ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$$

DISTANCE (Å)	expérience (DRX)	B3LYP 6-311G(D)	ACC %	B3LYP 6-31G(D)	ACC %
C1-C2	1.396(3)	1.407	0,7	1.409	0,9

C2-C3	1.385(3)	1.395	0,7	1.397	0,9
C3-C4	1.381(3)	1.394	1,0	1.397	1,1
C4-C5	1.402(3)	1.415	0,9	1.417	1,1
C5-C6	1.363(3)	1.384	1,6	1.387	1,8
C6-C1	1.403(3)	1.402	0	1.404	0,1
C1-C7	1.451(3)	1.473	1,5	1.473	1,5
C7-O1	1.216(3)	1.215	0	1.222	0,5
C7-H71	0.97	1.104	13,8	1.105	13,9
C2-O2	1.366(2)	1.361	0,3	1.363	0,1
O2-C8	1.426(3)	1.420	0,4	1.420	0,4
C8-H81	0.95	1.088	14,5	1.091	14,8
C8-H82	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C8-H83	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C3- H31	0.95	1.081	13,8	1.082	13,9
C4-O3	1.351(2)	1.359	0,6	1.361	0,8
O3-C9	1.430(3)	1.434	0,2	1.432	0,2
C9-H91	0.97	1.089	12,3	1.096	13,0
C9-H92	0.96	1.087	13,3	1.091	13,6
C9-H93	0.96	1.093	13,9	1.092	13,0
C5-O4	1.374(2)	1.368	0,3	1.370	0,2
O4-C10	1.418(3)	1.420	0,1	1.420	0,1

C10-H101	0.97	1.094	12,8	1.097	13,1
C10-H102	0.98	1.094	11,7	1.097	12,0
C10-H103	0.98	1.088	11,0	1.091	11,3
C6-H61	0.96	1.082	12,7	1.083	12,8
moyen			6,2		6,3

Table6: Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT comparés avec les résultats expérimentaux DRX

ANGLE(°)	Expérience (DRX)	B3LYP 6-311G(d)	ACC%	B3LYP 6-31G(d)	ACC %
C1-C2-C3	120.32(18)	119.13	0,9	119.28	0,8
C2-C3-C4	119.88(19)	121.30	1,1	121.09	1,0
C3-C4-C5	120.64(19)	119.87	0,6	119.99	0,5
C4-C5-C6	118.99(17)	118.33	0,5	118.40	0,4
C5-C6-C1	121.59(18)	122.22	0,5	122.08	0,4
C6-C1-C2	118.58(19)	119.09	0,4	119.10	0,4
C6-C1-C7	119.7(2)	118.66	0,8	118.64	0,8
C2-C1-C7	121.66(19)	122.23	0,4	122.25	0,4
C1-C7-O1	124.9(2)	123.97	0,7	123.74	0,9

C1-C7-H71	116.7	115.63	0,9	115.64	0,9
O1-C7-H71	118.4	120.39	1,6	120.60	1,8
C1-C2-O2	116.68(19)	117.17	0,4	117.02	0,2
C3-C2-O2	123.00(19)	123.68	0,5	123.68	0,5
C2-O2-C8	118.0(2)	118.85	0,7	118.62	0,5
O2-C8-H81	108.6	105.70	2,6	105.77	2,6
O2-C8-H82	109.1	111.42	2,1	111.46	2,1
O2-C8-H83	109.5	111.42	1,7	111.46	1,7
C2-C3- H31	120.2	122.24	1,69	122.16	1,6
C4-C3- H31	120.0	116.44	2,96	116.73	2,7
C3-C4-O3	123.87(18)	115.68	6,6	115.65	6,6
C5-C4-O3	115.49(17)	124.35	7,6	124.26	7,5
C4-O3-C9	117.97(17)	120.00	1,7	119.78	1,5
O3-C9-H91	105.7	110.80	4,8	110.93	4,9
O3-C9-H92	109.2	111.50	2,1	111.66	2,2
O3-C9-H93	110.8	105.20	5,0	105.27	4,9
C4-C5-O4	115.30(18)	117.01	1,4	116.91	1,3
C6-C5-O4	125.71(18)	124.63	0,8	124.66	0,8
C5-O4-C10	116.83(17)	117.85	0,8	117.61	0,6
O4-C10-H101	107.8	111.37	3,3	111.55	3,4
O4-C10-H102	110.8	111.49	0,6	111.41	0,5

O4-C10-H103	109.9	105.80	3,7	105.84	3,6
C5-C6-H61	120.8	121.62	0,6	121.67	0,7
C1-C6-H61	117.6	116.14	1,2	116.22	1,1
H81-C8-H82	110.0	109.32	0,6	109.40	0,5
H81-C8-H83	109.5	109.37	0,1	109.30	0,1
H83-C8-H82	110.3	109.49	0,7	109.34	0,8
H91-C9-H92	110.4	109.60	0,7	109.32	0,9
H91-C9-H93	111.0	109.36	1,4	109.41	1,4
H93-C9-H92	109.6	110.26	0,6	110.14	0,4
H101-C10-H102	109.5	109.28	0,2	109.10	0,3
H101-C10-H103	109.8	109.41	0,3	109.41	0,3
H103-C10-H102	109.0	109.37	0,3	109.44	0,4
MOYEN			1,5		1,5

Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes(DRX) et celles obtenues à partir de la mécanique quantique DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal.

Table 7: Angles de torsion à partir de la DFT (B3LYP, 6-311G(d))

Angles de torsion	Expérience	B3LYP
		6-311(d)

C1 C2 C3 C4	0.32	-0.87
C2 C3 C4 C5	0.06	-0.42
C3 C4 C5 C6	0.51	1.52
C2 C1 C7O1	179.6	179.91
C2 C1 C7H71	0.61	-0.09
C6 C1 C7O1	2.03	-0.62
C6 C1 C7H71	177.7	179.36
C6 C1 C2O2	179.6	-179.69
C1 C2O2C8	175.6	179.50
C1 C2 C3 H31	179.7	179.11
C2 C3 C4 O3	179.7	-177.29
C3 C4 C5O4	179.9	-177.26
C2O2C8H81	61.5	62.19
C2O2C8H82	59.2	-60.43
C2O2C8H83	179	-179.15
C4O3C9H91	177.5	161.95
C4O3C9H92	62.1	-78.52
C4O3C9H93	58.7	43.85
C5O4C10H101	64	-61.11
C5O4C10H102	56.5	61.25
C5O4C10H103	176.2	-179.87

C3 C4 O3 C9	0.53	45.42
C4 C5O4C10	179.2	179.22
C2 C1 C6 H61	178.4	178.90

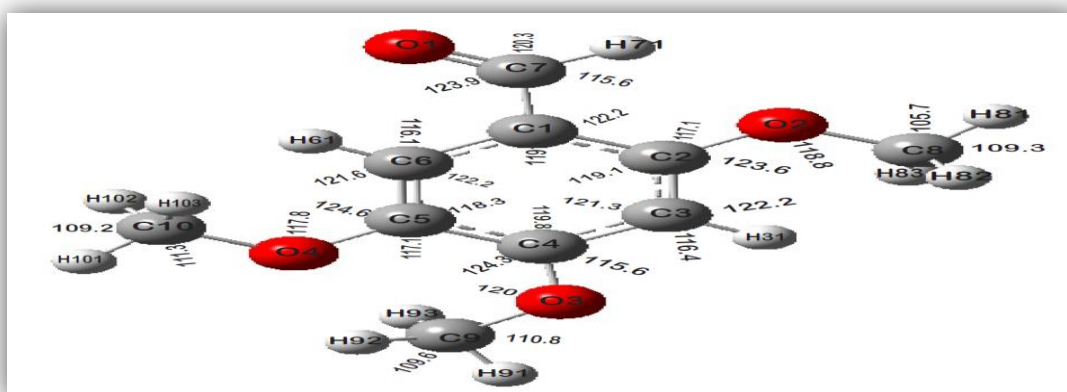


Fig.10.: Représentation de la conformation du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde de symétrie C_1 calculé par la DFT présentant les angles de valence (B3LYP/6-311G(d))

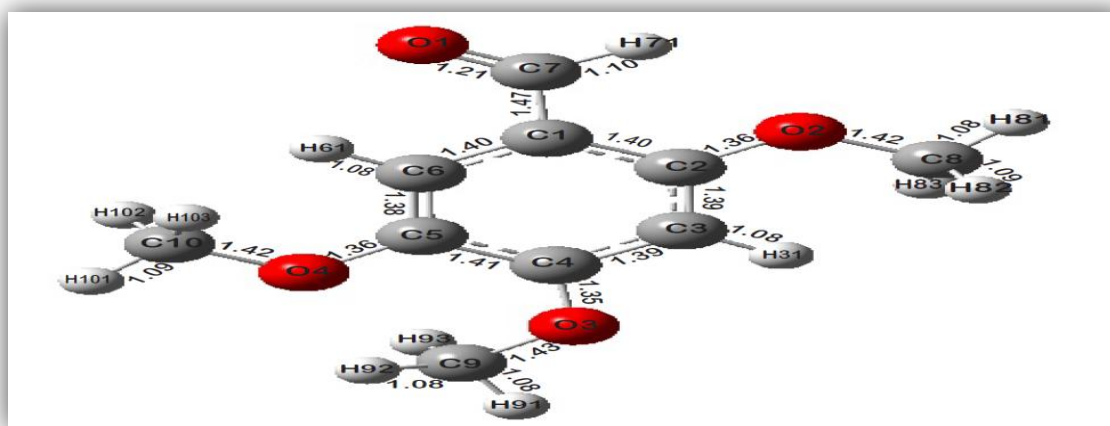


Fig.11. Représentation de la conformation du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde de symétrie C_1 calculé par la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP/6-311G(d))

3. CONCLUSIONS

- le composé 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde cristallise dans le groupe d'espace $P1\ 2_1/n$ avec cinq molécules par maille, L'affinement des positions atomiques conduit à $R = 5.1\%$ et $R_w = 4.1\%$.
- L'angle entre la normale au plan moléculaire est de 50.14° par rapport à l'axe a , 44.82° par rapport à l'axe b et 74.47° par rapport à l'axe c .
- L'empilement des molécules de ce composé, se fait suivant l'axe cristallographique le plus court a .
- L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction $[100]$ se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique c avec des angles $Cg - Cg - Cg = 115.34^\circ$ ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde.
- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction $C_m \dots C_m$ correspond à $C8 \dots C8 = 3.391 \text{ \AA}$ [3.55 \AA (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.
- Il y a un bon accord de 98.5 % dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX).
- Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes (DRX) et celles obtenues à partir de la mécanique quantique DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Laboratoire de Cristallographie Département de Physique, Université Mentouri-Constantine, Algeria. We would also like to thank Mr F. Saidi, Engineer at the Université Mentouri-Constantine, for assistance in collecting the intensity data on the Xcalibur X-ray diffractometer.

REFERENCES

- [1] Blessing R. H., ActaCryst. A51, 33 (1995).
- [2] Watkin D. J., Pearce L. J. & Prout C. K., CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996)
- [3] Furrugia L.J., J. App. Cryst. 32, 837 (1999)
- [4] Cascarano G., Altomare A., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G., Siliqi D., Burla M.C., Polidori G. et Camalli M., Acta Cryst. A52, C-79 (1996)
- [5] Watkin D. J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P. W., CRYSTALS Issue11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (2003)
- [6] Larson A.C., 'Crystallographic Computing', Ahmed Ed., Munksgaard F. R., Copenhagen, 291 (1970)

STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BULK $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ SEMICONDUCTOR COMPOUND

S. Gagui¹, B. Hadjoudja², B. Chouial³, B. Zaidi⁴ and A. Chibani^{5,*}

Semiconductor Laboratory, Department of Physics,

University of Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

ABSTRACT

In this work, we report on the study of structural, electrical and optical properties of the $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ compound. Analysis by X-ray diffraction showed that the prepared ingots are polycrystalline and of chalcopyrite structure. The preferential orientation in the plane (112) which is very suitable for the photovoltaic conversion was obtained. On the other hand, the lattice parameters a and c were calculated from the X-ray spectra, the c/a ratio was found to be equal to 2. Measurements of the electrical properties permitted us to get $7,645 \Omega \text{ cm}$ for the resistivity and $4,761 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the carrier concentration. Characterization by energy dispersive spectrometer (EDS) of the prepared ingots, allowed us to infer that their chemical composition is quasi-stoichiometric. Absorption measurements were performed using a UV-VIS-NIR spectrophotometer and a value of 1.13 eV for the band gap width was obtained.

Keywords: $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$; elaboration; characterization; photovoltaic conversion.

Author Correspondence, e-mail: Souheyla_gagui@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

The production of electricity from solar cells requires the use of a photoconductive layer, said absorbent layer which converts the light radiation in electron-hole pairs, the created carriers are collected by performing a junction on the surface of the absorbent. For the photovoltaic conversion, silicon remains the most used material. However, in order to reduce the cost of solar modules, other materials, particularly those in polycrystalline thin films such as Cu-III-VI₂ compounds are currently the subject of many researches. With their high absorption coefficient exceeding 10^5 cm^{-1} , the chalcopyrite structure compounds are used as an absorber

in the manufacture of solar cells. Indeed, the solar cells based on chalcopyrite structure materials have a number of advantages in the race to produce solar modules on a large scale. In this regard, we are interested in the development and study of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ compound for the manufacture of solar cells.

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ compound ingots were prepared by a technique based on the vertical Bridgman method [1, 2]. We followed the following steps: placing the mixture of the four elements (Cu, In, Ga, Se) in a quartz tube sealed under a high vacuum of 10^{-6} torr. A temperature-resistant wire permits to introduce the tube into the furnace, and to place the mixture in the middle of the latter. The elements forming the mixture are in the form of grains with a consistent purity: 5N for copper and 6N and for indium, gallium and selenium. After sealing, the tube is placed in an oven where it is subject to a thermal cycle, which lasts 5 days. At the end of the cycle, we take out of the quartz tube from the furnace and retrieve the formed product.

The thermal cycle required for the preparation of the $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ compound comprises seven steps (Figure 1).

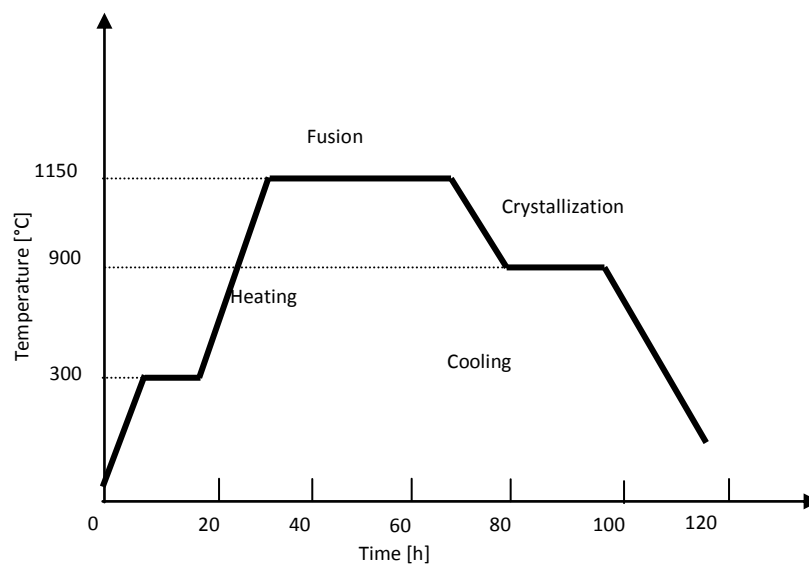


Fig.1. Thermal Cycle for preparing the $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ compound

- Step 1: Heating up gradually from room temperature to 300 ° C.

- Step 2: Flat level at 300 ° C for 5 hours.
- Step 3: Heating up to 1150 ° C.
- Step 4: Fusion at 1150 ° C for 25 hours.
- Step 5: Crystallization between 1150 ° C and 900 ° C.
- Step 6: Continued crystallization at 900 ° C for 10 hours.
- Step 7: Slow cooling to room temperature.

The prepared sample has a good morphology with complete solidification. Figure 2 shows a sample of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ obtained by using the thermal cycle shown above.



Fig.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ Sample showing complete solidification and good morphology

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural properties

3.1.1. Morphology and chemical composition of the ingots

The prepared $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingots were characterized by EDS. The chemical composition of the constituents is obtained after analysis of five different parts of the ingot (Figure 3).

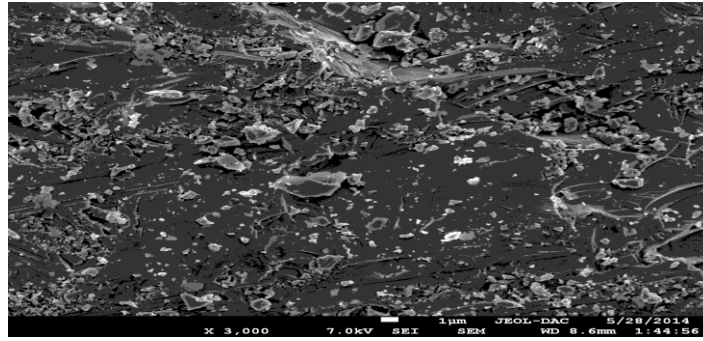


Fig.3. SEM images of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot

The results reported in Table 1, show that the obtained $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot is rich in copper.

Table 1. Chemical composition of ingot $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

Sample	Cu	In	Ga	Se	Cu/(In+Ga)
	(%)	(%)	(%)	(%)	
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	25,83	19,98	4,72	49,47	1.04

3.1.2. X-ray characterization

Figure 4 shows the spectrum obtained by X-ray diffraction of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot. We notice that the planes of orientation (112) and (204) have a high intensity with a preferred orientation along the direction (112). Similar results were reported by Suryanarayana et al. [3], which also indicated that the orientation planes (112) are desirable for photovoltaic conversion.

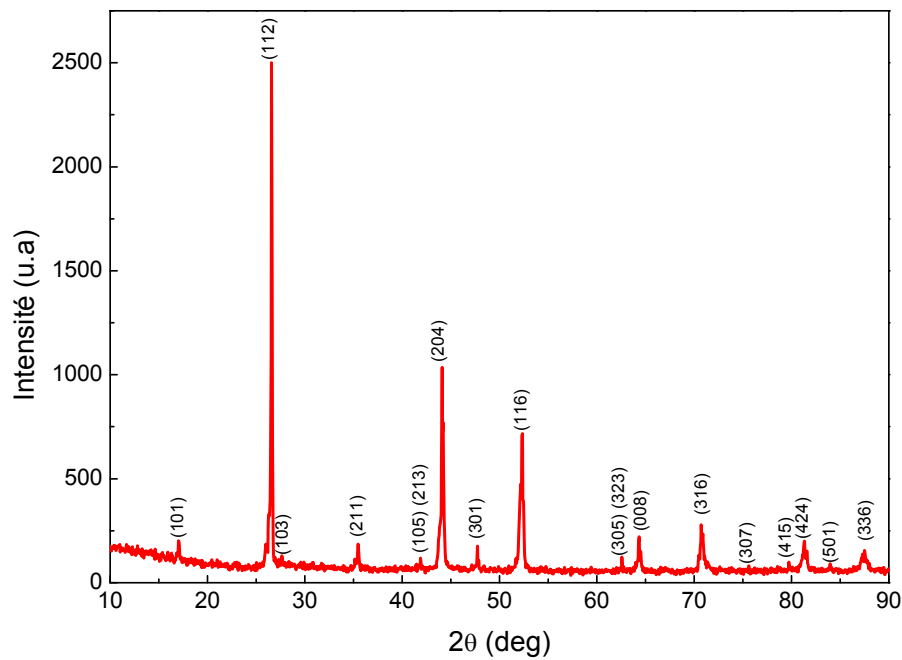


Fig.4. XRD patterns of the $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ bulk

In addition to the planes of orientation (112), (103), (204), (116), (323) and (316) of the ternary compound $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, most characteristic peaks of the chalcopyrite structure (101), (211), (301) and (305) are shown by the spectrum of the sample obtained $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$. These various orientation planes also show that the prepared ingot is polycrystalline.

The obtained X-ray spectrum allowed us to calculate the lattice constants of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot, using the following equation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

The values found are given in Table 2.

Table 2. Lattice parameters “a”, “c” and c/a of the sample prepared $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

	a	c	c/a
Sample	(Å)	(Å)	
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	5.82	11.64	2.00

The presence of chalcopyrite structure characteristic peaks and the ratio of lattice constants $c/a = 2$ show that the obtained $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot has a chalcopyrite structure.

3.2. Electrical Properties

The electrical properties of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingots were determined by Hall effect and resistivity measurements at room temperature. The obtained values are reported in Table 3.

Table 3. Electrical characteristics of the prepared ingot $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

Sample	ρ (Ωcm)	μ (cm^2/vs)	σ ($1/\Omega\text{cm}$)	Carriers concentration (cm^{-3})
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	7,645	17,15	0.1308	$4,761.10^{+16}$

3.3. Optical properties

The optical properties were measured using a Cary 500 UV-VIS-NIR spectrophotometer in the region of 250 nm to 1200 nm. Figure 5 shows the variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $(h\nu)$ of the prepared $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot. The gap value deduced by extrapolation of this curve

with the axis of the energy is $E_g = 1.13$ eV. Similar results have been reported by other authors [4-6].

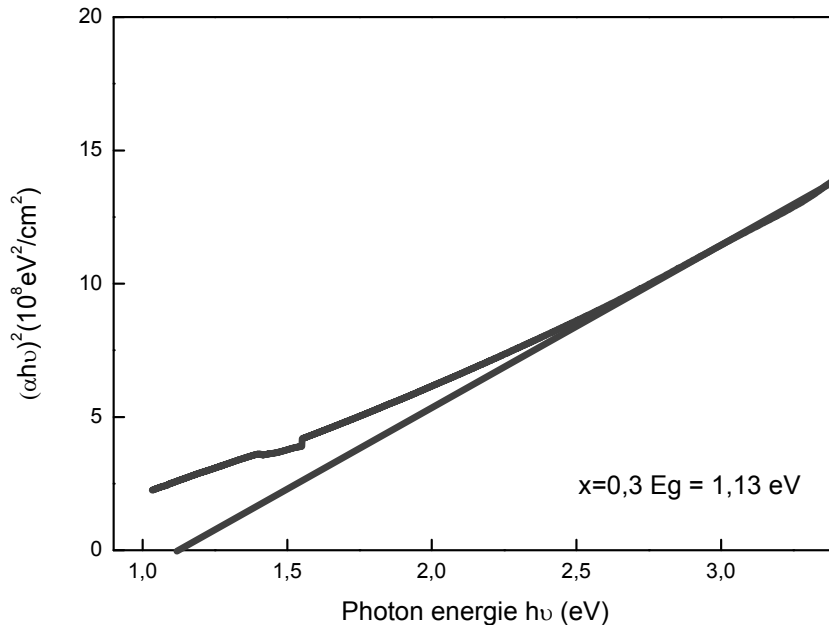


Fig.5. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot

4. CONCLUSION

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingots were prepared by a technique based on the vertical Bridgman method. The obtained results showed that these ingots are polycrystalline and of chalcopyrite structure. The preferential orientation in the (112) plane was obtained., The lattice parameters a and c were calculated from the X-ray spectra, the c/a ratio was found to be equal to 2. The obtained resistivity and carrier concentration were $7,645 \Omega\text{cm}$, and $4,761 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectively. The gap of the obtained $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot was found to be equal to 1.13 eV.

5. REFERENCES

- [1] H. Du, C. H. Champness, I. Shih and T. Cheung, *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p.42, (2005).
- [2] W. S. Yip, I. Shih and C. H. Champness, *J. Cryst. Growth*, vol. 129, p.102, (1993).
- [3] C. Suryanarayana, *Journal of materials science letters*, vol. **20**, p 2179 – 2181, (2001).
- [4] A. Bouloufa, K.Djessas, D.Todorovic, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 12, p 82 – 87, (2009).

- [5] F. B. Dejene, V. Alberts, *J Phys D: Appl Phys*, vol.38, p 22, (2005).
- [6] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, S.F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 11, p 225, (2003).

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF ZNO NANOSTRUCTURE THIN LAYERS

M. Ghougali^{1,2,3}, O. Belahssen^{1,2,*} and A. Chala^{1,2}

¹ Material Sciences Department, Faculty of Science, University of Biskra, Algeria

² Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, Algeria

³ Laboratory of exploitation and valorization the azalea energetics sources (LEVRES),
Faculty of exact Science, University of El-Oued, Algeria

ABSTRACT

ZnO thin films have been deposited onto the glass substrates by chemical spray pyrolysis technique at 500°C. The effect of precursor molarity and crystallite size on structural, optical and electrical properties has been studied. The XRD lines of the deposited ZnO were enhanced with increasing precursor molarity due to the improvement of the layers crystallinity. It was shown that the average of the crystallite size of the deposited thin layers was calculated using Debye–Scherrer formula and found in the range between 30 and 95 nm. A strong c-axis preferred orientation is observed for all of the samples. As the growth temperature increases, the crystallite orientation of the ZnO (002) plane is not changed, but the full width at half maximum gets smaller. The optical properties have been discussed in this work. The transmittance (T) and the absorbance (A) were measured and calculated. Band gap energy is considered one of the most important optical parameter, therefore measured and found ranging 3.285 eV. The increase of the electrical conductivity to maximum value of $0.0695 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ can be explained by the increase in carrier concentration of the films. A good electrical conductivity of the ZnO thin film is obtained due to the electrically low sheet resistance. ZnO can be applied in different electronic and optoelectronic applications due to its band gap, high transparency and good electrical conductivity.

Keywords: Thin films ZnO; Optical properties; DRX; Electrical properties.

Author Correspondence, e-mail: belahssenokba@gmail.com

1. INTRODUCTION

ZnO is a very most important semiconductor material due to its applications [1]. It has a direct and wide band gap of 3.3eV in the near-UV spectral region [2], and a large exciton binding energy (60meV) at room temperature [3]. It's consider that the ZnO is an n type semiconducting with high density and good crystal-line quality [4], but the use of ZnO as a semiconductor in electr-onic devices due to the high transmittance and good electrical conductivity [5]. Therefore, ZnO thin films are promising candid-ates for applications in short-wavelength light-emitting devices, lasers, field emission devices, solar cells and sensors [1-7].

Nanocrystalline ZnO thin films can be produced by several techniques such as reactive evaporation [8], molecular beam epitaxy (MBE), magnetron sputtering technique [9, 10], pulsed laser deposition (PLD) [11], spray pyrolysis [12], sol-gel process [13], chemical vapor deposition, and electrochemical deposition [14].

In this work, ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis method using zinc acetate dehydrate with differents molarities.

ZnO solution were prepared by dissolving $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O})$ in the solvent containing equal volume absolute methanol solution (CH_3OH) (99.995%) purity, then have added a drops of monoethanolamine solution as a stabilizer, the mixture solution was stirred and heated at 50 °C for 6 h to yield a clear and transparency solution.

The solution was then sprayed onto the glass substrate at 500 °C.

Crystallographic and phase structure of the thin film was determined by X-ray diffraction (XRD, Bruker AXS-8D) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) in the scanning range of (2θ) was between 10° and 90°. The optical transmittance of the deposited film was measured in the range of 300-900 nm by using an ultraviolet-visible spectrophotometer (LAMBDA 25).

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Structural Properties

The crystal structure of deposited ZnO film was studied using X-ray diffraction (XRD). XRD spectra of ZnO films were showed in Fig. 1.

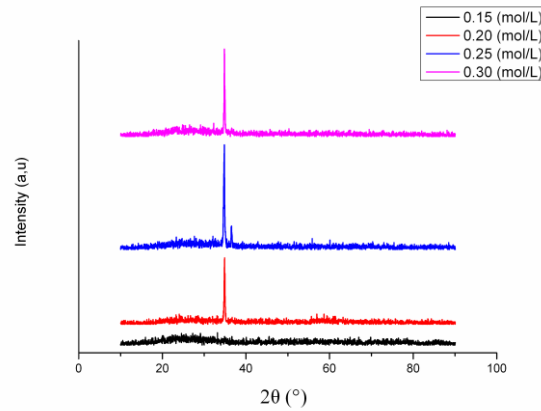


Fig.1. XRD patterns of ZnO sprayed thin films.

The peak at a Bragg's angle of $\sim 34^\circ$, which is attributed to the ZnO (002) plane, is dominantly observed for all samples. It is observed that the preferential orientation of the ZnO (002) peak obviously increased with increasing in concentrations,

The variation of the crystallite size of the ZnO thin films with substrate temperature was calculated from the four diffraction peaks, using the full width at half maximum (FWHM) in conjunction with the Debye–Scherer formula [15]:

$$G = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

where G is the crystallite size, λ is the X-ray wavelength ($\lambda = 0.15406$ nm), β is the full width at half-maximum (FWHM), and θ is Bragg angle of the diffraction peaks.

According to the hexagonal symmetry, the lattice constant can be calculated by the following formula [16]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Where h , k , and l are the Miller indices, the lattice parameters $a = 0.3235\text{--}0.3249$ nm and $c = 0.5207\text{--}0.5214$ nm

The lattices strain (ε) is calculated using the relation [17]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}$$

The values of dislocation densities (δ) are calculated using the relation [18, 19]:

$$\delta = \frac{1}{G^2}$$

The lattice defects like micro-strain and dislocation density showed a decreasing trend with increasing concentration up to 0.25 mol/L and then increased for further increase in concentration (Fig2 and Fig3). The minimum values of ε and δ , which lead to the carriers to move freely in the lattice. It is generally observed that the strain and dislocation density in the film increases as the crystallite size decreases. We can conclude from the structural analysis that the concentration has little impact on the structural properties.

The micro-structural parameters like average crystallite size, lattice parameters, dislocation densities and strain have been calculated from the observed X-ray spectra and given in Table 1.

Table 1. Structural parameters of ZnO thin films at different precursor molarity

Precursor molarity	Crystallite size (nm)	Cell parameter (nm)		Lattice strain ε (%)	Dislocation densities (10^9 line/m ³)
		a=b	c		
0.15	28.90	0.3179	0.5191	0.24	0.0346
0.20	47.04	0.3149	0.5142	0.07	0.0213
0.25	47.02	0.3154	0.5150	0.07	0.0212
0.30	47.07	0.5145	0.5145	0.13	0.0106

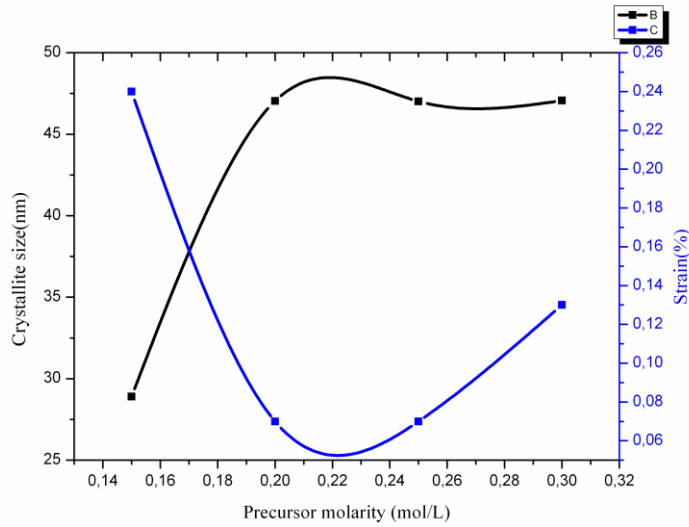


Fig.2. The variation of crystallite size and strain of NiO thin films as a function of the precursor molarity

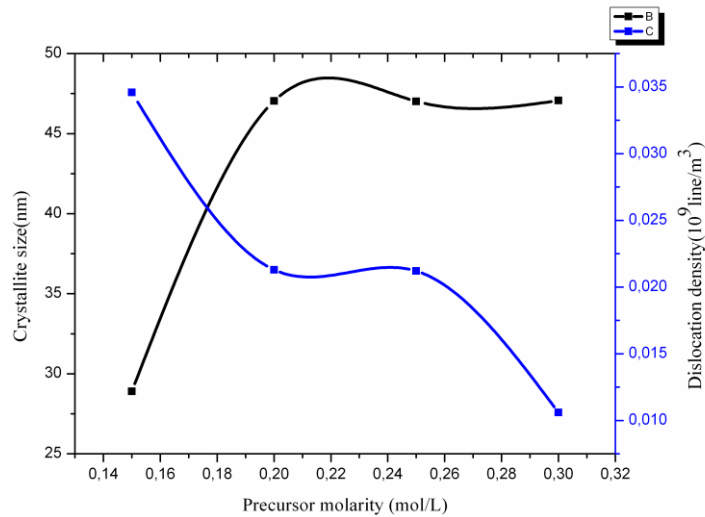


Fig.3. The variation of crystallite size and dislocation density of NiO thin films as a function of the precursor molarity

2.2. Optical Properties

Fig.4 shows the transmittance spectra of the sprayed ZnO thin films in the wavelength range 300–900 nm. The thin films are highly transparent in this wavelength range with the value of transmittance ~ 85 and 95%. The decrease slightly with the increase in concentration is due to the increase of grain boundaries, which in turn will lead to a decrease in transmission [19].

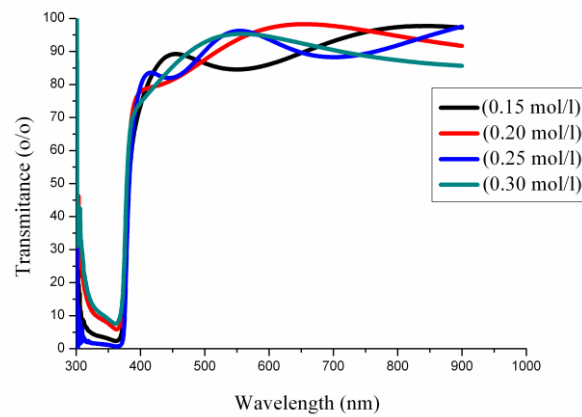


Fig.4. Transmittance spectra of ZnO thin films for different precursor molarity

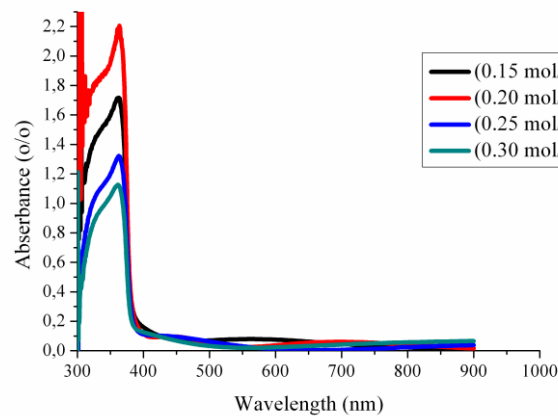


Fig.5. Absorbance spectra of ZnO thin films for different precursor molarity

The variation of the optical absorption A with photon energy $h\nu$ is shown in Figure 5 for ZnO thin films. It can be observed around 380-390 nm, absorption increases with low concentrations. It is observed that the highest absorption is obtained for the deposited layer with concentration 0.20 mol/L. However, the observed decrease of the absorption (for 0.30 mol/L) may be attributed to the slight increase of average crystallite size.

The optical band gap values (E_g) are determined by using the relation [20]:

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g)^n$$

Where C is a constant, which is different for different transitions, h is the Planck's constant, ν is the frequency of incident light, and E_g is the corresponding band gap. For $n = 1/2$ the transition data provide the best linear fit in the band-edge region, implying the transition is direct in nature.

From figure 6, the band gaps values are determined as a function of precursor molarity by extrapolating the straight line portion of the $(Ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ variation to $(Ah\nu)^2 = 0$. The obtained values are in the range of 3.284 - 3.286 eV as given in table 2.

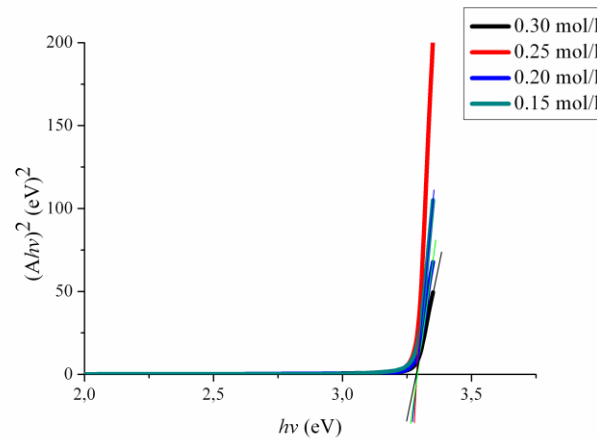


Fig.6. Plot of $(Ah\nu)^2$ versus incident photon energy $(h\nu)$ of ZnO nanoparticles

Table 2. Thickness, band gap energy and conductivity of ZnO thin films at different precursor molarity

Precursor molarity	Thickness d (nm)	E_g (eV)	Conductivity σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
0.15	55.77	3.285	0.0695
0.20	98.02	3.284	0.0287
0.25	103.05	3.286	0.0149
0.30	139.07	3.285	0.0106

2.2. Electrical Properties

The electrical properties of the NiO films are summarized in Table 2. Figure 7 shows the variation of the electrical conductivity σ of ZnO thin films as a function as precursor molarity. As can be seen, deposited films have good conductivity. The maximum recorded value was $0.0695 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ for the ZnO thin film deposited using the molarity 0.15 mol L^{-1} . The increase of the electrical conductivity can be explained by the increase in the carrier concentration. Patil et al. [21] have reported that the increase of the electrical conductivity is due to the increase in activation energy with increasing film thickness. This was explained by difference in the experimental conditions of spraying solution, spray rate and cooling of the substrates during decomposition. However, with 0.30 mol L^{-1} precursor molarity, the crystal structure of the film is significantly improved and the grain size is increased, leading to a reduced concentration of structural defects such as dislocations and strain. Thus, the decrease of the concentration of crystal defects leads in the increase of free carrier concentration.

The improvement of crystal quality reduces the carrier scattering from structural defects, leading to higher mobility.

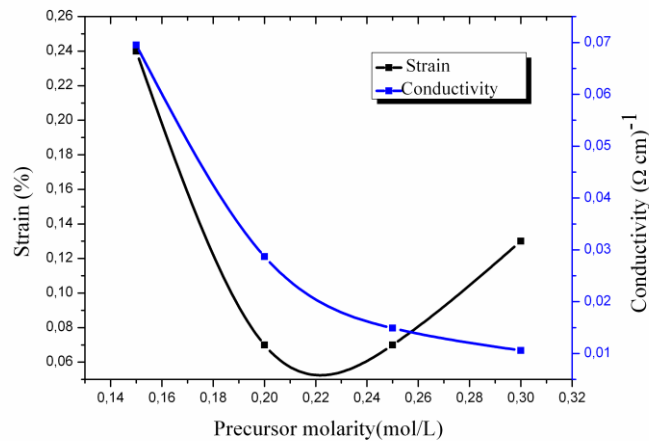


Fig.7. Variation of strain and electrical conductivity of ZnO thin films with the precursor molarity

4. CONCLUSION

In summary, the high quality ZnO film on glass substrate was elaborated. The DRX analyses indicated that ZnO films have polycrystalline nature and hexagonal wurtzite structure with (002) preferential orientation with average crystallite sizes ~ 28.90 - 94.07 nm. The thin films exhibit an average optical transparency about 90 %, in the visible region, ZnO films has optical gap energy of 3.285 eV. It has been shown that the electrical conductivity decreases when the precursor molarity increases.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thank Mr. Brahim Gasmi for his assistance in XRD data acquisition from (LPCMA), University of Biskra, Algeria, Pr. Tibarmacine from the University of Biskra, Algeria. Pr. Diha from the University of Tebessa Algeria, and Pr. Fellah from the University of Ouargla, Algeria.

6. REFERENCES

- [1] Li X., Wang Y., Liu W., Jiang G., Zhu C. *Materials Letters*, 2012,85, 25–28. doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.107
- [2] Ghougali M., Belahssen O., Chala A., Effect of Annealing in Physical Properties of NiO Nanostructure Thin , *JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS*, 2017, 9 (3), 03043-1
- [3] Benramache S., Benhaoua B., Belahssen O. The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films, *Optik*, 2014, 125(19), 5864–5868.
- [4] Martín-Tovar E.A., Castro-Rodríguez R., Iribarren A. *Materials Letters* , 2015, 139, 352–354 doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.068
- [5] Mahroug A., Boudjadar S., Hamrit S., Guerbous L. *Materials Letters*, 2014, 134, 248–251. doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.099
- [6] Reed A.N., Shamberger P.J., Hu J.J., Muratore C., Bultman J.E., Voevodin A.A. *Thin Solid Films*, 2015, 579, 30–37. doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.048
- [7] Tian C.S., Chen X.L., Ni J., Liu J.M., Zhang D.K., Huang Q., Zhao Y., Zhang X.D. 2014, 125, 59–65. doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.028
- [8] Mekhnache M., Drici A., Hamideche L.S. Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates, *Superlattices Microstruct.* 2011, 49(5), 510–518.

- [9] Vimalkumar T.V., Poornima N., Sudha Kartha C., Vijayakumar K.P. On tuning the orientation of grains of spray pyrolysed ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256(20), 6025–6028.
- [10] Nian H., Hahn S.H., Koo K.K., et al. Sol–gel derived N-doped ZnO thin films, *Mater. Lett.* 2009, 63(26), 2246–2248.
- [11] Zhao J., Hu L., Wang W., et al. Effects of growth atmosphere and homo-buffer layer on properties of ZnO films prepared on Si(1 1 1) by PLD, *Vacuum*, 2008, 82(6), 664–667.
- [12] Rozati S.M., Akesteh Sh. Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Mater. Charact.* 2007, 58, 319–322.
- [13] Ramesha J. , Pasupathi G., Mariappan R., Senthil Kumar V., Ponnuswamy V., *Optik*, 124(15):2023–2027 doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.06.035.
- [14] Zhang C.Y., The influence of post-growth annealing on optical and electrical properties of p-type ZnO films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2007, 10(4), 215–221.
- [15] Gahtar A. et al. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on glass substrates by ultrasonic spray technique, *Journal of Semiconductors*, 2013, 34(7), 073001–5.
- [16] Rahal A. et al. *Engineering Journal*, 2014, 18, 81–88. doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.81
- [17] Muthukumaran S., Gopalakrishnan Structural R., , FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials*, 2012,34(11),1946–1953.
- [18] Hadri A., Nassiri C., Chafi F. Z., Loghmarti M., Mzerd A., Effect of Acetic Acid Adding on Structural, Optical and Electrical Properties of Sprayed ZnO Thin Films, *Energy and Environment Focus*, 2015, 4(1),12-17.
- [19] Peng X., Xu J., Zang H., Wang B., Wang Z., Structural and PL properties of Cu doped ZnO films, *Journal of Luminescence*, 2008, 128(3), 297-300.
- [20] Ghougali M., Belahssen O., Chala A.,Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film, *JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS*, 2016,8 (4), 04059-1.
- [21] Patil P.S., Kadam L.D., Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 2002, 199(1), 211-221.

ETUD STRUCTURALE DE L'ALLIAGE $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ NANOSTRUCTURE OBTENU PAR UNE METHODE HORS EQUILIBRE

H. Mechri and M. Azzaz

¹Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux, USTHB, BP 32 Bab Ezzouar, Algerie.

ABSTRACT

Le travail présenté consiste à élaborer des alliages hors équilibre à base de Cu et de Fe par mécanosynthèse. Notre étude est structurée en deux parties, la première concerne la synthèse des solutions solides sursaturées des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (x varie de 0.1 à 0.5) par mécanosynthèse. La seconde partie est la caractérisation structurale des alliages obtenus.

Pour étudier l'évolution structurale et le phénomène d'interdiffusion entre les deux éléments ainsi que la formation des alliages, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats obtenus montrent la dissolution du fer dans la matrice FCC de cuivre après 30 h de broyage. Les mesures de diffraction des rayons X présentent une augmentation du paramètre structurel. On remarque une diminution de la taille des cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 14 nm, par contre, le taux de microdéformations augmente et atteint sa valeur maximale de 0.53 % pour x=50% Fe.

Keywords : *Solution solide CuFe ; matériaux nanostructurés ; mécanosynthèse ; DRX.*

Author Correspondence, e-mail : h-mechri@hotmail.com

1. INTRODUCTION

Le système Cu-Fe présente une lacune de miscibilité, aucune phase intermédiaire n'a été reportée. En effet, la solubilité du fer dans le cuivre est de 2,8% at. à 1025°C, de 1,0 % at. à 800°C, de 0,6 % at. à 700°C et de $1,5 \cdot 10^{-5}$ % at. à 200°C. Celle du cuivre dans le fer est de 0,8 % at. à 800°C et de 0,3 % at. à 700°C [1, 2]. Mais malgré l'existence de cette importante lacune de miscibilité, des solutions solides métastables CuFe ont pu être réalisées dans de

larges domaines de concentration, par diverses techniques dites hors équilibre telle que le broyage mécanique.

L'élaboration par des techniques hors équilibre mène à la formation d'alliages Cu-Fe pouvant présenter plusieurs structures. Selon la concentration en fer, le système $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ peut être monophasé et constitué soit d'une phase cubique centrée 'cc' riche en fer, soit d'une phase cubique faces centrées 'cfc' riche en cuivre. Il peut être également biphasé et constitué des deux phases 'cc' et 'cfc'.

Il est intéressant de comprendre le processus de formation des alliages pour les différentes concentrations de fer en étudiant leurs propriétés structurales en utilisant la technique de diffraction des rayons X. les résultats d'une telle étude donne un aperçu sur la formation de la solution solide dans le système Fe-Cu.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

Les poudres $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ont été étudiées par la diffraction des rayons X avant et après broyage en fonction du pourcentage de Fe. Les diffractogrammes de RX enregistrés sur ces poudres sont illustrés sur les figures 1 et 2 dans le domaine angulaire en 2θ de 30 à 150°. Sur les diffractogrammes des éléments purs (avant broyage) nous observons des pics de diffraction du Cu de structure cubique à faces centrées (CFC), de groupe d'espace Fm-3m avec une taille des cristallites de $297.2 \pm 1,85$ nm et 0.11±0.04 % de microdéformation, et ceux du Fe de structure cubique centrée (CC), de groupe d'espace Im-3m avec 53.3 ± 3.4 nm de taille des cristallites et 0.3 ±0.02 % de microdéformation.

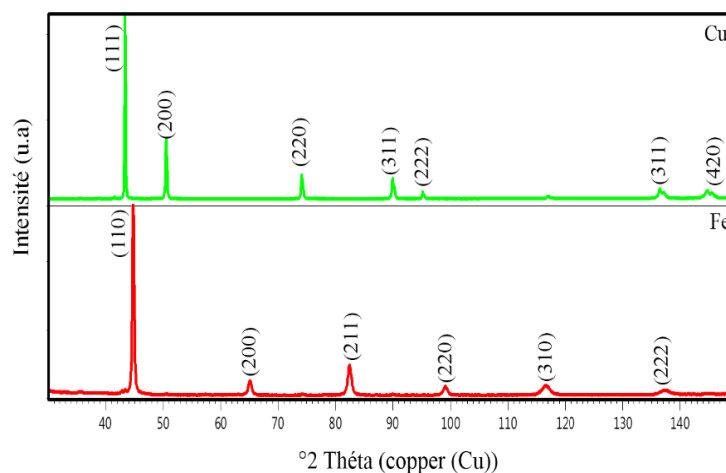


Fig. 1. Diffractogrammes de rayons X des poudres initiales.

En regardant de plus près les diffractogrammes des échantillons nous remarquons que les pics de Fer (CC) ont totalement disparu, des pics larges de la phase CFC peuvent être observés. Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic (111) (zoom inseret dans fig.2). La superposition des raies montre un déplacement de ce pic vers les petits angles par rapport à celui de pic de cuivre pur. En outre, ce changement vers les petits angles augmente lorsque la teneur en Fe augmente. De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier le mécanisme de formation de la solution solide $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ par mécanosynthèse, à partir des poudres élémentaires de Cu et de Fe avec $x < 60$. L'interprétation de la plupart a montré la formation de la solution solide sursaturée d'une phase CFC riche en cuivre [3-5].

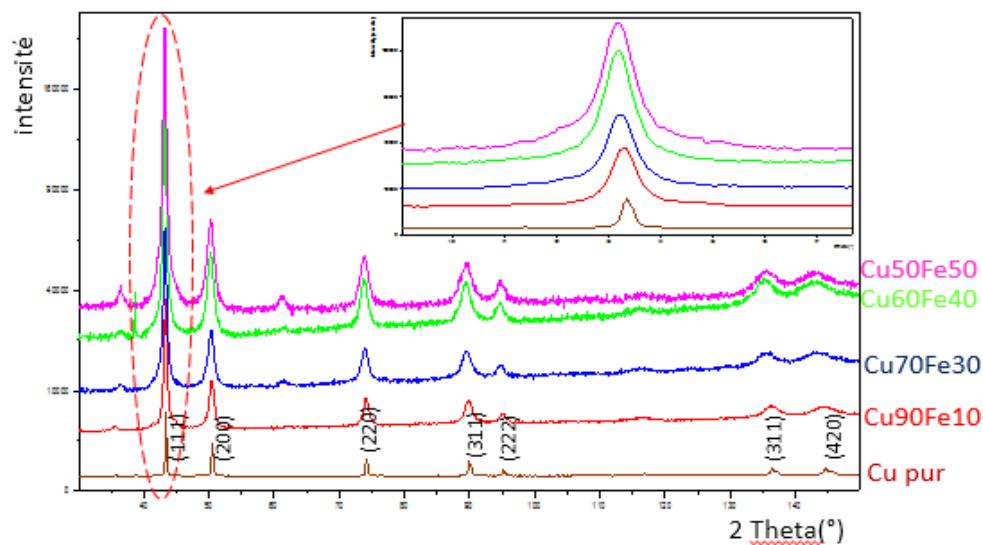


Fig. 2. Les diffractogrammes des rayons X des poudres broyées 30 h (90 :10, 70 :30, 60 :40, 50 :50 Wt %) du système Cu-Fe.

Le paramètre de maille du Cu est calculé à partir des pics (111), (200) (220) (311) et (222). Le tableau 1 présente la variation de paramètre de maille en fonction du pourcentage de Fe .L'augmentation du pourcentage en fer de 10 à 40% entraine une augmentation du paramètre de maille $a=3,62$ et $3,63$ nm pour $x= 10$ et 40% respectivement. Pour 50% Fe une diminution du paramètre de maille est constatée, notons ces valeurs du paramètre de maille restent toujours supérieures à celle du paramètre du cuivre pur.

Compte tenu du rayon atomique du fer, plus faible que celui du cuivre ($r_{\text{Cu}}=0,128$ nm et $r_{\text{Fe}}=0,126$ nm), une diminution du paramètre de maille est attendue lors de la mise en solution des atomes de fer dans le cuivre. L'augmentation observée a été expliquée par des effets magnétovolumiques [6-8].

Table 1. Résultats du calcul de paramètre du maille

Fe%	10	30	40	50
Paramètre de maille (nm)	0,36215	0,36296	0,36332	0,36318

Les valeurs obtenues dans cette étude sont similaire aux travaux de Galdeano [9] et Majumdar [10]. Certains travaux rapportent un paramètre de maille beaucoup plus grand que les valeurs qu'on a calculé, environ 3,66 nm à 50% de Cu [11] où il y a une forte dépendance du paramètre de maille par rapport aux concentrations des éléments [10, 11, 12]. D'autres rapportent un paramètre de maille plus petit par rapport à la valeur que nous avons trouvé [13]. En conclusion, les résultats obtenus par le broyage sont toujours dépendants des paramètres de ce dernier. Cette divergence nous amène à dire que le paramètre de maille mesuré n'est pas fiable pour déterminer la concentration Cu dans la phase 'cfc'.

Pour calculer la taille des cristallites et la déformation de réseau, nous avons adopté la méthode de Williamson- Hall.

On remarque une diminution de la taille des cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 14 nm pour x=50% Fe (tableau 2). Par contre, le taux de microdéformations augmente et atteint sa valeur maximale de 0,52 %.

Tableau 2. Résultats du calcul de la taille des cristallites et du taux de microdéformations.

Fe%	10	30	40	50
Taille des cristallites (nm)	28	26,10	27,88	14,08
Microdéformation %	0,28	0,43	0,45	0,52

Cependant les paramètres microstructuraux des mélanges obtenus par broyage mécanique, dépendent de plusieurs facteurs parmi lesquelles la granulométrie initiale des

éléments purs, leurs températures de fusion et les conditions de broyage : la vitesse de rotation des jarres ω , le rapport masse billes/poudre (RBP), le diamètre des billes D , le temps de broyage t et l'agent de contrôle.

En effet, en utilisant un broyeur planétaire, une vitesse de rotation de 370 tours/min et un rapport masse billes/masse poudre égal à 20 :1, mojtahti et al.[11] ont obtenu, après 48 h de broyage des mélanges $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{70}$, une solution solide $\text{Cu}(\text{Fe})$ avec une taille des cristallites $\langle D \rangle$ égale à 7.78, 5 et 5.16 nm respectivement.

En effet, durant le broyage les particules de poudres ont subi des déformations plastiques, fracture, soudage à froid et le ressoudage prennent place simultanément, produisant une grande densité de défauts tels que dislocations. Ces dernières qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux. Ce sont elles qui, en se déplaçant, propagent la déformation plastique. De plus, les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes.

La densité de dislocations, ρ , peut être calculée à partir de la formule suivante [14,15] :

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b}$$

La figure. 3 illustre l'évolution de la densité de dislocations pour la phase 'cfc' et la phase 'cc'. La densité de dislocations présente un comportement similaire à celui du taux de microdéformations et inverse par rapport à celui de la taille des cristallites.

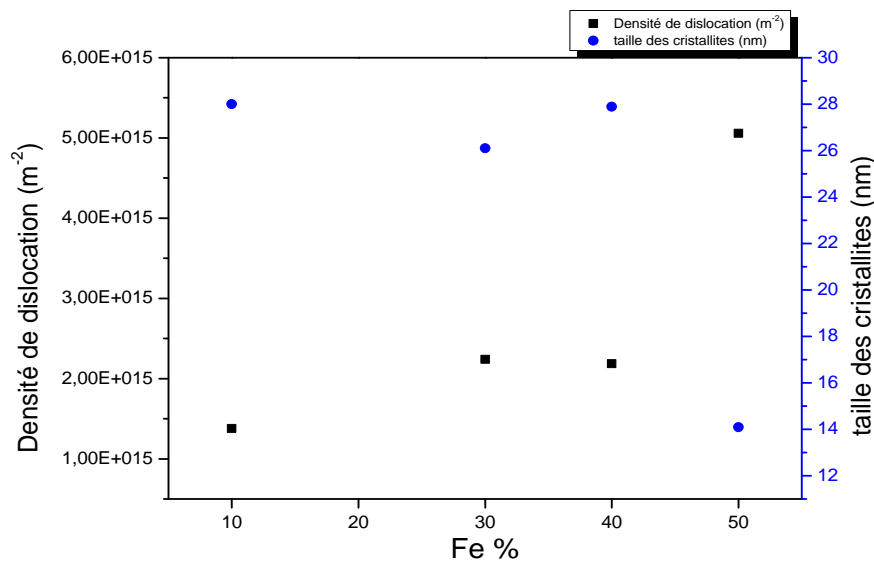


Fig. 3. Evolution de la densité des dislocations en fonction du % de Fe.

3. EXPERIMENTAL

Les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (x varie de 0.1 à 0.5) sont réalisés par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de Cuivre et de Fer. Le broyage a été réalisé dans un broyeur planétaire du type Retsch PM400.

La vitesse de rotation des jarres est de 200 tr/min. Le rapport masse billes/ masse poudre est de 20/1, soit 10 g de poudre. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont remplies et fermées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 15 min pendant 15 min.

Pour l'étude structurale nous avons utilisé un diffractomètre Panalytical équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda\text{K}\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$ et $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1.544426 \text{ \AA}$), d'un détecteur linéaire et d'un monochromateur arrière (PIXcel). Les diffractogrammes sur poudre ont été réalisés de 30° à 150° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition d'une seconde par pas. Ces paramètres ont été choisis afin d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible.

4. CONCLUSION

L'élaboration des alliages sursaturés et nanostructurés a été réalisée par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire (PM400), sous atmosphère neutre d'argon, avec un rapport masse de bille sur la masse de poudre égale à 20 et avec une vitesse de 200tr/mn. Le temps de broyage est fixé à 30 heures.

- Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'observer la mise en solution du Fe dans le cuivre, et la formation d'une solution solide sursaturées de CuFe, dont la structure cristalline est de type cubique à face centré.
- L'élargissement des pics des diffractogrammes de la poudre après broyage indique l'affinement des grains et une importante accumulation de contrainte interne. La méthode de Williamson et hall nous a permis de calculer la taille des cristallites ainsi que la microdéformation.

- Aussi le résultat le plus important est que la poudre élaborée ne soit pas oxydée sachant que nous avons travaillé sous atmosphère d'argon, et que les alliages étaient exemptes de toute contamination provenant des jarres ou des billes.

6. REFERENCES

- [1] H. Baker., Introduction to alloy phase diagrams., Handbook volume 3., ASM international, 1992.
- [2] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys., eds. Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.
- [3] C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, Wu Yu, T. Egami, T. R. McGuire. Magnetic properties of Fe_xCu_{100-x} solid solutions. Phys. Rev., 1986, 8, 33- 5.
- [4] W. Laslouni., Contribution à l'étude du comportement de nanomatériaux Fe-Cu, Cu- Co et Co-Fe-Cu. Elaboration ET Caractérisation. Thèse de doctorat, USTHB, 2013.
- [5] A.N. Kravtsova, G.E. Yalovega, A.V. Soldatov, W.S. Yan, S.Q. Wei. J. Alloys. Compd. 2009, 469, 42–49, doi : 10.1016/j.jallcom.2008.02.017
- [6] J. Eckert., J. C. Holzer., and W. L. Johnson. Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys. J.Appl.Phys., 1993, 1, 73-1.
- [7] R. Lardé., Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure-comportements magnétiques propriétés magnéto-résistives, Thèse de doctorat, Rouen, France, 2005.
- [8] A. R. Yavari., P. J. Desre., and T. Benameur., Mechanically driven alloying of immiscible elements, phys. rev. let., 1992, 68(14), 2235-2240.
- [9] S. Galdeano., Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre, Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot, France, 2001.
- [10] B. Majumdar, M. Manivel Raja, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe-Cu system, J. Alloys. Compd., 1997, 248, 192-200.
- [11] M. Mojtahedi, M. Goodarzi, M.R. Aboutalebi, M. Ghaffari, V. Soleimanian., J. Alloys. Compd, 2013, 550, 380–388, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.112
- [12] A. Yousif, K. Bouziane, M. E. Elzain, X. Ren, F. J. Berry, H. M. Widatallah, A. Alrawas, A. Gismelseed and I. A. Al-omar, Magnetic properties of Nanocrystalline Fe_xCu_{1-x} alloys prepared by ball milling, Hyperfine Interact., 2004, 156/157, 213–221.

- [13] T. Ambrose, A. Gavrin, and C.L. Chien, Magnetic properties of metastable fee Fe-Cu alloys prepared by high-energy ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 124, 15-19.
- [14] Y. H. Zhao, H. W. Sheng and K. Lu, Microstructure evolution and thermal properties in Nanocrystalline Fe during mechanical attrition, *Acta. Mater.*, 2001, 49, 365–375.
- [15] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J. J. Sunol, and M. Dammak, *Journal of Nanomaterials*, (2010) ID 712407, doi:10.1155/2010/712407.

DOPAGE ELECTROCHIMIQUE D'OXYDE DE ZINC PAR L'ERBIUM POUR L'APPLICATIONS AUX PHOTOVOLTAÏQUE

F. TOURI¹, A. SAHARI² and ,A. ZOUAOU³

Laboratoire de Croissance et de Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs, Université
de Sétif1, 19000, Algeria

faridatouri@gmail.com 5

ABSTRACT

Le ZnO présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles .L'utilisation des éléments terres rares comme dopants pour objectif d'améliorer les propriétés optiques de ZnO. Dans le cas des cellules solaires photovoltaïques, ZnO dopé par les éléments terre rare est susceptible d'apporter une meilleure absorption des photons solaires perdus par thermalisation ou par transparence à travers la cellule photovoltaïque conventionnelle.

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO et de ZnO dopé d'erbium (1%, 2%, 3%) Er par voie électrochimique.La caractérisation des couches minces obtenues à été faite par la diffraction des rayons X, la photoluminescence et la microscopie à force atomique (AFM). La DRX a permet de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite avec une direction préférentielle suivant (002).La photoluminescence montre l'incorporation des ions d'erbium dans le réseau de ZnO.

Mot clé : ZnO, , photoluminescence , photovoltaïques,electrodéposition, erbium,DRX.

Author Correspondence, e-mail: faridatouri@gmail.com

1. INTRODUCTION

Outre l'application du ZnO comme contact électrique et fenêtre d'entrée des cellules photovoltaïques, le ZnO est un candidat potentiel comme matrice pour l'ingénierie de conversion de photons à l'entrée des cellules. En effet, si la cellule solaire n'est munie que

d'une simple jonction p-n alors le rendement maximal atteignable est d'environ 30 % [1]. Seulement, ce rendement est une limite difficile à atteindre à cause de mécanismes réducteurs comme par exemple l'effet de thermalisation. L'idée de doper le ZnO de la fenêtre d'entrée par des terres rares est une solution possible pour rendre plus efficace les cellules solaires. Cette solution se base sur des mécanismes de transfert entre les photons incidents et les terres rares. Dans un système de conversion vers de plus basses énergies du photon (down-conversion ou de down-shifting), la couche de ZnO dopé absorbe le rayonnement solaire dans le domaine UV et transmet son énergie vers une terre rare qui réémettra dans le domaine du visible. Un système de type down-conversion utilise par exemple, l'ytterbium (Yb) car cette terre rare possède un niveau d'énergie très proche du gap du silicium [2]. Il est d'usage de codoper la matrice avec une autre lanthanide pour accroître l'efficacité de la down conversion. Nous pouvons citer en exemple le néodyme [3] ou encore le terbium [4].

2. RESULTS AND DISCUSSION

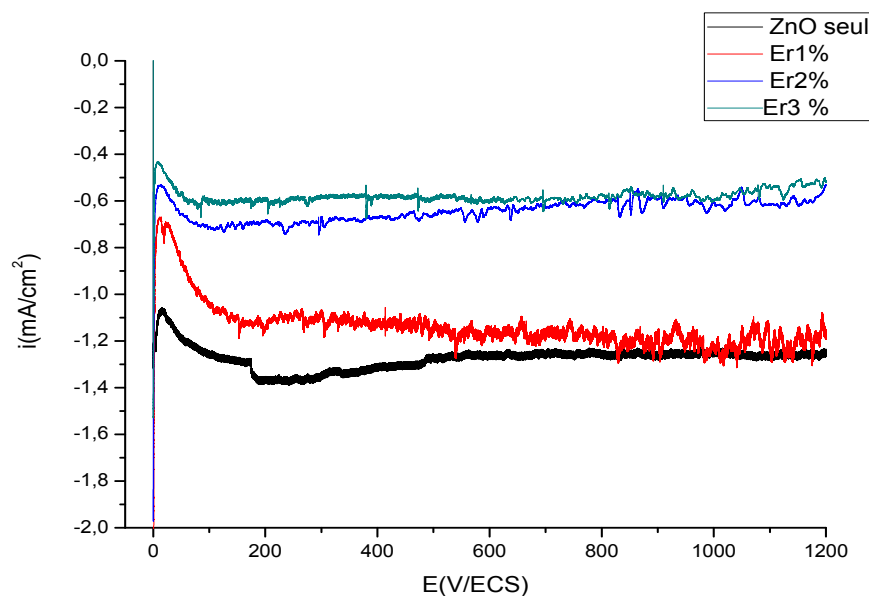


Fig.1. Courants de transition relatifs (a) ZnO seul (b) ZnO dopé 1% de Eu^{3+} (c) dopé 2% de Eu^{3+} (d) dopé 3% de Eu^{3+} sur ITO à un potentiel -1100 mV pendant 20 min à $T=80C^{\circ}$

La figure .1. montre une série de courbes correspondant au courant des transition réalisés a un potentiel constant de -1,1 V/ECS. On remarque que ces courants indiquent au début la formation de la nouvelle phase puis tendent identiquement vers un état stationnaire qui caractérise une germination de type 3D contrôlée par des phénomènes de diffusion [5-6-7].

IV.2.2. Caractérisation morphologique par AFM.

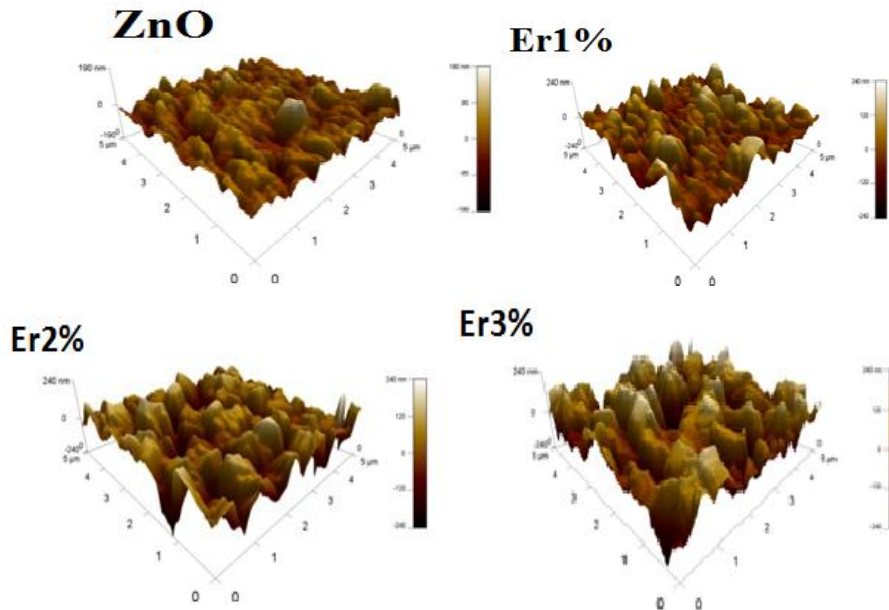


Fig.2. Images AFM 3D des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différentes taux de dopage d'Er.

La figure 2 illustre la topographie d'une section de $10.14\mu\text{m}$. Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses. Nous avons mesuré un RMS de 56.76nm pour l'échantillon dopé à 1% ; 17.41 nm pour la concentration de 2% et un RMS de 68.91 nm pour l'échantillon dopé à 3%.

IV.2.1.3. Caractérisation structurale par DRX

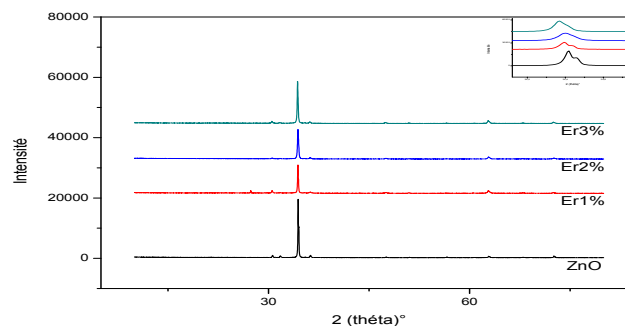


Fig.3. Spectres de rayons X de ZnO dopé par europium (0% , 1%, 3% et 3%) sur ITO à un potentiel $-1,1\text{V}$ pendant 20 min et $T=80\text{C}$

Ce pic correspond à la réflexion des rayons X par la famille de plans réticulaires (002) du ZnO. Ceci indique une croissance préférentielle des films de ZnO:Eu suivant la direction [002]. Cette texturation du film de ZnO/Eu a déjà été observée par Tsuji et al. [8]. Toutefois, la position du pic (002) du ZnO:Eu n'est pas constante suivant le taux de dopage en europium. En effet, sur la Figure3, nous nous sommes focalisés sur le pic (002) du diagramme afin de présenter l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur. A première vue, un décalage du pic vers les plus petits angles est observé lorsque le taux de dopage augmente. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question.

IV.3.2 Analyse par photoluminescence

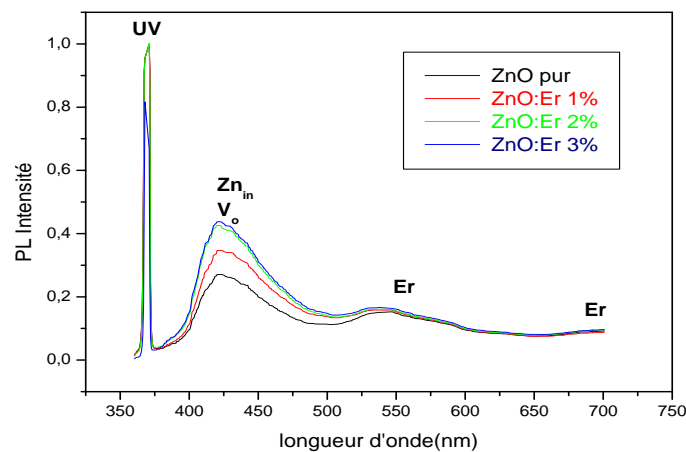


Fig.4. Spectre de photoluminescence

Il est bien clair que tous les échantillons présentent une très bonne réponse dans le visible. Le spectre de PL montre qu'il y a des pics UV, Violé-Bleu, Vert et Rouge.

*Le pic UV est autour de 375 nm, due à la transition de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

*Une large bande autour de (400-460nm) due aux sites vacants d'oxygène V_o et Zn interstitiel Zn_{in} .

*Une large bande dans le vert autour 550nm due à la transition dans les niveaux d'énergie d'Er et en plus nos échantillons sont de haute qualité (le rapport UV-Visible est très grand).

*Le spectre le plus intense est celui de l'échantillon dopé de 3% d'erbium, ce qui signifie qu'elle est de très bonne qualité optique.

3. EXPERIMENTAL

La technique suivie est l'électrodéposition directe (Chronoamérométrie). Pour réaliser nos dépôts de ZnO par cette méthode on a utilisé un bain de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) de concentration 10^{-2} Mol/L. Cette solution est secondée par une autre de KNO_3 10 fois concentrée utilisée comme électrolyte support. La concentration en Zn^{2+} ainsi que la température d'élaboration sont maintenues constantes soit pour l'élaboration de ZnO seul (individuel) ou soit dopé. Les dopants utilisés sont l'erbium. On a varié sa concentration de 1 jusqu'à 3%.

4. CONCLUSION

D'après la partie expérimentale, nous avons vu les différentes propriétés des nanostructures de l'oxyde de zinc obtenues par dip-coating sur un substrat d'ITO.

Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- L'analyse par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons de ZnO non dopé et dopé à l'Er ont une structure hexagonale de type wurtzite
- Les caractérisations morphologiques des dépôts de ZnO pur et dopé à l'Er ont été réalisées par AFM. Les résultats expérimentaux à partir d'images AFM montrent que le dopage à l'Er entraîne une surface rugueuse.

Les spectres de photoluminescence présentent une très bonne réponse dans le visible.

5. REFERENCES

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) (3), pp. 510–519
- [2] M. Balestrieri, G. Ferblantier, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui and A. Dinia, Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), pp. 363–371
- [3] D. Chen, Y. Yu, H. Lin, P. Huang, Z. Shan and Y. Wang, Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd^{3+} - Yb^{3+} couple, *Optics Letters* 35 (2010) (2), pp. 220–2

- [4] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-González, T. R. Figueredo, J. M. P. Almeida, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes and O. L. Malta, Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses, *Journal of Luminescence* 132 (2012) (7), pp. 1678–1682
- [5] T. Mahalingam, V.S. John, M. Raja, Y.K. Su, P.J. Sebastian, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 88 (2005) 227.
- [6] O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 211 (2010) 65.
- [7] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra, "Handbook of Semiconductor Electrodeposition", Marcel Dekker Inc., New York, (1996). *J. Chem. Pharm. Res.*, 2014, 6(12):274-279
- [8] T. Tsuji, Y. Terai, M. H. B. Kamarudin, K. Yoshida and Y. Fujiwara, Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Luminescence* 132 (2012) (12), pp. 3125 – 3128

Spectroscopie des céramiques pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques

C. Bensalem^{1*}, E. Boulma¹, M. Diaf¹, S. Khiari¹

¹Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique Département de Physique, Université d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba (Algérie)

Abstract

This optical investigation of glass-ceramics formed by annealing glasses with compositions $50 \text{ GeO}_2 - 40 \text{ PbO} - 10 \text{ PbF}_2 - x \text{ EuF}_3$, $x = [0.5; 1; 1.5; 2]$ and polycrystalline ceramics with composition $100 \text{ PbF}_2, y \text{ EuF}_3$, with $y = 5, 10, 15$ and 20 . For each material, the photoluminescence spectrum and the photoluminescence lifetimes of the $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$ and $^5\text{D}_2$ Eu^{3+} levels are measured. Occurrence of $\beta\text{-PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ nanocrystallites in the glass-ceramics is confirmed and total ceramisation requires more than 10 % of EuF_3 with respect to PbF_2 in the starting glass. In the $\beta\text{-PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ ceramics and glass-ceramics, Eu^{3+} ions replace Pb^{2+} in their regular cubic site, but they interact together to form dimmers and higher nuclearity clusters. For the EuF_3 rates investigated here, there are no isolated Eu^{3+} ions in the PbF_2 lattice. A preliminary investigation of the optical properties of co-doped $\beta\text{-PbF}_2: \text{Gd}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ ceramics was also performed. It shows that efficient $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer occurs in these ceramics. The Pb^{2+} ions of the lattice may also be involved in the energy transfer process.

Keywords: oxyfluoride glasses, glass-ceramic, europium, fluorescence, thermal analysis, crystallisation

* Corresponding author: email: bensalemww@yahoo.fr

1. Introduction

Les cristaux fluorures et les verres fluorés ont été largement étudiés durant les deux dernières décades dans le domaine de l'amplification optique principalement. Ils servent de matrices hôtes pour des ions de terres rares, optiquement actifs. Ils sont visés pour leur transparence, leurs basses énergies de phonons ainsi que pour leur grande solubilité vis à vis des ions de terres rares.

Cependant, ces matériaux souffrent d'un bon nombre d'inconvénients liés surtout à leur difficulté de synthèse, dans le cas des monocristaux, et à leurs mauvaises propriétés thermomécaniques dans le cas des verres. Les matériaux vitrocéramiques transparents offrent une alternative aux monocristaux et aux verres en combinant les avantages respectifs de ces deux types de matrices. Ce sont des matériaux composites constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des cristallites de taille nanométrique, qui offrent des sites de substitution aux ions de terre rares. La famille des oxyfluorures à base d'oxydes de Germanium et de Plomb dopés aux ions de terres rares a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Les propriétés optiques des vitrocéramiques obtenues se sont révélées identiques à celles des monocristaux.

Nous avons étudié les verres de fluorogermanates de plomb en particulier dopés par des ions Europium (Eu^{3+}) et Gadolinium (Gd^{3+}) qui, par un traitement thermique de dévitrification approprié, conduisent à des vitrocéramiques fluorescentes transparentes contenant des nanocristaux de PbF_2 dans lesquels sont insérés les ions Eu^{3+} et Gd^{3+} .

Cette étude vise notamment à comprendre le rôle de PbF_2 qui, dans les verres fluorogermanates, cristallise avant les composants "oxydes" du verre et en incorporant l'ion lanthanide dopant. Plusieurs études ont déjà été consacrées à la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans des verres fluorogermanates [1–3] et fluorosilicates [1,4-7] contenant PbF_2 , ainsi que dans les verres germanate, sans ajout de fluorure de plomb [8]. Les ions Gadolinium sont connus par absorber le rayonnement UV. Leur diagramme énergétique ne présente pas de niveaux d'énergie dans le domaine spectral visible et ses niveaux sont situés dans l'UV. Dans le cas d'un double dopage Eu, Gd, il y aura transfert d'énergie entre les deux ions permettant d'avoir deux transitions visibles. Ce phénomène est connu sous l'appellation de transfert d'énergie par division de photons (en anglais cutting down energy transfer). Un tel mécanisme est utile pour la conversion du rayonnement UV du faisceau solaire en rayonnement visible afin d'augmenter le rendement des photopiles solaires.

Nous voulons reproduit dans les phases céramiques le mécanisme de transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ qui a également été réalisée dans les phases verres et vitrocéramique.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Simple préparation et caractérisation des phases élaborées

Nous voulons explorer les proportions de système verriers oxyfluorés à base de germanates dans le but d'obtenir les phases céramiques de PbF_2 avec les mêmes proportions de concentration, concernant les phases verres la composition est : GeO_2 , PbO , PbF_2 et TRF_3 ($TR=$ Terre rare, Eu , Gd) dans les proportions $50GeO_2-40PbO-10PbF_2$ et $xTRF_3$ (avec $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$). Ce mélange est généralement chauffé à $1050C^\circ$. Cette étape nous permet d'obtenir généralement les phases verres [9-13]. Le verre obtenu doit être transparent et bien consolidé.

La phase d'élaboration nécessite la disponibilité :

- De poudres chimiques
- De fours d'élaboration
- De fours de recuits

Concernant ce travail nous exposons les phases céramiques de PbF_2 et nous sommes intéressés au codopage selon l'équation $PbF_2 : xEu-yGd$ avec les proportions $(x,y) = [(5, 5); (5, 10); (10, 5); (10, 10)]$ qui ont été étudiées dans le cas des phases verres et vitrocéramique. Le choix de ces proportions du couple EuF_3/GdF_3 est à cause de son intérêt dans le domaine des transferts d'énergie par division de photons afin de trouver des nouveaux matériaux compétitifs aux verres et vitrocéramiques.

La vérification de la phase cristallisée sera faite par un diffractogramme à rayons X sur poudre model Siemens D 5000 à deux cercles avec un monochromateur secondaire opérant en géométrie focalisante par réflexion de type Bragg-Brentano. La source de rayons X est fixe et provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.7889 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.79285 \text{ \AA}$). Puis, nous effectuons des mesures d'ATD en utilisant un analyseur symétrique Setaram (TAG 24), pour étudier tous les effets thermiques apparentés à cette phase vitreuse: Température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation. Les échantillons sont ensuite chauffés jusqu'à $850C^\circ$ avec une vitesse de $10^\circ C/min$ afin d'obtenir les phases vitrocéramiques.

Nous avons synthétisé des pastilles céramiques de PbF_2 monodopées europium et codopées Eu/Gd avec des concentrations équivalentes aux concentrations dans les vitrocéramiques monodopées europium et codopées **figure 1**.

Des mesures de diffractions de rayons X sont aussi réalisées pour les phases pastilles élaborées.

2.2. Etude de la caractérisation par DRX

Les diagrammes DRX correspondant aux compositions vitrocéramiques sont superposés sur la **figure 2**. Tous les échantillons présentent une cristallisation de la phase β - PbF_2 . L'exploitation de ces diffractogrammes a permis de déduire le paramètre de maille Eq 1, la taille des cristallites Eq 2 ainsi que le taux de cristallisation Eq 3 le **Tableau I** récapitule les résultats de cette analyse.

A titre d'exemple, nous représentons sur la **figure 3** le diffractogramme de la céramique dopée 15% europium. Le diagramme de DRX montre nettement la phase cubique de PbF_2 .

3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES

3.1. Introduction

On a mesuré, à température ambiante, les spectres de luminescence et la durée de vie des niveaux fluorescents $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ de l'ion Eu^{3+} . La luminescence a été excitée à 393 ou à 467 nm, dans les niveaux $^5\text{L}_6$ ou $^5\text{D}_2$ de l'ion europium respectivement. Ces excitations permettent l'observation des émissions issues des niveaux $^2\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$. Une source d'excitation pulsée (OPO pompé par la 3^{ème} harmonique d'un laser YAG:Nd) et une caméra CCD interfacée avec un ordinateur ont permis l'enregistrement des déclin de la fluorescence. Certaines durées de vie ont également été remesurées en remplaçant la caméra par un photomultiplicateur.

Aucune différence significative de mesure n'a été constatée avec les deux méthodes, pourvu que la résistance de charge sur laquelle débite le PM ne soit pas trop élevée, notamment pour la mesure des durées de vie courtes (niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$).

3.2. Etude spectroscopique des céramiques codopées

Nous avons enregistré les spectres d'excitation de la luminescence rouge (612) des ions Eu sur deux céramiques de PbF_2 . La première monodopé Europium à 15% et la deuxième codopée Europium à 5% et Gadolinium à 10%. Le spectre a été enregistré dans le domaine spectral UV-Visible (200 nm – 500 nm). La comparaison des deux spectres montre bien

l'absorption des niveaux UV du gadolinium aux positions $\lambda_1 = 273.5$ nm, $\lambda_2 = 305.3$ nm et $\lambda_3 = 311.6$ nm 273.5 nm, 305.3 nm, 311.0 nm (**Figure 4**).

Ces bandes d'absorption des ions Gd^{3+} sont associées respectivement aux transitions $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ et $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$. Il y a bien un transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} pour plus par la bande d'absorption à $\lambda = 305.3$ nm. Ce comportement a été déjà observé sur les échantillons vitrocéramiques plus riches en europium, ceci peut va en paire avec l'idée que le transfert $Gd \rightarrow Eu$ s'estompe lorsque la concentration en europium vis-à-vis de celle du gadolinium est importante.

4. ÉQUATIONS

“Eq. (1)” : a est le paramètre de maille. Dans le domaine de diffraction $25 - 65^\circ$, la phase β - PbF_2 compte quatre raies de diffraction : (111), (200), (220), (311).

“Eq. (2)” : Formule de Scherrer détermine la taille des cristallites

“Eq. (3)” : Détermine du taux de cristallisation.

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$L = K \frac{\lambda_{\alpha 1}(Co)}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

$$R_{DRX} = \frac{\text{Aire des quatre pics de la phase cristalline}}{\text{Aire totale du diagramme de DRX}} \cdot 100 \quad (3)$$

5. FIGURES ET TABLEAUX

Tableau I : Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des vitrocéramiques $GPbFxEu_yGd$

Echantillon	R%	L (nm)	a (Å)
GPbFx0.5Eu0.5Gd	6	18.1 ± 1.7	5.875 ± 0.002

GPbFx1.0Eu0.5Gd	15	16.7 ± 1.4	5.879 ± 0.002
GPbFx0.5Eu1.0Gd	14	14.4 ± 1.3	5.867 ± 0.002
GPbFx1.0Eu1.0Gd	14	14.4 ± 1.6	5.867 ± 0.002

Figure 1 : Vitrocéramique codopée $1\text{Eu}^{3+}/0.5\text{Gd}^{3+}$ Pastille frittée de $\text{PbF}_2 : \text{Eu}^{3+}$ (15% mo.).

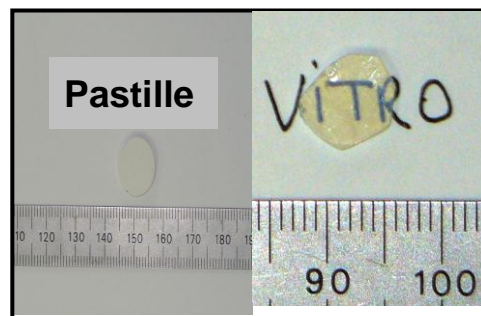


Figure 2 : Diagramme DRX des vitrocéramiques GPbFxEu_yGd

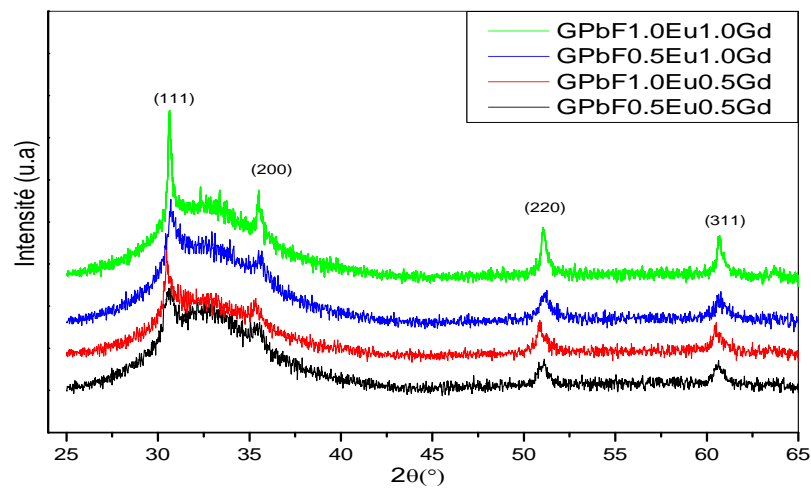


Figure 3 : Diagrammes DRX de la céramique dopée 15% europium.

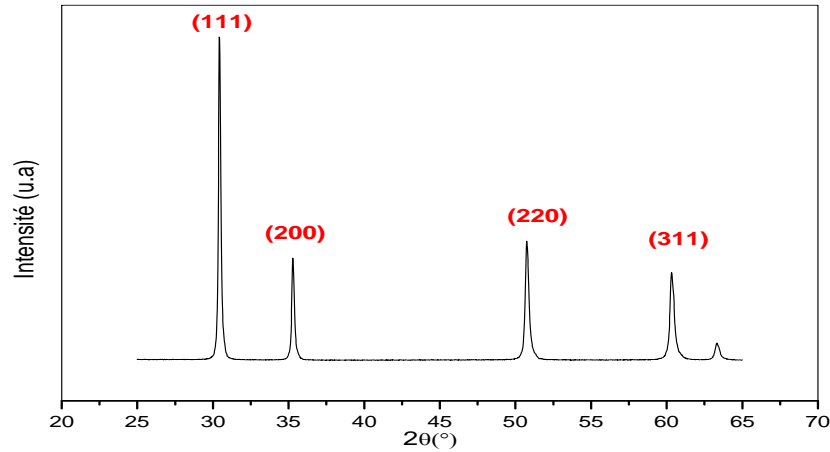
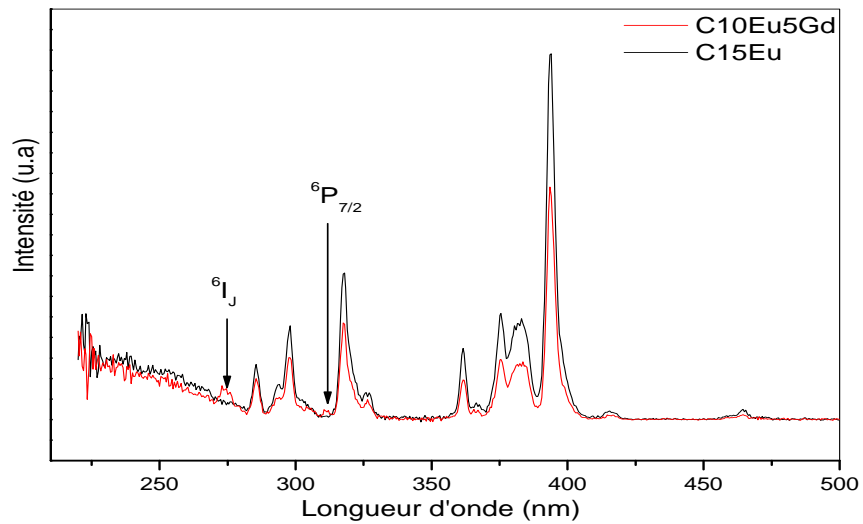


Figure 4: Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C10Eu5Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu



6. CONCLUSION

La synthèse des phases vitrocéramiques transparentes $50\text{GeO}_2 - 40\text{PbO} - 10\text{PbF}_2$ monodopées Eu^{3+} (concentrations 0.5 – 1 – 1.5 - 2) et codopées Eu^{3+} , Gd^{3+} (concentration [(0.5 , 0.5) ; (0.5 , 1.0) ; (1.0 , 0.5) ; (1.0 , 1.0)]) a été réalisée nous avons fabriquées aussi des phases céramiques avec le même rapport de la concentration du dopant (monodopées Eu/Pb et codopées $\text{Eu}-\text{Gd}/\text{Pb}$).

La caractérisation par DRX montrant l'évolution du paramètre de maille avec la concentration montre l'insertion du dopant dans la phase cristallisée.

L'étude spectroscopique a montré qu'il y a un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} se produit dans la céramique β - PbF_2 : EuF_3 : GdF_3 dans laquelle les ions gadolinium et europium ont tendance à former des dimères mixtes.

7. References

- [1] S. J. L. Ribeiro, O. L. Malta, G. F. de Sá, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, H. Dexpert, V. R. J. Alloys and Compounds 180 (1992) 117-124
- [2] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-Romanowski. J. Alloys Comp. 403 (2005) 76-85.
- [3] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L. A. Bueno, J. Dexpert-Ghys, A. S. Gouveia-Neto, C. C. Tambelli, J. P. Donoso, C. Magon. Materials Science Forum 514-516 (2006) 1299-1304.
- [4] L. A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 145201 p7.
- [5] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5307-5310.
- [6] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 94 (2003) 2295-2301.
- [7] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görrler. J. Appl. Phys. 102 (2007) 024312-1 to 6.
- [8] R. Rolli, G. Samoggia, M. Bettineli, A. Speghini, M. Wachtler. J. Non-Crystalline Solids 288 (2001) 114-120
- [9] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256-257 (1999) 361.
- [10] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4849.
- [11] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* 284 (2001).
- [12] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (2003) 56.
- [13] M. Mortier, C. Chateau, M. Génotelle, N. Gardant, *J. Non Cryst. Solids* 326-327(2003).

CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$

Mohammed Sadok MAHBOUB¹, Soria ZEROUAL¹ et Ali BOUDJADA²

¹ Laboratoire d'exploitation et valorisation des ressources énergétiques sahariennes LEVRES, Département de physique, Faculté des Sciences Exactes, Université d'El-Oued, BP 789 El-Oued R.P. 39000, El-Oued, ALGERIE.

² Laboratoire de Cristallographie, Unité de Recherche de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Constantine 1, Constantine 25000, ALGERIE.

RESUME:

L'échantillon du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$ a été synthétisé par solution solide à 1200°C. Le résultat final de l'affinement Le Bail du diffractogramme des rayons X sur poudres dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases ce qui signifie l'existence de la « miscibility gap ». La première phase $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{2.5+\delta}$ est enrichie en Ca avec les paramètres de mailles $a=5.46799(18)\text{Å}$, $b=15.05175(62)\text{Å}$ et $c=5.62380(18)\text{Å}$, la deuxième $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{2.5+\delta}$ est enrichie en Sr avec $a=5.49090(53)\text{Å}$, $b=15.26665(126)\text{Å}$ et $c=5.63900(84)\text{Å}$, et la troisième $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+\delta}$ enrichie en Sr avec $a=5.51623(68)\text{Å}$, $b=15.38207(186)\text{Å}$ et $c=5.65523(61)\text{Å}$, avec une valeur d'affinement final $\chi^2=1.38$.

Mots clés : Affinement Le Bail, Brownmillerite , Diffraction des rayons X sur poudres, Miscibility gap, Solution solide.

Author Correspondence, e-mail: mmsad1@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Les composés ayant une structure de type Brownmillerite, tels que $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{2.5}$ possèdent une haute mobilité de l'oxygène dès la température ambiante. Ils sont capables d'intercaler l'oxygène déjà à température ambiante pour former les perovskites $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ [1,2] dans une réaction redox topotactique réversible [3], i.e. par oxydation électrochimique, tandis que l'oxydation du composé $\text{CaFeO}_{2.5}$ qui a une structure homologue n'est permise que dans des conditions extrêmes.

Pour expliquer cette importante différence de la mobilité de l'oxygène à basse température, Paulus et al. [4] ont étudié ces deux composés $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{CaFeO}_{2.5}$. Ils ont observé des différences significatives à l'ambiante pour des faibles énergies d'excitation des oxygènes apicaux, située à 7 et 12 meV pour $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{CaFeO}_{2.5}$ respectivement.

Donc, l'examen des changements structuraux et l'étude de la stabilité du réseau par la réduction des structures intermédiaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$, donnera un coup de main pour une bonne compréhension du mécanisme de la diffusion des atomes d'oxygène dans les oxydes solides. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce présent travail, qui est l'étude structurale du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$ synthétisé par la méthode conventionnelle connue sous le nom de « la solution solide », à cause de la grande importance de ce composé comme clef pour comprendre le mécanisme du transport ionique.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Diffractogramme des rayons X

Le diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenu par la méthode de solution solide conventionnelle est représenté sur la Figure 1.

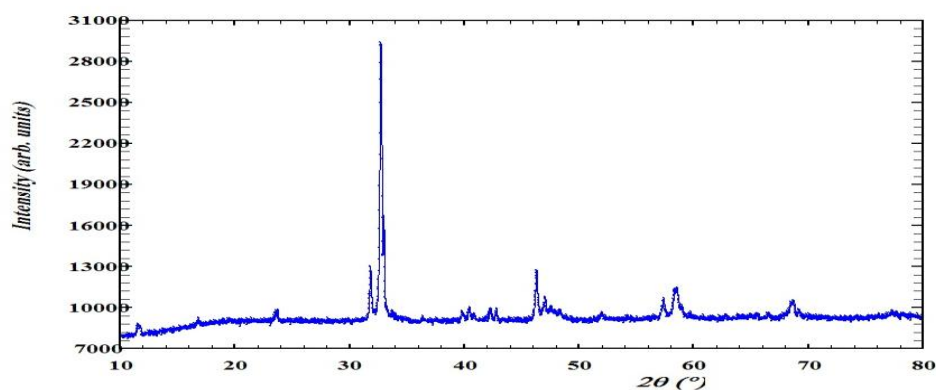


Fig. 1 : Diffractogramme sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenu par solution solide.

Un clin d'œil sur le diffractogramme du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ montre clairement un dédoublement des raies de diffraction (020) et (161) sous la forme du dos du chameau (Fig. 2).

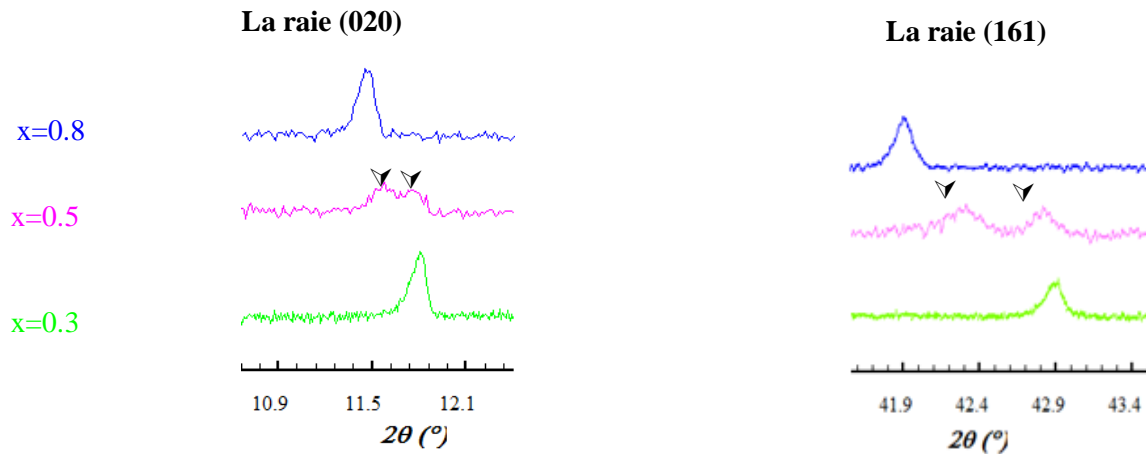


Fig. 2 : Zoom des deux raies (020) et (161) dans les diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ ($x=0.3, 0.5$ et 0.8)

L'exploitation de ce spectre de diffractogramme obtenu par la diffraction des rayons X permet de déduire qu'il pourrait y avoir la coexistence de plus d'une phase solide. Le spectre de diffraction des RX sur poudre est analysé en utilisant le programme FULLPROF [5] afin de déterminer les paramètres de la maille. La comparaison de ce diffractogramme avec ceux des composés purs $\text{CaFeO}_{2.5}$ et $\text{SrFeO}_{2.5}$ cités dans la littérature [6,7], a montré qu'il y a disparition de l'intensité des réflexions (hkl) de type $h + k + l \neq 2n$ tel que les raies (131), (111) et (153) ; ce qui nous a poussé à les affiner dans les deux groupes d'espace $Imma$ et $I2mb$. Mais au vu des résultats très semblables dans les limites des erreurs expérimentales entre les deux groupes d'espace $Imma$ et $I2mb$, on a entrepris de travailler avec un seul groupe d'espace $Imma$ en sachant qu'il décrit mieux le désordre.

2.2. Affinements par la méthode Le Bail

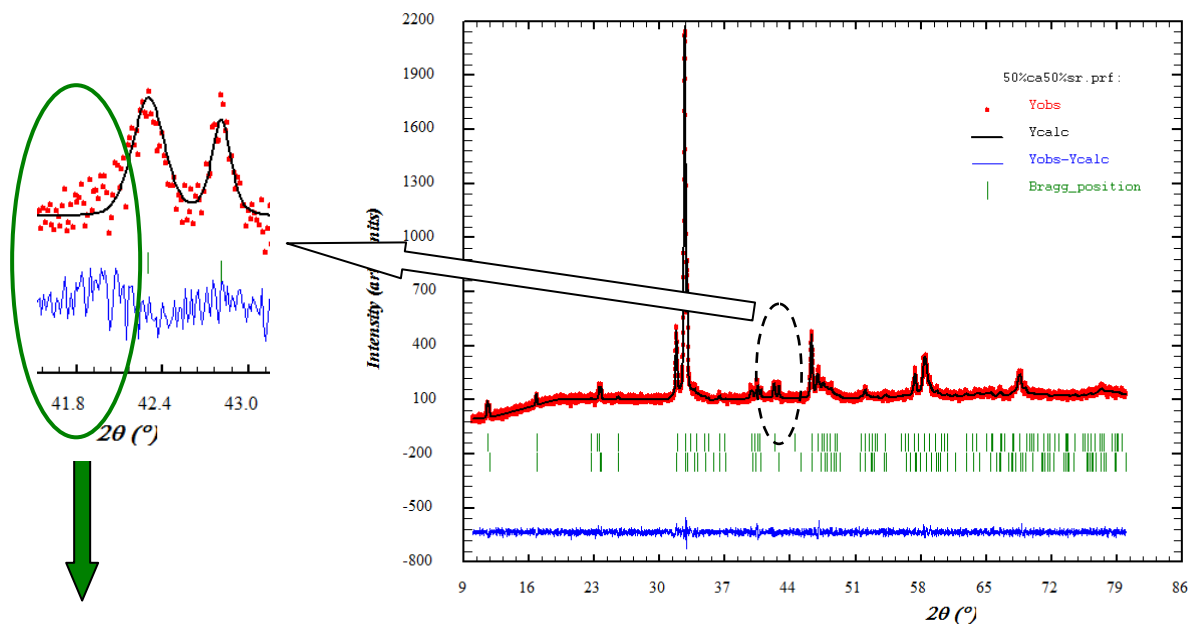
Pour la maille de départ, nous avons, dans un premier temps, démarré par les paramètres de Nemudry et al. [8]. L'affinement dans le groupe d'espace orthorhombique $Imma$ a donné des valeurs correspondant à deux phases (voir Tab. 1).

Tab. 1 : Récapitulatif de l'affinement du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$.

Phase N°	Paramètres de maille (Å)			χ^2
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1 (enrichie en Ca)	5.46293	15.03077	5.62475	1.28
2 (enrichie en Sr)	5.46891	15.27760	5.61288	

Après affinement, nous avons remarqué que le paramètre *c* de la phase enrichie en Ca est supérieure à celui de la phase enrichie en Sr. En effet, l'épaulement aux pieds des raies correspondant aux raies de diffraction $(161)_1$ et $(161)_2$ n'est pas correctement affiné dans cette hypothèse (Fig. 3). Nous avons remarqué qu'il y a une raie de faible intensité à environ $2\theta \approx 41.9^\circ$ qui n'a pas été indexé, ce qui montre que le modèle proposé n'est pas le bon.

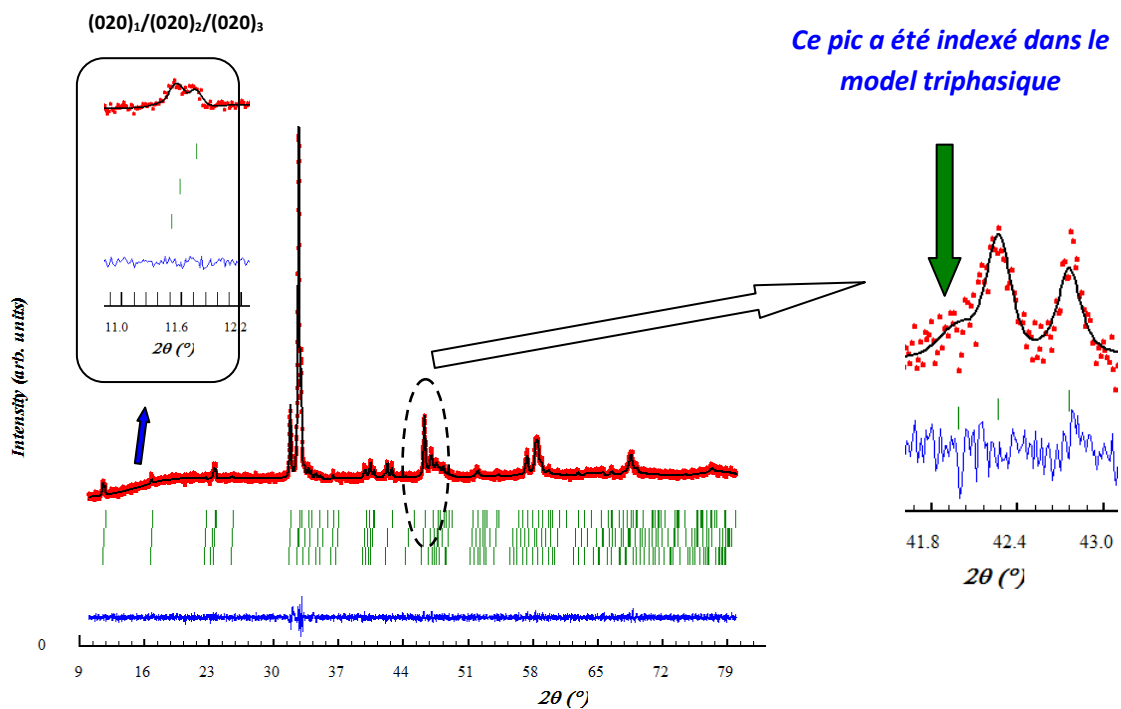
Fig. 3 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le model biphasique.



Confirmation d'une 3^{ème} phase

Afin de réajuster notre model, une phase additionnelle a été ajoutée. L'affinement de ce diffractogramme dans le model multiphasique (Fig. 4) et toujours dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases (Tab. 2). La première phase est enrichie en Ca est $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{2.5+y}$, la deuxième et la troisième sont enrichies en Sr sont respectivement $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{2.5+y}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$. La raie située à $2\theta \approx 41.9^\circ$ est indexée, ce qui prouve l'exactitude de ce model. C'est ce qu'on appelle en anglais la « **miscibility gap** », i.e. l'obtention d'un composé non homogène dans un intervalle bien défini.

Fig. 4 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le model tri-phasique.



Tab. 2 : Paramètres de maille du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle.

Phase N°	Paramètres de maille (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	5.46799 (18)	15.05175 (62)	5.62380 (18)
2	5.49090 (53)	15.26665 (126)	5.63900 (84)
3	5.51623 (68)	15.38207 (186)	5.65523 (61)

3. EXPERIMENTAL

3.1. Synthèse

L'échantillon en poudre de la formule $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$ a été préparé par la méthode de la solution solide. Des quantités stœchiométriques de CaCO_3 (Aldrich, 98%), SrCO_3 (Aldrich, 99,9% +) et Fe_2O_3 (Aldrich, 99% +) sont mélangées puis broyées ensemble dans un mortier en agate. Le mélange est calciné à 1000°C pendant 12 heures dans le four. La poudre est ensuite broyée et compactée en pastilles. Dans chacune des pastilles de 13 mm de diamètre on met 1 g de ce mélange. Les pastilles sont frittées dans l'air dans un four conventionnel à 1200°C pendant 24 heures, puis trempées dans l'azote liquide. Cette opération est reprise plusieurs fois.

3.2. Diffraction des rayons X

L'échantillon synthétisé est systématiquement caractérisé par la diffraction des rayons X sur poudre. Le diagramme de diffraction a été obtenu avec le diffractomètre Brucker D8 Advance, en configuration Bragg-Brentano, utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite et un détecteur PSD. Le diagramme de diffraction a été enregistré pour des valeurs en 2θ , dans le domaine angulaire $10\text{-}80^\circ$.

4. CONCLUSION

Le dédoublement des pics trouvé dans le composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle suggère l'existence d'inhomogénéités dans la distribution des ions du strontium au sein de la structure. En effet, la différence de taille entre les ions

calcium et strontium ($r(\text{Ca}^{2+})= 1.34 \text{ \AA}$ et $r(\text{Sr}^{2+})= 1.44 \text{ \AA}$ [9]) est associée à une ségrégation $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. Cette ségrégation conduit à la formation de microdomaines enrichis soit par Ca ou par Sr.

5. REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord monsieur le Professeur Werner PAULUS, responsable de l'équipe MICDR à l'université de rennes 1 pour ses nombreux conseils et son soutien. Mes remerciements s'adressent aussi aux membres d'équipe et précisément à Dr. Monica CERETTI, Mr. Serge PAOFAI, Pr. John GUILLEVIC, Dr. Olivier HERNANDEZ, Loïc Le DREU et Pr. Jean MEINNEL pour leurs aides pendant mes séjours successifs.

6. REFERENCES

- [1] R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13161-13172.
- [2] A. Nemudry, P. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev and R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2403.
- [3] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1455.
- [4] W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (47) (2008) 16080-16085.
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69.
- [6] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 303-314.
- [7] J. P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 190-209.
- [8] A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov and R. Schöllhorn, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 450-458.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, (1976) 751-767.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NEW HYBRID MATERIAL BASED ON POLYPYRROLE-TETRATHIAFULVALENE AND ZINC OXIDE

SihamTiaouinine^{1*}, Lakhemici Kaboub^{1,2}, Djamel-Eddine Hamza², Fatima Setifi², Amor
Azizi² and AK. Gouasmia¹

¹ Laboratoire des matériaux organiques et Hétérochimie, Université de Tébessa

² Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure, Université de Sétif-1

ABSTRACT

Her we report a preliminary study of material witch an organic material is combined with an inorganic material to yield a solar cell. ZnO was deposited electrochemically onto glass/ITO form aqueous solutions containing KNO₃ and Zn (NO₃)₂. New molecule TTF donor (TTF: tetrathiafulvalene) containing pyrrole has been synthesized and its electron-donating ability determined by cyclic voltammetry. Then, Polypyrrole -TTF films have been grown on ZnO substrates from an acetonitrile solution of TBAPF₆⁻ by the electropolymerisation technique. The chemical composition of the ZnO/Polypyrrole-TTF films was determined by UV and IR spectroscopy. The morphology of the prepared film layers were detrmind using the AFM technique. Lastly, the band gap of the heterojunction, between the HOMO of the donor material Polypyrrole-TTF and the LUMO of the of the acceptor layer (ZnO) were estimated by UV-vis absorption spectra. This study shows a decrease in the gap energy value from 3.88 to 3.55 eV proved the interaction between the hybridbilayer.

Keywords: Polypyrrole -TTF films, hybrid material, photovolyaique .

Author Correspondence, e-mail: sihamtiaouinine@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Photovoltaics (PV) is a solar power technology that uses solar cells to convert incident sunlight directly into electricity. By now, PV technology has established itself as one of the best solutions to bring forth flexible and long-term solutions for rural electrification in the

poorest areas of the world. Hybrid solar cell (HSC) is the combination of both organic and inorganic semiconductors. The HSC is also known as dye- sensitized solar cell which has an interesting low cost alternatives to conventional solar cell [1]. HSC combine advantages of both organic and inorganic semiconductors. Hybrid photovoltaics have organic materials that consist of conjugated polymers that absorb light as the donor and transport holes [2]. Organic semiconductor is used to describe organic materials (conjugated oligomers or polymers) that possess the ability of transporting charge carriers and have been studied since the 1950s [3]. Holes and electrons in π orbitals are the typical charge carriers in organic semiconductors. Charge transport typically depends on the ability of the charge carriers to move from one molecule to another, which depends on the energy gap between highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels. These materials are either based on oligomers or on polymers such as polypyrrole. The hybrid photovoltaic devices have a potential for not only low-cost by roll-to-roll processing but also for scalable solar power conversion. In hybrid solar cells, an organic material is mixed with a high electron transport material to form the photoactive layer [4].

The two materials are assembled together in a heterojunction-type photoactive layer, which can have greater power conversion efficiency than a single material [5]. In this preliminary study, we report the elaboration of material for photovoltaic applications based on p-n junctions with ZnO as the n-type material and polypyrrole-tetrathiafulvalene as p-type material.

Our idea was based on the improvement of the character (p) of the polypyrrole. Such a result can be attained by introducing, on the pyrrole ring, a donor molecule tetrathiafulvalene (TTF)[6]. Able to enhance the power electrodonor and the transport properties of the system.

In this study, zinc oxide (ZnO) layers deposited at different times (50,100 and 150 s) were developed in potentiostatic mode by imposing an applied potential (-1.3V) between the working electrode (ITO) and the electrode reference (ECS). The temperature of the electrolyte was maintained at 75 °C. The choice of the deposition potential obtained by cyclic

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Electrodeposition of the inorganic acceptor layer ZnO (n-type)

voltammetry experiments. Figure 1 shows the chronoamperometric curves recorded during the electroplating of the ZnO layers. This figure indicates that the transients obtained have an identical appearance. It also exhibits a typical transient current response of a three-dimensional electrochemical growth process [7-8-9].

At first, in the first moments of deposition, the current decreases suddenly. This current corresponds to that of the charge of the double layer at the interface ITO /electrolyte and at the time necessary for the formation of the first germs on the sites of the surface. Then the current increases to reach a maximum i_{max} for a time equal to t_{max} . This part corresponds to the growth of the seeds of ZnO [10]. Then, the current decreases to a limit that is imposed by the diffusion of ions through the solution to the surface of the electrode.

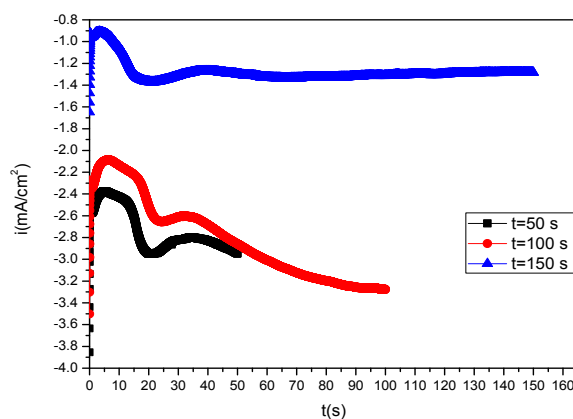


Fig.1. Chronoamperograms during deposition of ZnO on the surface ITO at different times

2.2 Morphological characterization by AFM:

This measurement technique also makes it possible to visualize the surface of the ZnO layers, but quantitatively. That is, it is possible to obtain the average value rms (Root Mean Square) of the surface roughness of these layers. This value (R.M.S) is in fact the geometric mean of the heights of all the points of the surface scanned by the microscope.

In order to compare the topography of ZnO layers electrodeposited at different times, we measured their roughnesses. The values of the quadratic mean roughness of a surface known by the English abbreviation "Root Mean Square" (RMS). From this figure, it is clear that the surface roughness of the deposits is affected by time. It is low for the sample of ZnO

deposited at 50 s with an RMS equal to 10.2 nm. Thus, it is observed that the increase in the deposition time also increases the value of the roughness up to 10.9 nm for 100 s and 13.2 nm for 150 s.

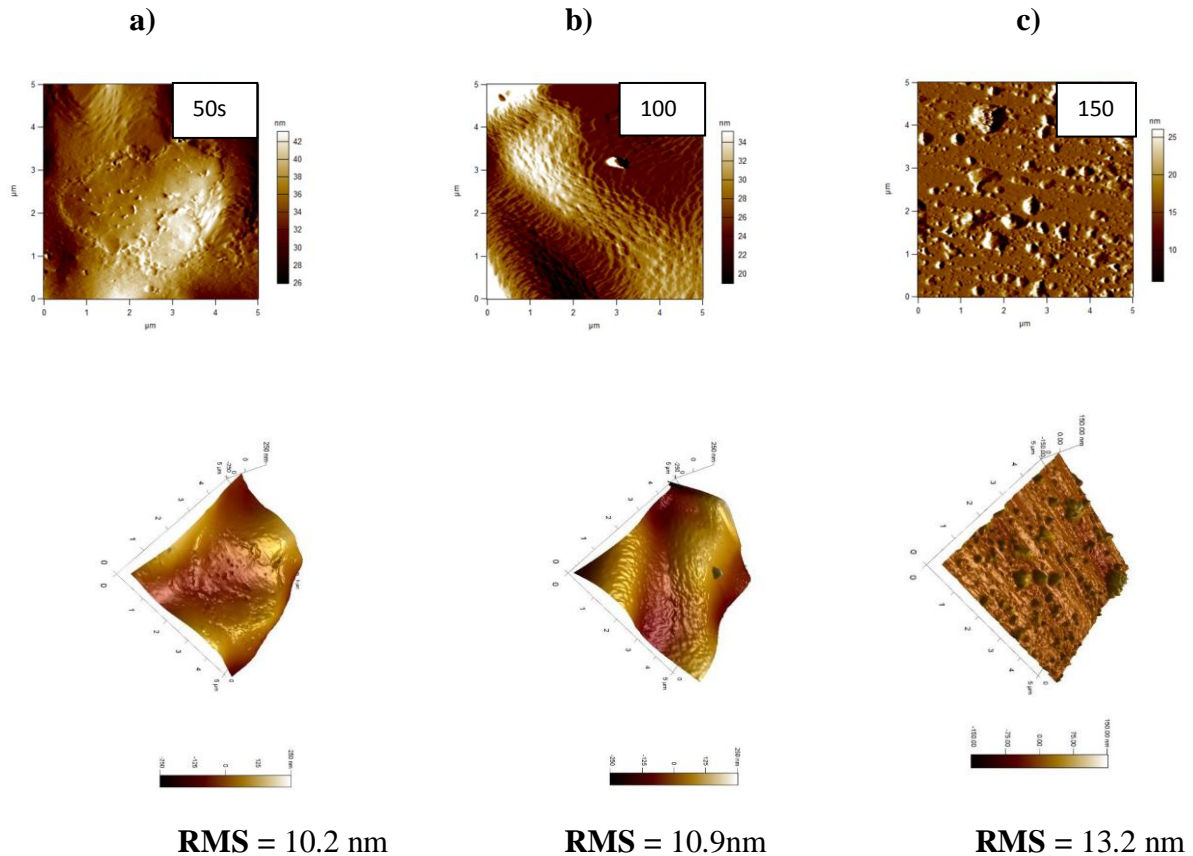


Fig.2. 2D and 3D AFM images of ZnO layers deposited at different times:

a) 50s, b) 100s, c) 150s. The deposition potential and temperature are set at -1.3 V and 75 ° C, respectively.

2.3 UV-Vis optical characterization:

In this section we study by optical spectroscopy the effect of deposition time on the optical properties of the ZnO layers. The optical characterization was carried out with a UV-1800 spectrophotometer (SHIMADZU). The use of the different spectra allows us to calculate the optical gap. Figure 3 shows the transmission spectra, in the range 200 to 800 nm, for ZnO depositions prepared at different times in a $[KNO_3] = 1M$, $[Zn(NO_3)_2] = 0.1M$ solution.

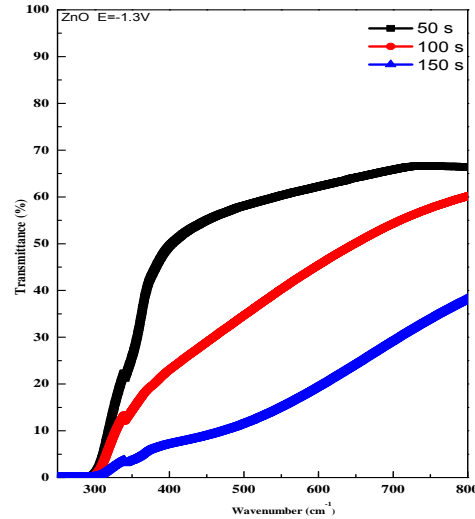


Fig.3. Optical transmission spectrum of ZnO deposited at different times

Although the general pattern of the spectra is identical, the optical transmission of the deposits increases with the decrease in time. A sharp fall in transmission is observed at ~ 300 nm. This indicates that the ZnO layers absorb light at wavelengths below this value [11]. The value of the transmission is of the order of 35 to 65%.

The gap energy of the ZnO layers was determined by extrapolation from the plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ [14]. The gap energies of the ZnO deposited at different times are shown in fig. 4.

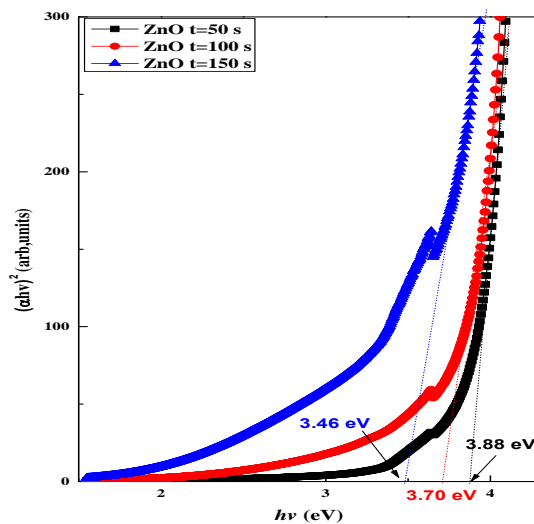


Fig.4. Dependence of the ZnO gap energy with time.

Figure 4 shows the variation of the energy of the optical gap (E_g) as a function of the time for producing the ZnO layer. This figure shows a noticeable decrease in the energy of the optical gap which increases from 3.88 to 3.46 eV when the electrodeposition time increases from 50 to 150s. Transmissions and ZnO gap energies deposited at different times are shown in Table I.

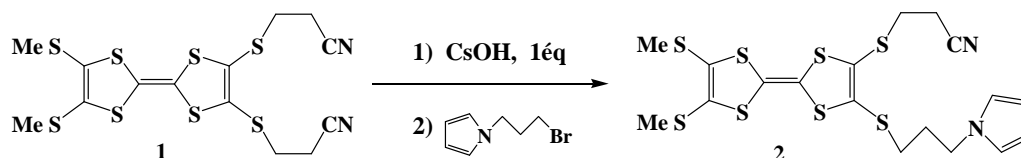
Table I: Evolution of the optical parameters of zinc oxide electrodeposited on ITO at different times

Time (s)	Transmission (%)	Energy gap (eV)
50	65	3.88
100	60	3.70
150	40	3.46

2.4 Electrodeposition of the p-type organic donor layer Tetrathiafulvalene-Pyrrole

2.4.1 Synthesis of the precursor TTF containing a pyrrole group 2

The bis-cyanoethylthio-TTF 1 compound previously synthesized is converted, by the action of one equivalent of CsOH and an excess of pyrrolicbromopropane, into product 2[12].



Scheme 1: Synthesis of precursor TTF containing a pyrrole group 2

2.4.2. Characterization by infrared (IR) spectroscopy:

The infrared spectrum of compound 1 has a strong-medium band at 1370 cm^{-1} and a medium-low band at 1425 cm^{-1} due to the elongation vibration of the aromatic ring ($\text{C}=\text{C}$) of the ring,

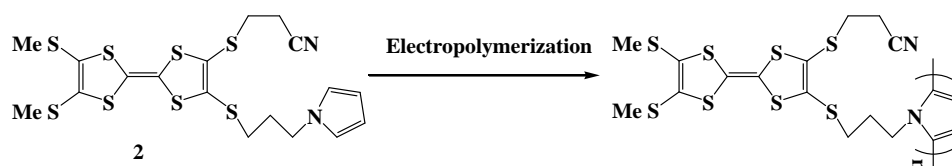
a band of valence vibration (CH) located at 2900 cm^{-1} , a medium-strong band located at 2490 cm^{-1} attributed to the valence vibration of ($\text{C}\equiv\text{N}$) is found and finally an average band at 900 cm^{-1} coming (C-S) band. The infrared spectrum of product **2**: illustrates an average band located at 1275 cm^{-1} due to the elongation vibration of the bond (CN) characteristic of the pyrrole group grafted onto the TTF derivative, two elongation vibration band of the bond (C-S) at 740 cm^{-1} , finally a weak band at 1100 cm^{-1} of the (C-C) band.

Table II: The main vibrations for the two synthesized compounds.

Compound	Vibration strips (cm^{-1})					
	N C-H _{aliph}	N C-S	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$	$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{aliph}}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$
<u>1</u>	2900	900	1370	1150-1300	2490	—
			1425			
<u>2</u>	2900	740	1395	1100	2490	1275
			1425			

2.5 Elaboration of mixed heterojunction bilayers ZnO/ TTF-Pyr

We wanted to develop a mixed bilayer (ZnO /TTF-Pyr) material with heterojunction. It appeared very interesting to deposit our organic part (TTF-Pyr) on the previously prepared ZnO layers as a function of time. Indeed, the poly-TTF-Pyr films were electrode posited on ZnO by successive sweeping between -1.6 and $+1.6\text{V} / \text{SCE}$ in acetonitrile containing 10^{-1}M TBAPF₆⁻ and 10^{-3}M of the TTF-Pyr monomer. This successive scan (40 cycles) shows the growth of the polypyrrole films on the ZnO layer.



Scheme 2: Electropolymerization of Pyr-TTF

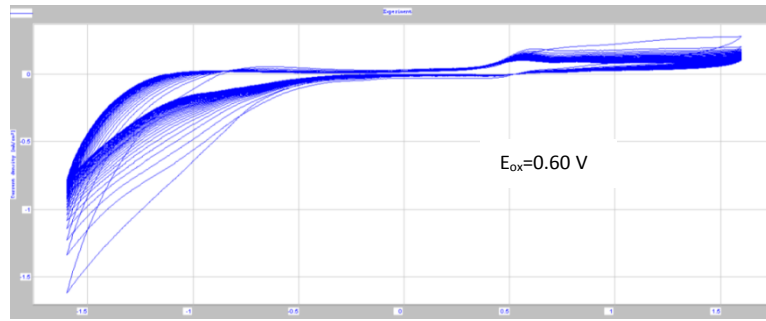


Fig 5. Electropolymerization of the monomer TTF-Pyr on ZnO obtained after 40 cycles in a solution of acetonitrile CH_3CN , $\text{TBAPF}_6 \cdot 10^{-1}\text{M}$, TTF-Pyr 10^{-3}M at a rate of $100\text{ mV} / \text{s}$.

2.6 Characterization by Infrared Spectroscopy (IR)

We characterized the TTF-Pyr / ZnO bilayer by infrared spectroscopy. The IR spectrum shows a band marked at 2324 cm^{-1} due to the vibration of $(\text{C}\equiv\text{N})$ and a fine, intense band at 480 cm^{-1} attributed to $(\text{Zn}=\text{O})$ [13]. These absorptions corroborate the presence of the compounds constituting the organic / inorganic bilayer. All the vibration bands of this material are grouped in Table III.

Table III: The main vibrations of the electro-deposited material

Vibration bands (cm^{-1})							
Compound	$\nu_{\text{C-Haliph}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{C=Carom}}$	$\nu_{\text{C-Caliph}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{Zn=O}}$
TTF-Pyr/ZnO	2974	830	1381	1040	2324	1124	480

2.7 Morphological characterization by AFM:

Topographic characteristics (roughness, morphology) were carried out by atomic force microscopy (AFM). Roughness can be characterized by the average height of the irregularities. A roughness criterion commonly used is a statistical criterion called rms

representing the mean square deviation of the profile. The 2D and 3D AFM images of the TTF-pyr / ZnO / ITO bilayers reveal a marked increase in roughness due to the formation of new polymer layers which have masked the ZnO layer. Figure 6 shows the different AFM images.

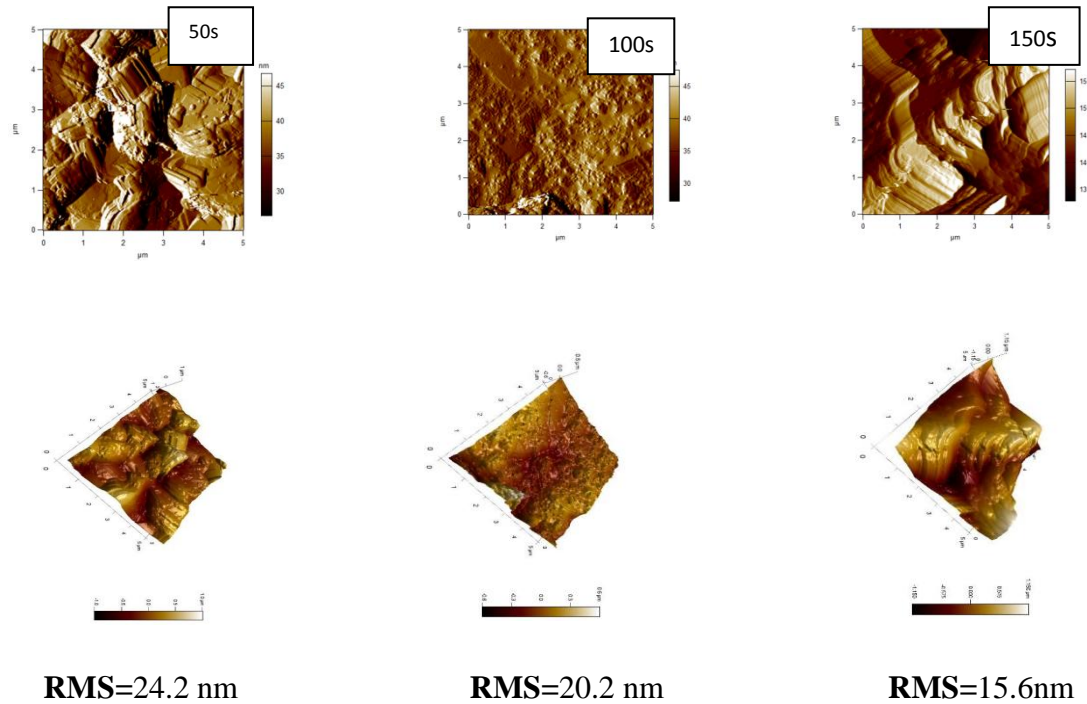


Fig 6. 2D and 3D AFM images of TTF-pyr layer deposited on a ZnO layer: (ZnO = 50s,100s, 150s)

2.8 Evaluation of the energy gap by UV-Vis

The optical characterization was obtained with a UV-1800 spectrophotometer (SHIMADZU).

The use of the different spectra allows us to calculate the optical gap. Figure 7 shows

transmission spectra in a range of 200 to 800 nm for PolyPyr-TTF/ ZnO deposits.

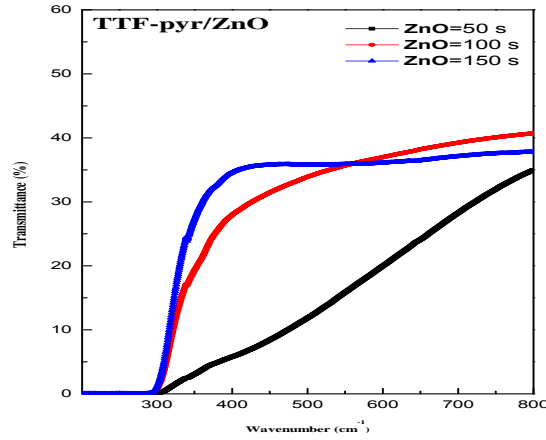


Fig.7. Transmission spectra of the PolyPyr-TTF/ ZnO layers.

In this figure 7 we have been interested in the variations of the transmittance as a function of the wavelength. The recording of the curves at different electrodeposition times shows a clear difference in the values of the transmittances as compared to the pure ZnO layers (Fig. 3), this makes it possible to suggest the modification of the surface areas by a news organic layers.

The gap energy of the TTF-pyr / ZnO layers was determined by extrapolation from the plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ [14]. The gap energies are shown in figure 8.

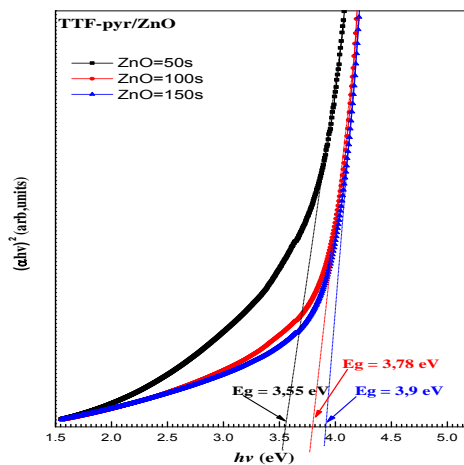


Fig.8. Dependence of the gap energy TTF-pyr / ZnO.

The analysis of these results (TableIV) revealed that the organic/ inorganic hybrid materials have gap energies ranging from 3.55 to 3.90 eV. There is also an increase in gap energies with respect to the inorganic layers ZnO except for the compound resulting from the nucleation of the ZnO at 50 s which shows a decrease in the gap energy value from 3.88 to 3.55 eV. This is most probably explained by the strong adsorption of the donor layer (TTF-Pyr) on the surface of the acceptor layer ZnO on the one hand and by the interconnection of the two layers on the other hand. So it seems interesting to us to exploit the inorganic compounds (ZnO) from the electroplating at 50s.

Table IV. The transmission and gap energies values of the TTF-pyr / ZnO bilayer

Time (s)	Transmission (%)	Energy gap (eV) (TTF-pyr/ ZnO/ITO)	Energy gap (eV) (ZnO/ITO)
50	32	3.55	3.88
100	40	3.78	3.70
150	35	3.90	3.46

3. Conclusions

In conclusion, we have elaborated a hybrid inorganic/organic semiconductor integrating new polymer: polypyrroleTTF as the electron donor and ZnO as the acceptor. The thin layers were successfully prepared by electrochemical deposition. Furthermore, this material may provide a very promising candidate for hybrid photovoltaic systems. The spectroscopic and morphological methods (IR, UV and AFM) are exploited to characterize the different materials obtained. The analysis of the gap energy results, estimated by UV methods, revealed the decrease in the gap energy (3.55 eV) for the hybrid organic/inorganic material as compared to the pure device ZnO (3.88eV). This interesting value indicates that there is a strong interaction between the bilayer of the hybrid organic / inorganic.

4. References

- [1] L. S. Mende, U. Bach, R. H. Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, and S. Uchida, "Organic dye for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 7, pp. 813-815, 2005.
- [2] D. J. Milliron, I. Gur, and A. Alivisatos, "Hybrid organic–nanocrystal solar cells," *MRS Bulletin*, vol. 30, pp. 41–44, 2005.
- [3] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., New York: Oxford University Press, 1999.
- [4] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, and G. E. Jabbour, "Organic–based photovoltaics," *MRS Bulletin*, vol. 30, 2005, pp. 10.
- [5] B. R. Saunders and M. L. Turner, "Nanoparticle-polymer photovoltaic cells," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 138, no. 1, pp. 1–23, 2008.
- [6] Marta Riba-Moliner, Andrés Gómez-Rodríguez, David B. Amabilino, Josep Puigmartí-Luis, Arántzazu González-Campo
Functional supramolecular tetrathiafulvalene-based films with mixed valences states
Polymer(2016), doi:10.1016/j.polymer.2016.09.039 [7] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993) [8] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, et al., "*Electrocrystallisation in Instrumental Methods*
- [9] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 879.
- [10] T. Pauporte, D. Lincot, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 3345. [11] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1512
- [12] L. Kaboub, A.-K. Gouasmia, J.-P. Legros, E. Harted, C. Coulond, J.M. Fabre
Copper(II) complexes containing tetrathiafulvalene substituted by a bipyridine ligand:
Synthesis, X-ray diffraction and EPR characterizations
Synthetic Metals 159 (2009) 2075–2080
- [13] Alan K. T. Lau, Effect of Polymers (PEG and PVP) on Sol-Gel Synthesis of Microsized Zinc Oxide, *Journal of Nanomaterials* Article ID 362175, 7(2013).
- [14] Sven Rühle,* Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, and Arie Zaban All-Oxide Photovoltaics *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 3755–3764

EFFET DU TEMPS DE BROYAGE SUR LA FORMATION DE NANOSTRUCTURES Fe Cr Si

F. DJAIDI* and M. AZZAZ

Laboratoire des sciences et de Génie des Matériaux, U.S.T.H.B, BP 32, Bab-Ezzouar,
Algeria.

Résumé

Dans ce présent travail nous avons étudié l'alliage nanostructuré à base de Fer Chrome et Silicium, élaboré à partir de poudres élémentaires pures par la méthode mécanosynthèse pour différents temps de broyage sous argon. Les poudres obtenues sont caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), qui nous a permis d'optimiser le temps de la mise en solution du chrome et du silicium dans le fer pour une vitesse de broyage de 280 tr/min après un temps de broyage de 24h, l'exploitation des pics des rayons X nous a révélés une taille de cristallites de l'ordre de 12.8 nm après 60h de broyage.

Mots clés: caractérisation DRX, alliage métallique, mécanosynthèse, matériaux nanostructurés.

Author Correspondence, e-mail: djaidifatih@gmail.com

1. INTRODUCTION

Actuellement les matériaux nanonostructurés ont connus un intérêt scientifique majeur en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques qui sont différentes de celle des matériaux massif [1] Un intérêt est porté à l'utilisation de ces nanostructures, puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés en agissant sur leurs tailles [2].

Une attention particulière a été consacrée aux alliages ternaires Fe-Cr-Si nanostructurés. Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour élaborer ces derniers ; à titre

d'exemple : $Fe_{80}Si_{10}Cr_{10}$, $Fe_{75}Si_{10}Cr_{15}$ et $Fe_{85}Si_{9.5-x}Al_{5.5}Cr_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ wt%) [3-4] ont été élaborés par la méthode mécanosynthèse. Des lingots de $Fe_{87.5-x}Si_{13.5}Cr_x$ ($x = 0, 4, 8, 12$ at%) ont été préparés dans des fours à induction sous vide puis écrasés et ensuite broyés pendant 60h [5]. Dans la présente étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode mécanosynthèse pour l'élaboration de nanostructures $Fe_{58.3}Cr_{27.1}Si_{14.6}$. Nous avons ainsi focalisé notre étude sur l'effet d'un seul paramètre qui est le temps de broyage sur la mise en solution et l'évolution de la taille des cristallites.

2. EXPERIMENTAL

Un mélange de poudres pures de Fe (pureté de 95% 300mesh) Si (pureté 99%, 325mesh) et Cr a été placé dans des jarres d'une capacité de 145ml avec 22 billes en acier chromé de diamètres différents sachant que les poudres pures ont été pesées séparément dans les proportions correspondantes $Fe_{58.3}Cr_{27.1}Si_{14.6}$. Le rapport masse de billes sur masse de poudre est de 17 (17 :1). Le choix des billes et des jarres utilisées (en acier chromé) a été fait de façon à réduire le problème de contamination due aux Chocs billes-poudre et poudre-parois de la jarre. La mécanosynthèse a été réalisée dans un broyeur planétaire de marque RETCH PM200 avec une vitesse de rotation de 280 tr/min. Afin d'éviter un chauffage excessif pendant le broyage, chaque 30 minutes de broyage a été suivie d'un arrêt de 15 minutes. Le broyage est réalisé sous atmosphère d'argon pour empêcher l'oxydation de la poudre. Les temps de broyage choisis étaient de : 0.5, 2, 4, 8, 16, 24, 32 et 60 heures.

L'effet de temps de broyage sur la formation d'alliages et sur la taille des cristallites a été étudié au moyen de la diffraction des rayons X

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les diffractogrammes de diffraction RX ont été récoltés dans une gamme angulaire (2θ) allant de 10° à 120° avec un pas angulaire de 0.04° . La Figure 1, montre la superposition des diffractogrammes pour les différents temps de broyage. (0.5h, 2h, 4h, 8h, 16h, 24h, 32h, 60h) ainsi pour les trois éléments pur Fe Cr et Si.

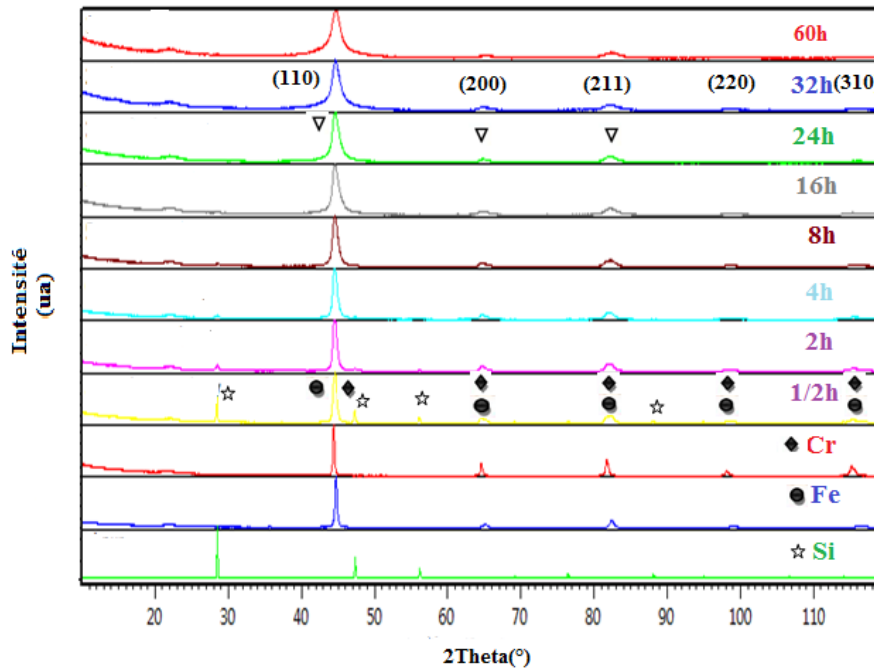


Fig.1. Diffractogrammes correspondants aux huit échantillons de Fe Cr Si élaborés à des Différent temps de broyage [▽ Fe (Cr,Si)].

Nous avons utilisé le logiciel X-pert HighScore Plus pour l'indexation des spectres Cette indexation a été faite en se référant aux fiches JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) incluses dans la base de données du logiciel.

A partir de la figure ci-dessus nous observons pour les diffractogrammes des trois éléments purs Fe Cr et Si sans broyage les réflexions correspondant à des éléments avec une structure cubique centré pour Fe et Cr et une structure cubique a faces centrées pour Si.

Il est claire que La diffraction des rayons X révèle un élargissement des pics aux niveaux des plans du type (110), (200), (211), (220) et (310), au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Cette élargissement peut être dû à la diminution relativement continue de la taille des cristallites et, ou l'effet des microdéformations. Ces résultats sont confirmés par d'autres chercheurs [6-8]. Le tableau1 montre l'évolution de la taille des cristallites moyenne déterminée par la méthode Williamson hall. En observant l'évolution de l'allure des pics de DRX de l'alliage obtenu et en effectuant un affinement des pics par le logiciel Hight score plus ; On peut conclure que la mise en solution du chrome et du silicium dans le fer est atteinte après 24h de broyage, cela justifie la disparition totale des pics de Si et Cr.

Table 1. Evolution de la taille des cristallites pour les temps de broyage

(8h, 16h, 24h, 32h, 60h)

Temps broyage	Taille des cristallites
60h	12.8nm
32h	17.7nm
24h	17.8nm
16h	41.9nm
	61.9nm
8h	

4. CONCLUSION

Nous avons réussi l'élaboration par la méthode mécanosynthèse des nanostructures de $Fe_{58.3}Cr_{27.1}Si_{14.6}$ avec une absence d'impuretés ; Nous avons déterminé à partir de la DRX le temps de la mise en solution de l'alliage Fe (Cr Si) pour un temps de broyage de 24h. Selon les diffractogrammes de RX nous avons observé l'influence du Temps de broyage sur la mise en solution ainsi sur l'évolution de la taille des cristallites qui présentent un caractère nanométrique de l'ordre de 12.8nm pour un temps de broyage de 60h.

5. REFERENCES

- [1]. Koch CC. Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods. *RevAdvMaterSci*. 2003;5:91-99.
- [2]. Piolet R, Synth RP, Piolet R. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO a du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. 2014.
- [3]. Bensebaa.Z, B. Bouzabata. Characterization of the $Fe_{90-x}Si_{10}Cr_x$ ($x = 10, 15$) nanostructured powders prepared by mechanical alloying. *Journal of New Technology and Materials* 2012;2:26-29.

- [4]. Zhou TD, Tang JK, Wang ZY. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Influence of Cr content on structure and magnetic properties of Fe – Si – Al – Cr powders. *J Magn Magn Mater.* 2010;322(17):2589-2592. doi:10.1016/j.jmmm.2010.03.026.
- [5]. Zou BF, Zhou TD, Hu J. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Effect of amorphous evolution on structure and absorption properties of FeSiCr alloy powders \$. 2013;335:17-20. doi:10.1016/j.jmmm.2013.01.011.
- [6]. Ren Z, Li ST, Luo HZ. Structure and magnetic properties of Fe₂CoGe synthesized by ball-milling. *Phys B Condens Matter.* 2010;405(13):2840-2843. doi:10.1016/j.physb.2010.04.008.
- [7]. Bergheul S, Otmane F, Azzaz M. Structural and microwave absorption properties of nanostructured Fe-Co alloys. *Adv Powder Technol.* 2012;23(5):580-582. doi:10.1016/j.appt.2011.06.004.
- [8]. Haddad A, Azzaz M. Eddy Current Characterization of (Fe₆₅Co₃₅)_xAl_{1-x} Nanocrystalline Alloy Synthesized by Mechanical Alloying Process. *Key Eng Mater.* 2013;550:71-78. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.550.71.

Thème II

Fondements et Modélisation Théorique des Lasers Solaires

Numerical comparative study of Nd: YAG solar laser power in end-pumping and side-pumping configurations

Saïd MEHELLOU, Ferhat REHOUMA

Faculty of the exact sciences, Department of Physics

University of Echahid Hamma Lakhdar Eloued

Abstract

Solar-pumped solid-state lasers are promising for many applications. Since the report of the first sun-pumped solid-state laser, several pumping schemes have been proposed for enhancing the solar laser performance.

Although the most efficient laser systems have end-pumping approaches, side-pumping configurations are very suitable for laser power scaling. Here we report numerical comparisons between the performances of Nd: YAG solar lasers by using either end-pumping or side-pumping techniques.

In end-pumping configuration, a conical-shaped fused silica light-guide with 3D-CPC output end is used to transmit, compress the concentrated solar radiation from the focal zone of the parabolic mirror into a 4 mm diameter, 30 mm length Nd: YAG rod, within a conical pump cavity, which enables the multi-pass pumping through the laser rod.

In side-pumping configuration, a fused silica light-guide with rectangular cross-section is used to collect nearly the same concentrated solar power from the focal zone. The guide also acts as a beam homogenizer by transforming the near-Gaussian profile of the concentrated light spot, incident on its input face, into a uniform rectangular light distribution at its output end. A 2D-CPC cavity is employed in this approach to enhance both the absorbed pump power and distribution along a 4 mm diameter, 30 mm length Nd: YAG rod. Uniform absorption along the rod is achieved, reducing the thermal loading problems.

For $900\text{W}/\text{m}^2$ solar irradiance, the maximum solar laser power of 60 W is calculated for the end-pumping configuration, corresponding to 40 % enhancement over the collection efficiency of side pumping configuration.

Keywords: Solar irradiance, parabolic mirror, solar-pumped laser, end-pumping, side-pumping, solar laser power.

1. Introduction

Since the natural sunlight does not provide power density sufficient enough for lasing, additional focusing systems are usually required to convert solar power into laser radiation. Since the report of the first solar-pumped solid-state laser [1], researchers have been exploiting parabolic mirrors and heliostats to attain enough solar flux at the focal point. The utilization of two-dimensional compound parabolic concentrator (2D-CPC) and three-dimensional compound parabolic concentrator (3D-CPC) secondary pumping cavities further boosted up the solar laser power level [2, 3]. To increase the spectral match between the emission spectrum of the pump radiation and the absorption spectrum of the laser medium, crystals of different active materials were tested [4]. Several pumping architectures have been proposed for solar-pumped lasers [5–8]. Although the most efficient laser systems have end-pumping approach, side-pumping is an effective configuration for power scaling as it spreads the absorbed pump power along the laser rod, reducing the associated thermal loading problems [9].

Renewable lasers have a large potential for many terrestrial applications, e.g., high-temperature materials processing, renewable magnesium–hydrogen energy cycle and so on.

The direct excitation of large lasers by sunlight also offers the prospect of a drastic reduction in the cost of coherent optical radiation for high average-power applications. Many interesting applications of solid-state lasers require operation of the laser at the multimode since it produces the highest power. Therefore, it is highly desirable to improve the present multimode solar laser efficiency. Moreover, a high power solar laser can greatly reduce CO_2 emissions and energy consumption of other electrical lasers powered by non-renewable sources, leading to numerous environmental and economic benefits [10].

Aiming at showing which pumping configuration lead to obtain the highest solar laser power, here we report numerical comparisons between the laser power of Nd: YAG solar laser systems by using either end-pumping or side-pumping techniques.

A heliostat-parabolic mirror system redirects, collects and concentrates the incoming solar radiation to the 14 mm diameter focal spot of a 1.82 m² parabolic mirror. About 1217 W solar power is highly concentrated in order to pump a Nd: YAG laser rod respectively, by end-pumping technique through a conical-shaped fused silica light-guide with a 3D-CPC secondary concentrator and a conical-shaped pump cavity, and by side-pumping technique through a 2D-trapezoidal-shaped fused silica light-guide with a 2D-CPC secondary concentrator and a V-shaped pump cavity. Nd: YAG has been demonstrated as the best material under highly intense solar pumping [11-15, 16-20] because of its excellent characteristic on thermal conductivity ($K = 14 \text{ W/m K}$ [21]), high quantum efficiency and fracture strength ($\sigma_{max} = 180 \div 210 \text{ N/mm}^2$ [21]).

Optimum pumping conditions are found through ZEMAX[®] numerical analysis for efficient extraction of multimode laser power.

60 W and 40 W continuous-wave (CW) solar laser power was numerically obtained, by using end-pumping and side-pumping techniques, respectively.

2. Solar-pumped Nd: YAG laser system

2.1 First-stage solar collector

A heliostat and a primary parabolic mirror are often used to provide concentrated radiation to a solar-pumped laser. The heliostat tracks the Sun continuously and reflects the solar radiation to the primary parabolic mirror. The combined reflectivity of the two reflective mirrors is assumed as 76 %. The primary mirror has 60° rim angle, 655 mm focal distance and 1.82 m² collection area, as shown in Fig. 1. The semi-angle of 0.27° is assumed for the circular source to simulate the incoming solar radiation in ZEMAX[®] ray-tracing software. Considering 900 W/m² terrestrial solar irradiation, the concentrated light spot at the focus of the primary mirror reaches 1217 W. Since that only 14 % of the useful solar power falls within the absorption band of the Nd: YAG material [22], 230 W is consequently assumed in ray-tracing software to simulate the effective solar pump power.

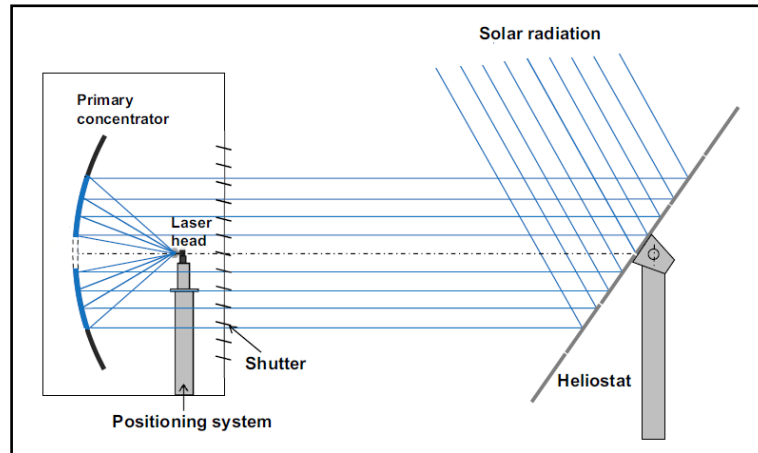


Fig. 1: Scheme of the heliostat–parabolic mirror system for the solar laser system.

2.2 Conical-shaped fused silica light-guide, 3D-CPC secondary concentrator and conical-shaped pump cavity for end-pumping configuration

2.2.1 Conical-shaped fused silica light guide

The concentrated solar radiation is firstly collected by the conical fused-silica light guide with 16 mm diameter circular input end. It is then transmitted along 100 mm length, through total internal reflection, to its circular output end with 21 mm diameter, as illustrated in Fig. 2.

Fused silica is an ideal optical material for Nd: YAG laser pumping since it is transparent over the Nd: YAG absorption spectrum. It has a high optical purity (99.999 %) and a low coefficient of thermal expansion and it is resistant to scratching and thermal shock.

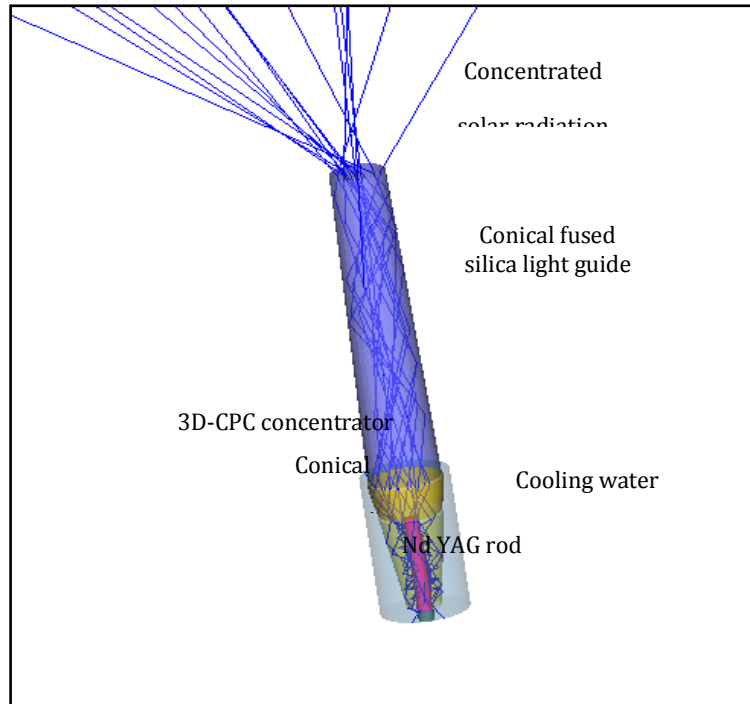


Fig. 2: 3D design of the solar laser head composed of the conical-shaped light guide, the 3D-CPC secondary concentrator, the conical-shaped pump cavity and the 4-mm-diameter, 30-mm-length

1.1 at. % Nd: YAG rod

2.2.2 3D-CPC secondary concentrator and conical-shaped pump cavity

The 3D-CPC is used to unify output emitting with large angles. Solar radiation emitting from the light guide output enters the 20 mm diameter entrance aperture of the 3D CPC with 10 mm height and 35° acceptance angle, then the light is out of its 13 mm diameter output aperture as shown in Fig. 2. Fig. 3 shows the energy distribution respectively, at the light guide input face and at the output of the 3D CPC concentrator (the laser rod input face).

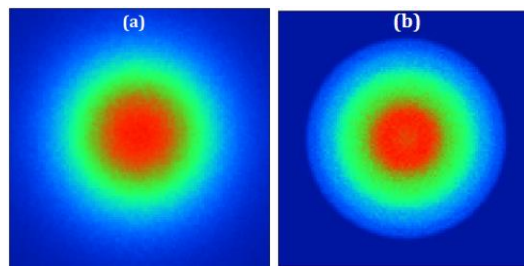


Fig. 3: Pump light distribution at : (a) the light guide input face, (b) the laser rod input face

The pumping cavity, whose inner wall is bonded with a protected silver-coated aluminium foil with 94 % reflectivity, has 16.5 mm input diameter, 9 mm output diameter and 27 mm height. This configuration allows the laser rod to be simultaneously end-pumped and side-pumped, i.e, part of the radiation directly hits its end face while another fraction zigzags along the conical cavity, intersecting the rod laterally several times, as illustrated in Fig. 2.

By combining the pumping features of the conical-shaped pump cavity with the compression capacity of the 3D-CPC, high pump power deposition within the laser rod end and uniform pump power distribution along the laser rod side are achieved, as already shown in Fig. 4.



Fig. 4: Absorbed pump distribution along the laser rod

2.3 2D-trapezoidal-shaped fused silica light-guide, 2D-CPC secondary concentrator and V-shaped pump cavity for side-pumping configuration

2.3.1 2D-trapezoidal-shaped fused silica light-guide

The proposed 2D-trapezoidal-shaped fused silica light-guide with a rectangular input end of 16 mm × 16 mm by which the concentrated solar power of circular spot from the primary parabolic concentrator is both efficiently collected and transformed into a rectangular light column at its output end with 16 mm × 21 mm, as shown in Fig. 5.

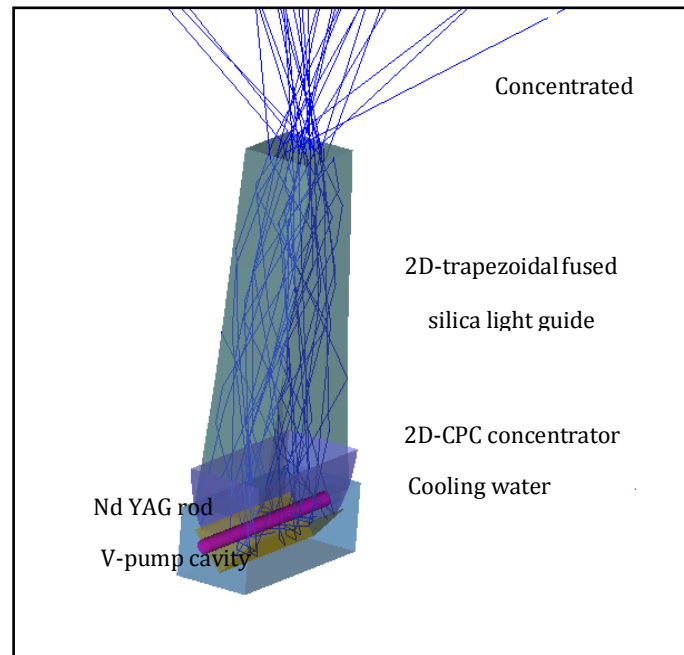


Fig. 5: 3D design of the solar laser head composed of the 2D-trapezoidal -shaped light guide, the 2D-CPC secondary concentrator, the V-shaped pump cavity and the 4-mm-diameter, 30-mm-length

1.1 at. % Nd: YAG rod

2.3.2 2D-CPC secondary concentrator and V-shaped pump cavity

The radiation transmission and homogenization capacity of the 2D-trapezoidal-shaped fused silica light guide is combined with the light focusing properties of both the 2D-CPC concentrator and the V-shaped cavity to provide efficient side pumping to the small diameter laser rod to pump a 4 mm diameter, 30 mm-length laser rod.

The 2D-CPC concentrator has 17 mm x 37.5 mm rectangular large input-aperture, 13 mm x 32 mm small-output-aperture and is 12.5 mm in height, as shown in Fig. 5. The 2D CPC is used to convert the radiation from a large-area homogenous source emitting uniformly into a small angle, to a small-area homogenous output emitting uniformly into a large angle, thus the that irradiance is higher at the output surface than at the entrance aperture, leading to a net concentration of the pump radiation. The compound parabolic concentrator is an example of an ideal concentrator. Edge-ray design methods are, however, too constrained to provide the desired absorption distribution over the laser rod within a single-stage 2D CPC [23].

The two-dimensional V-shaped cavity (Fig. 5) has an entrance aperture of $13 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ and 7 mm depth. This V-shaped is much more efficient in coupling the pump rays, with different incidence angles from the light guide to the laser rod, as compared to another shaped pump cavities. The inner walls of the V-shaped cavity are bonded with a protected silver-coated aluminum foil with 94 % reflectivity. Water material also ensures an efficient light coupling, while partially preventing both UV solarization and IR heating to the laser rod.

Fig. 6 shows the energy distribution respectively, at the light guide input face and at the output of the 3D CPC concentrator and along the longitudinal cross section of the laser rod.

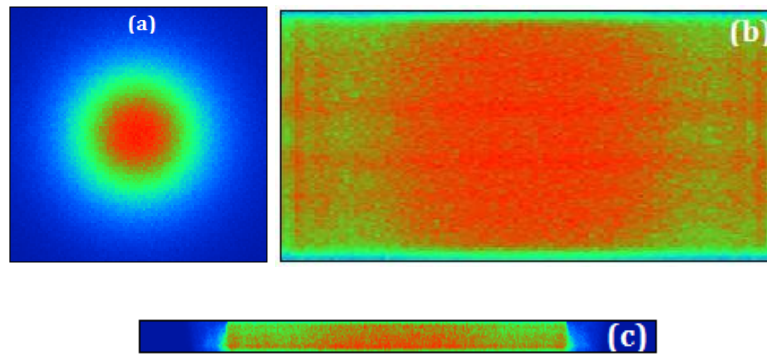


Fig. 6 : Pump light distribution at : (a) the light guide input face, (b) the output of the 3D CPC concentrator, (c) along the longitudinal cross section of the laser rod

2.4 Conical and trapezoidal fused silica light guide with tracking error compensation capacity

Heliostat orientation errors usually move the center of the absorption distribution within the laser rod, resulting in less laser output power and a non-uniform beam profile. The light guide with circular or rectangular cross section is therefore essential to overcoming this problem, serving as a beam homogenizer by transforming the near-Gaussian profile of the concentrated light spot at its input end into a uniform pump light distribution at its output end. By using a light guide with large conical or trapezoidal cross section, one can attain higher transfer efficiency and smaller tracking error-dependent losses compared to that with smaller cross section [20], but the efficient light coupling to the laser crystal can be affected by the large output end. It is therefore straightforward to use a closed cavity pumping arrangement, formed by the narrower output section of the light guide and the water-flooded conical or V-

shaped pump cavity. The rod diameter is also a key parameter for achieving high transfer efficiency and reducing the tracking error dependent losses.

3. Numerical analysis of the Nd: YAG solar laser power

3.1 Optical design parameters of the solar laser system

All the design parameters of the proposed solar pumping approach were optimized through ZEMAX[®] non-sequential ray-tracing software to obtain the most favorable absorbed pump flux distribution within the Nd: YAG rod. The standard solar spectrum for one-and-a-half air mass (AM1.5) [24] was used as the reference data for consulting the spectral irradiance ($W/m^2/nm$) at each wavelength. The terrestrial solar irradiance of $900 W/m^2$ was considered in ZEMAX[®] software. The effective pump power of the light source took into account the 16 % overlap between the absorption spectrum of the Nd: YAG medium and the solar spectrum [25]. The half-angle of 0.27° subtended by the sun was also considered in the analysis. The absorption spectrum of fused silica and water materials were included in ZEMAX[®] numerical data to account for absorption losses.

For 1.0 % Nd: YAG laser medium, 22 peak absorption wavelengths were defined in ZEMAX[®] numerical data. All the peak wavelengths and their respective absorption coefficients are added to the glass catalogue for Nd: YAG material in ZEMAX[®] software. Solar irradiance values for the 22 absorption peaks could be consulted from the standard solar spectra for AM1.5 and saved as source wavelength data. In ray tracing, the laser rod was divided into a total of 18,000 zones. The path length in each zone was found. With this value and the effective absorption coefficient of 1.0 % Nd: YAG material, the absorbed power within the laser medium was calculated by summing up the absorbed pump radiation of all zones. Both end faces of the rod are anti-reflection (AR) coated for the laser emission wavelength ($R < 0.2\% @ 1064 nm$).

3.2 Numerical analysis of solar laser power operation

The absorbed pump flux data from the ZEMAX[®] was shown in Figs. 4 and 6(c). Maximum laser power of 60 W and 40 W continuous-wave (CW) solar laser power was numerically obtained, by using end-pumping and side-pumping techniques, respectively, for the 4.0 mm diameter laser rod, resulting in high collection efficiency of $33 W/m^2$ for end-pumping configuration and $22 W/m^2$ for side-pumping configuration. The collection

efficiency value for the end-pumping configuration is 1.5 times more than that of the side-pumping configuration.

4. Discussions

The collection efficiency is generally regarded as a primary figure of merit for solar lasers. The second is thermal problem worsening the efficiency as well as the beam quality.

Although the most efficient laser systems have end pumping approaches, the thermal lensing effects caused by non uniform distribution of pump light in these pumping configurations affect negatively their efficiencies. Side-pumping configuration can present higher beam quality as it allows a uniform absorption distribution along the rod axis and spreads the absorbed power within the laser medium, reducing the associated thermal loading problems.

5. Conclusion

For 900 W/m^2 solar irradiance, the maximum solar laser power of 60 W was numerically obtained by the end-pumping configuration, corresponding to 40% enhancement over the collection efficiency of side pumping configuration. The end-pumping configuration provides the highest solar laser power efficiency. However, the side-pumping approach is very much preferred for attaining high quality laser beam. This is not easy to achieve when the heat load of the laser crystal is high.

References

- [1] C. G. Young, "A sun-pumped (CW) one-watt laser," Appl. Opt. 5, 993 (1966).
- [2] Weksler M, Shwartz J. IEEE J Quantum Electron 1988;24(6):1222.
- [3] Cooke D. Appl Opt 1992;31:7541.
- [4] Benmair R, Kagan J, Kalisky Y, Noter Y, Oron M, Shimony Y, et al. Opt Lett 1990;15:36.
- [5] Arashi H, Oka Y, Sasahara N, Kaimai A, Ishigame M. Jpn J Appl Phys 1984;23(8):1051.
- [6] Brauch U, Muckenschnabel J, Opower H, Wittner W. Space Power 1991;10:285.
- [7] Duchet M, Cabaret L, Laurens A, de Miscault JC. Space Power 1992;11:241.

- [8] Krupa T. Opt Photonics News 2002;13(1):9.
- [9] Lando M, Kagan J, Linyekin B, Dobrusin V. Opt Commun 2003;222:371.
- [10] D. Liang, J. Almeida, C. R. Vistas, Scalable pumping approach for extracting the maximum TEM00 solar laser power APPLIED OPTICS / Vol. 53, No. 30 / 2014
- [11] M. Weksler, J. Shwartz, IEEE J. Quantum Electron. 24, 1222 (1988)
- [12] 12. H. Arashi, Y. Oka, N. Sasahara, A. Kaimai, M. Ishigame, Jpn. J. Appl. Phys. 23, 1051 (1984)
- [13] R.M.J. Benmair, J. Kagan, Y. Kalisky, Y. Noter, M. Oron, Y. Shimony, A. Yogev, Opt. Lett. 15, 36 (1990)
- [14] M. Lando, D.G. Jenkins, H. Bernstein, J.J. O’Gallagher, R. Winston, A. Lewandowski, Proc. SPIE 2426, 478 (1995)
- [15] M. Lando, J. Kagan, B. Linyekin, V. Dobrusin, Opt. Commun. 222, 371 (2003)
- [16] D. Liang, J. Almeida, Opt. Express 19, 26399 (2011)
- [17] T.H. Dinh, T. Ohkubo, T. Yabe, H. Kuboyama, Opt. Lett. 37, 2670 (2012)
- [18] 18. D. Liang, J. Almeida, Opt. Express 21, 25107 (2013)
- [19] 19. J. Almeida, D. Liang, E. Guillot, Opt. Laser Technol. 44, 2115 (2012)
- [20] D. Liang, J. Almeida, C.R. Vistas, E. Guillot, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 134, 305 (2015)
- [21] W. Koechner, *Solid-state laser engineering* (Springer, Berlin, 1999)
- [22] M. Weksler, J. Shwartz, IEEE J. Quantum Electron. 24 (6) (1988) 1222.
- [23] R. John Koshel, I.A. Walmsley, Opt. Eng. 43 (7) (2004) 1511.
- [24] ASTM Standard G173-03, 2012. Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal, and Hemispherical on 37_ Tilted Surface.
- [25] Zhao, B., Zhao, C., He, J., Yang, S., 2007. The study of active medium for solar-pumped solid-state lasers. Acta Opt. Sin. 27, 1797–1801.
- [26] Hodgson, N., Weber, H., 1993. Influence of spherical aberration of the active medium on the performance of Nd:YAG lasers. IEEE J. Quantum Electron. 29, 2497–2507.
- [27] Brand, T., 1995. Compact 170W continuous-wave diode-pumped Nd: YAG rod laser with a cusp-shaped reflector. Opt. Lett. 20, 1776–1778.
- [28] Xu, P., Yang, S., Zhao, C., et al., 2014. High-efficiency solar-pumped laser with a grooved Nd:YAG rod. Appl. Opt. 53, 3941–3944.

[29] Liang, D., Almeida, J., Vistas, C.R., Guillot, E., 2015. Solar-pumped TEM₀₀ mode Nd:YAG laser by a heliostat–parabolic mirror system. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 134, 305–308.

MISE EN FORME DES FAISCEAUX LAGUERRE-GAUSS LG_{p0} PAR UNE OUVERTURE CIRCULAIRE

S. Chabou^{1*}, B. Abdelhalim²

¹Laboratoire d'Optique Appliquée, Institut d'Optique et Mécanique de Précision, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algérie

²Département science et technique, Faculté des sciences et de la technologie, Université BBA, Al Anasser, Bordj Bou Arreridj 34000, Algérie

RESUME

Dans cette communication on présente une simulation numérique de la diffraction des faisceaux Laguerre Gauss radiaux de symétrie cylindrique par une ouverture circulaire en utilisant l'intégrale de Fresnel-Kirchhoff. Cette étude sera menée dans le plan focal d'une lentille convergente. Les résultats montrent qu'un simple diaphragme peut jouer le rôle d'un élément optique diffractif reconfigurable très peu coûteux permettant la génération de toute la famille d'un faisceau LG_{p0} (tels que ; $LG_{(p-1)0}$, $LG_{(p-2)0}$, $LG_{(p-3)0}$,....., LG_{00}) à partir d'un seul mode d'ordre supérieur.

Mots clés: mise en forme du faisceau laser, faisceaux Laguerre-Gauss, ouverture circulaire, diffraction.

E-mail de l'auteur principal: ch.saoussene@hotmail.com

INTRODUCTION

Les faisceaux lasers gaussiens ou les faisceaux d'ordres supérieurs présentent de plus en plus un intérêt majeur dans la technologie moderne [1,2]. Les familles les plus intéressantes des faisceaux gaussiens d'ordre supérieur sont les faisceaux Laguerre Gauss, qui sont les solutions de l'équation d'onde dans les coordonnées cylindriques. Ce type des faisceaux ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années et leurs propriétés optiques ont été discutées dans de nombreuses publications [3-6].

Dans ce travail on présente la mise en forme des faisceaux Laguerre Gauss LG_{p0} par un simple élément optique diffractive, un élément d'amplitude (diaphragme d'ouverture variable), en traçant la distribution de l'intensité transversale. Dans le but de générer des faisceaux laser intéressants par une méthode du coût faible. On montre la validité de notre proposition à travers une étude numérique.

THEORIE

On commence par schématiser le principe de la technique utilisé pour la mise en forme d'un faisceau LG_{p0} par une ouverture circulaire (**Fig.1**).

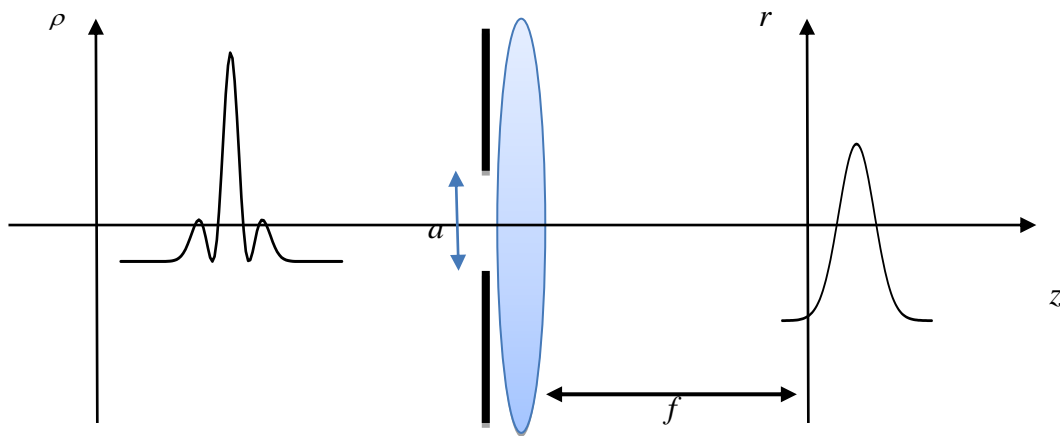


Fig.1. Le principe de diffraction d'un faisceau LG_{p0} par une ouverture circulaire.

Le faisceau incident est un faisceau Laguerre-Gauss d'un mode radial d'ordre $p>0$ et d'ordre azimutal $l=0$, défini en coordonnées cylindriques comme suit [7]:

$$E_{in}(\rho) = E_0 L_p \left(2 \frac{\rho^2}{w_0^2} \right) \exp \left(- \frac{\rho^2}{w_0^2} \right) \quad (1)$$

Où w_0 est la largeur du faisceau LG_{00} ($l= p=0$, le faisceau est gaussien), p est l'ordre du faisceau LG_{p0} , et L_p sont les polynômes Laguerre. Les ordres supérieurs des faisceaux LG_{p0} sont constitués d'un lobe central entouré de p anneaux de lumière.

La fonction de transmission du diaphragme est définie par:

$$\tau_a(\rho) \begin{cases} 1 & |\rho| \leq \rho_0 \\ 0 & |\rho| > \rho_0 \end{cases}$$

(2)

Où ρ_0 est le diamètre.

La distribution du champ d'un faisceau LG_{p0} diffracté par une ouverture circulaire est donnée par l'intégrale de Fresnel-Kirchhoff [1,2],

$$E(r, z) = \frac{2\pi}{\lambda z} \exp\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda}\right) \int_0^a E_{in}(\rho) \exp\left(\frac{i\pi\rho^2}{\lambda} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{f}\right)\right) J_0\left(\frac{2\pi}{\lambda z} r\rho\right) \rho d\rho \quad (3)$$

Où ρ, r représentent respectivement les coordonnées radiales dans les plans ; d'entrée et celui de sortie, λ la longueur d'onde est celle du ND-YAG est égale à 1064 nm, J_0 est la fonction Bessel d'ordre 0.

a : représente les zéros des polynômes de Laguerre, sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Les zéros des cinq premiers polynômes de Laguerre $L_p(p_i/w)$

p	LG _{p0}	(p_i/w)				
1	LG ₁₀	0.707106				
2	LG ₂₀	0.541195	1.306562			
,3	LG ₃₀	0.455946	1.071046	1.773407		
4	LG ₄₀	0.401589	0.934280	1.506090	2.167379	
5	LG ₅₀	0.363015	0.840041	1.340975	1.882260	2.51040

L'intensité lumineuse est donnée en élevant au carré l'amplitude du champ,

$$I(r, z) = \left| \frac{2\pi}{\lambda z} \exp\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda}\right) \int_0^a E_{in}(\rho) \exp\left(\frac{i\pi\rho^2}{\lambda} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{f}\right)\right) J_0\left(\frac{2\pi}{\lambda z} r\rho\right) \rho d\rho \right|^2 \quad (4)$$

Cette expression représente l'intégrale générale qui permet de trouver la distribution de l'intensité transversale le long de l'axe de propagation z .

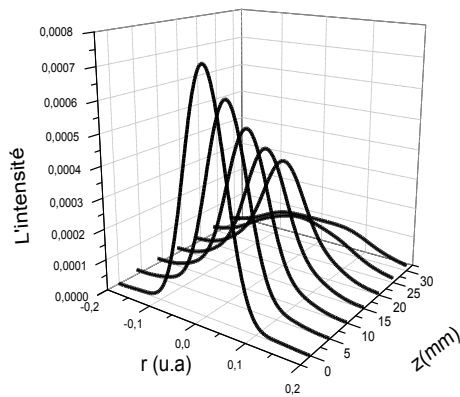
Dans le cas du plan focal l'équation (4) devient comme suite :

$$I(r, z = f) = \left| \frac{2\pi}{\lambda f} \int_0^a \tau(\rho) E_{in}(\rho) J_0 \left(\frac{2\pi}{\lambda f} r \rho \right) \rho d\rho \right|^2 \quad (5)$$

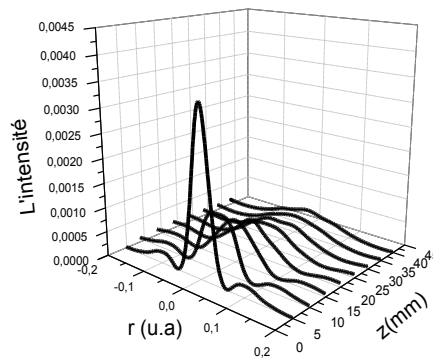
RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie on trace la distribution de l'intensité transversale dans le plan focal ($z=f$) et hors le plan focal (le long de z) en calculant l'intégrale de l'équation (4) numériquement. (On prend le faisceau LG_{50} comme exemple.)

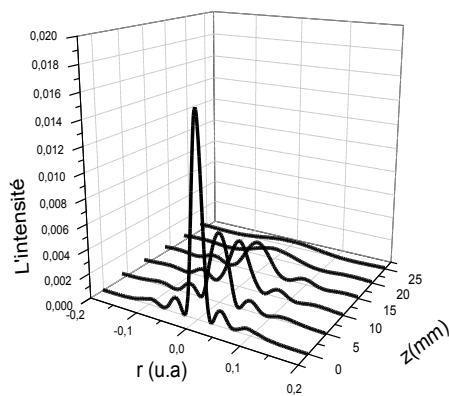
Les résultats sont donnés sous forme des courbes représentées dans les figures suivante :



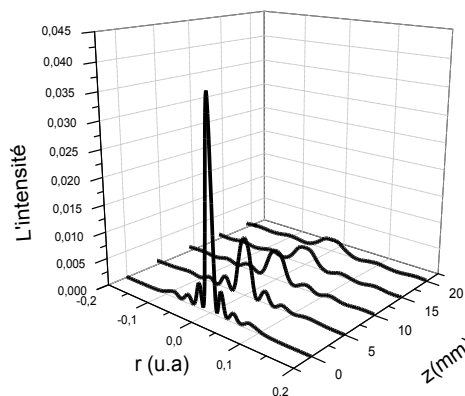
(a)



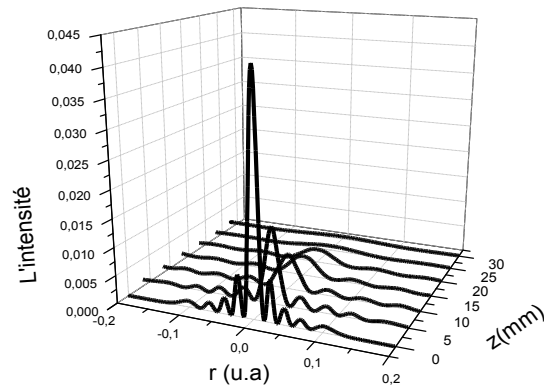
(b)



(c)



(d)



(e)

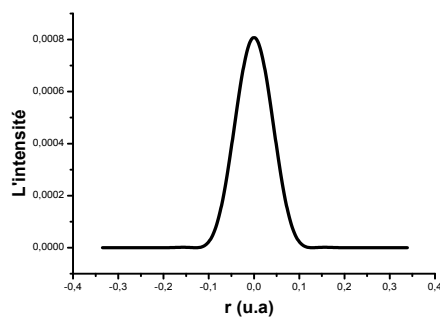
Fig.2. Evolution des distributions des intensités transversales d'un faisceau LG_{50} tronqué sur son :

(a) premier zéro. (b) deuxième zéro.

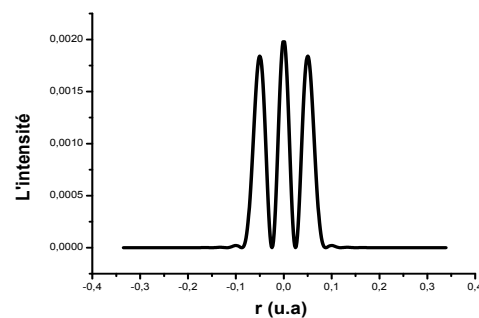
(c) troisième zéro. (d) quatrième zéro.

(e) cinquième zéro.

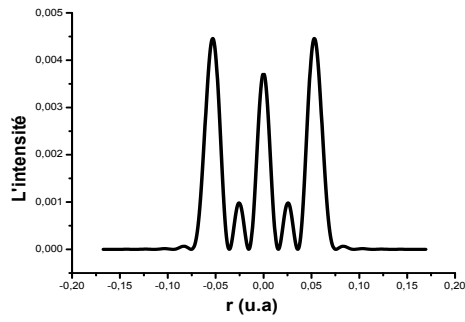
Fig.2. représente l'évolution des distributions des intensités transversales de la diffraction d'un faisceau LG_{50} par un diaphragme. A partir les sous-**Fig.2.a, .2.b, .2.c, .2.d, .2.e**, on remarque que la distribution de l'intensité du faisceau obtenue par chaque troncature est conservé sur une distance importante.



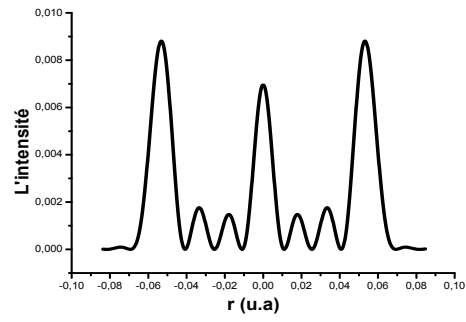
(a)



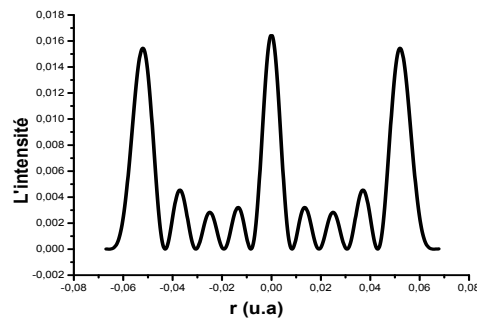
(b)



(c)



(d)



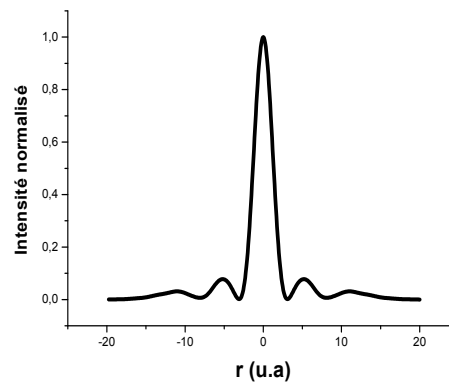
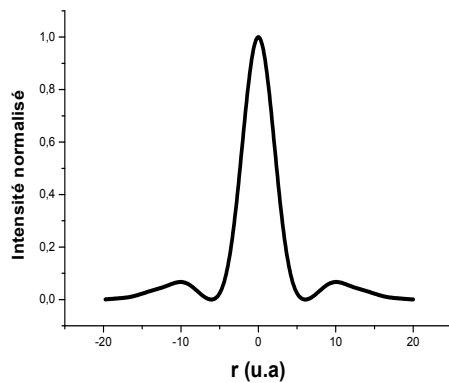
(e)

Fig.3. La distribution de l'intensité transversale d'un faisceau LG₅₀ tronqué par une ouverture circulaire dans le plan focal d'une lentille $f=500mm$ sur son

(a) premier zéro. (b) deuxième zéro.

(c) troisième zéro. (d) quatrième zéro.

(e) cinquième zéro.



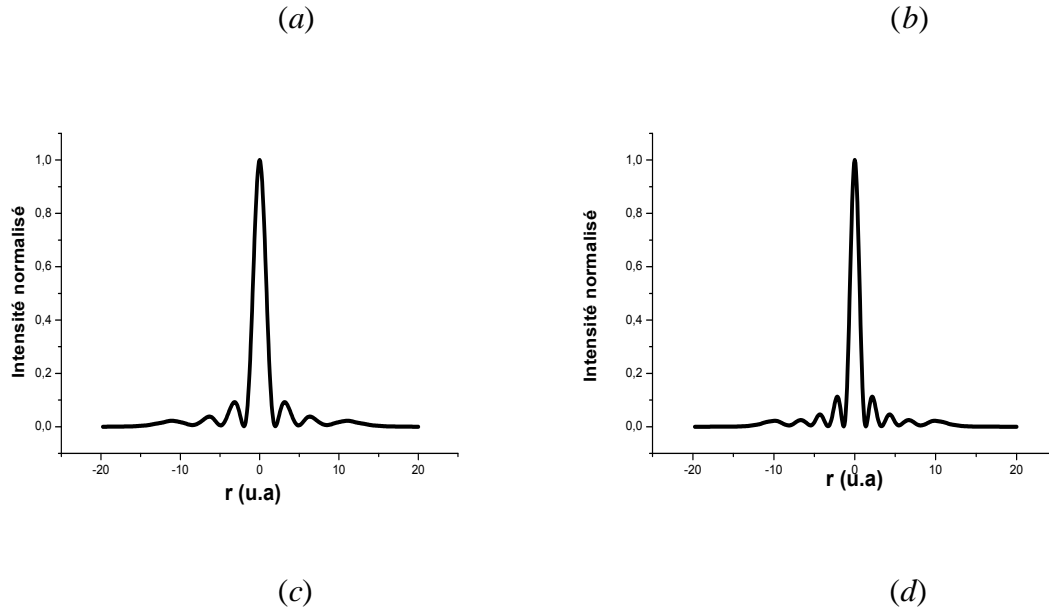


Fig.4. La distribution de l'intensité transversale d'un faisceau LG_{50} tronqué par une ouverture circulaire sur son

- (a) premier zéro ($z=206.2$) (b) deuxième zéro ($z=287.2$)
(c) troisième zéro ($z=343$) (d) quatrième zéro ($z=388$)

Fig.3. représente la distribution de l'intensité transversale de la diffraction d'un faisceau LG_{50} par un diaphragme. Pour la sous- **Fig.3.a** la courbe représente la troncature du faisceau LG_{50} sur son premier zéro le résultat est un faisceau quasi gaussien (un faisceau gaussien presque parfait). Par contre à partir de la sous- **Fig.3.b** qui représente la deuxième troncature (LG_{50} tronqué sur son deuxième zéro) on trouve que le faisceau obtenu est formé d'un lobe central entouré d'un anneau presque de même intensité, alors la distribution ne correspond pas à celle du faisceau LG_{10} , après des calculs basé sur l'intensité sur l'axe on a trouvé que la meilleure distribution qui correspond à LG_{10} se trouve hors le plan focal à une distance $z=206.2$ illustrée dans la sous- **Fig.4.a**. La même interprétation pour les autres sous- **Fig.4.b, .4.c, .4.d**, la meilleure distribution est donnée hors le plan focal aux distances $z=287.2$ pour un faisceau LG_{20} pur, $z=343$ pour un faisceau LG_{30} pur, $z=388$ pour un faisceau LG_{40} pur.

CONCLUSION

Dans ce travail et à travers une étude numérique de la mise en forme d'un faisceau LG_{p0} par une ouverture circulaire, par la méthode de diffraction, on a proposé une technique peu couteuse qui permet de générer à partir d'un seul faisceau Laguerre Gauss LG_{p0} d'ordre élevé

P, tous les faisceaux Laguerre Gauss LG_{m0} d'ordre inférieur à P en utilisant un diaphragme d'ouverture variable.

REFERENCES

- [1] Hasnaoui A, Bencheikh A, Fromager M, Cagniot E, Aït-Ameur K, *Opt. Comm*, 2011, 284, 1331-1334, doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.011.
- [2] Hasnaoui A, Bencheikh A, Aït-Ameur K, *Opt. and Lasers in Engineering*, 2011, 49, 248-251, doi:10.1016/j.optlaseng.2010.09.013.
- [3] Yonggen X, Shijian W, Zhengquan Z, Yude L, Youquan D, *Optik*, 2016, 127, 2789–2794, doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.12.004.
- [4] Haddadi S, Hasnaoui A, Fromager M, Louhibi D, Harfouche A, Cagniot E, Aït-Ameur K, *Optik. Elsevier*, 2016, 127, 2207–2211, doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.054.
- [5] Haddadi S, Louhibi D, Hasnaoui A, Harfouche A, Aït-Ameur K, *Laser. Phys*, 2015, 25, 6pp, doi:10.1088/1054-660X/25/12/125002.
- [6] Hasnaoui A, Haddadi S, Fromager M, Louhibi D, Harfouche A, Cagniot E, Aït-Ameur K, *Laser. Phys*, 2015, 25, 9pp, doi:10.1088/1054-660X/25/8/085004.
- [7] Bencheikh A, Fromager M, Aït-Ameur K, *App. Opt. OSA*, 2014, 53, 4761-4767, <http://dx.doi.org/10.1364/AO.53.004761>.

Modélisation De La Diffraction Des faisceaux Laser D'ordre supérieur

Karima Mihoubi¹, Abdelhalim Bencheikh^{1,2}

¹Laboratoire d'optique appliquée, institut d'optique et de mécanique de précision, université
Sétif

²Département sciences et techniques, faculté des sciences et de la technologie, université BBA

RESUME

Dans notre travail on a fait une modélisation de la diffraction des faisceaux lasers de type Hermite-Gauss d'ordre multiple afin de trouver un modèle mathématique général exprimant les distributions du champ électrique et de l'intensité lumineuse, ce développement facilite la caractérisation des faisceaux lasers après diffraction (calcul du facteur de qualité M^2 , etc...), d'autre part les faisceaux obtenus après diffraction peuvent avoir des formes intéressantes .

Author Correspondence, e-mail: mihoubi_ka@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

1.1. Etude De La Diffraction Du Faisceau HGm0 Par Un Diaphragme

Dans ce travail on s'intéresse à la modélisation mathématique et à la simulation de la diffraction des faisceaux Hermite Gauss d'ordre multiple par un diaphragme dans la zone du plan focal. Tout ce travail a été fait pour l'objectif de la réalisation de toute la famille de Faisceaux Hermite Gauss HGm0 à partir de l'ordre le plus élevé de la famille en utilisant un diaphragme d'ouverture variable (ouverture d'amplitude). Au cours de cette présentation on va montrer la validité de notre proposition à travers les équations et les courbes. [1].

1.2 Calcul De Décalage Focal

Le phénomène de décalage focal devient plus important quand le faisceau subit une, troncature, alors pour cette raison on va montrer dans la présente présentation l'effet de la troncature sur le décalage focal. Il est à noter que le décalage focal s'évalue en général en utilisant l'intensité sur l'axe[2], tel que le maximum d'intensité sur l'axe correspond au foyer réel. nous avons proposé une autre technique qui permet d'évaluer le décalage focal, cette

technique est basée sur l'évaluation de la largeur du faisceau, la largeur minimale correspond à l'intensité maximale. [3].

2. RESULTAS ET DISCUSSION

On utilise l'expression de champ tiré par la diffraction de Fresnel-Kirchhoff[4], mais dans ce cas on a $z \neq f$ donc l'expression de champ devient :

$$E(x) = c \exp\left(\frac{-j\pi\xi^2}{\lambda z}\right) \int_{-a}^{+a} \tau(\xi) E_{in}(\xi) \left[\cos\left[\frac{\pi}{\lambda}\left(\left(\frac{2x\xi}{z}\right) - x^2\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{f}\right)\right)\right] + j \sin\left[\frac{\pi}{\lambda}\left(\left(\frac{2x\xi}{z}\right) - x^2\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{f}\right)\right)\right] \right] dx \quad (1)$$

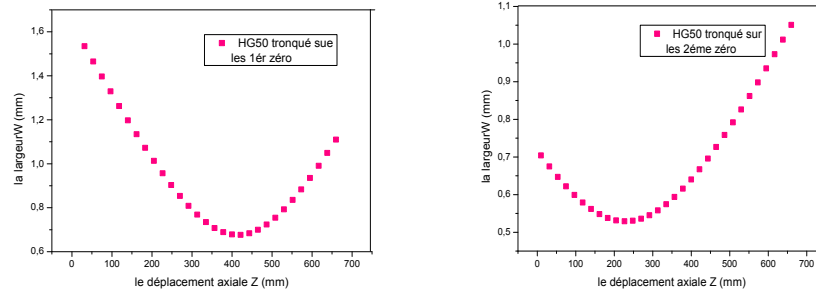
D'où l'intensité lumineuse est donnée en élevant au carré l'amplitude du champ

$$I(x) = \frac{1}{\lambda^2 f^2} \left[\left| \int_{-a}^{+a} \tau(\xi) E_{in}(\xi) \left[\cos\left[\frac{\pi}{\lambda}\left(\left(\frac{2x\xi}{z}\right) - x^2\left(\frac{f-z}{f*z}\right)\right)\right] \right] dx \right|^2 + \left| \int_{-a}^{+a} \tau(\xi) E_{in}(\xi) \left[\sin\left[\frac{\pi}{\lambda}\left(\left(\frac{2x\xi}{z}\right) - x^2\left(\frac{f-z}{f*z}\right)\right)\right] \right] dx \right|^2 \right] \quad (2)$$

et la relation du largeur est donné par:

$$w_x(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \int_{-a}^{+a} I(x) dx}{\int_{-a}^{+a} I(x) dx}} \quad (3)$$

Pour pouvoir présenter la courbe de l'intensité hors le plan focal on a besoin de déterminer la valeur de Z pour cela on va étudier le phénomène du décalage focal des faisceaux Hermite-Gauss. On a choisé de présenter l'étude pour le faisceau(HG50). On utilise la relation (3), et on trace l'évolution de la largeur on fonction du déplacement z. Les résultats obtenus sont illustré dans les graphes de la figure 1.



(a) (b)

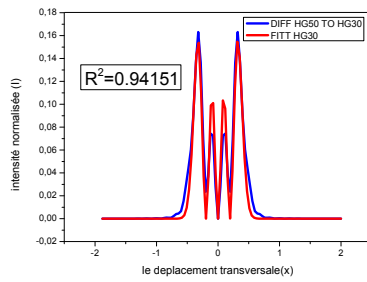
Fig.1. Variation de la largeur d'un faisceau HG₅₀ sur les a:1^{er} et b:2^{ème} zéro

Les valeurs du décalage focale les différentes faisceaux HG_{m0} trouvé a partir du graphe de la largeur sont résumé dans le tableau 1

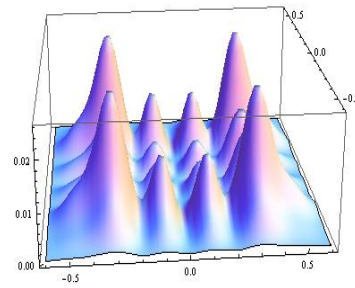
Table 1. Les valeur des Z ainsi que le décalage focal.

HG50		
	1 ^{er} zéro	2 ^{ème} zéro
Z	493	61
Δf	7	439

Pour pouvoir présenter les courbes de distribution d'intensité hors le plan focal, on a utilisé la valeur des "Z" trouvé à partir du tableau 1. Et pour s'assurer de la transformation des faisceaux HG_{m0}, on a appliqué aussi des fits de faisceau, et on a présenté notre courbe transformé par une représentation 3D. Les fits obtenus avec leurs caractéristiques statiques sont représentés ci-dessous. tel que, R^2 sont les paramètres statistiques caractérisant le fit.

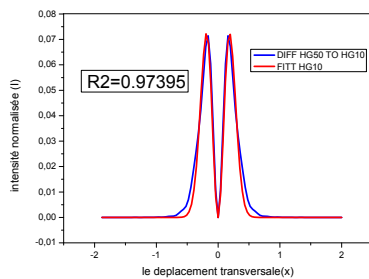


(a)

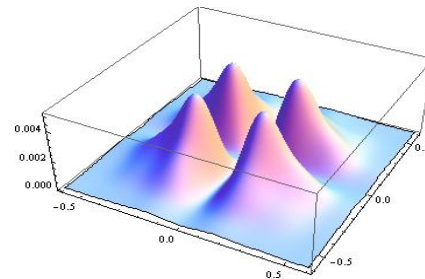


(b)

Fig.2. Transformation de HG_{50} à HG_{30} , (a):le fit de la distribution HG_{30} , (b):la représentation 3D



(a)



(b)

Fig.3. Transformation de HG_{50} à HG_{10} , (a):le fit de la distribution HG_{10} , (b):la représentation 3D.

3. EXPERIMENTAL

Le principe de la technique utilisé est schématisé sur la figure (4). Le schéma contient : initialement un faisceau HG_{m0} traverse un diaphragme d'ouverture variable .puis focalisé par une lentille de focale $f=500\text{mm}$ (dans le but de rapprocher le champ lointain). finalement l'observation de la figure de diffraction se fait autour du plan focal.

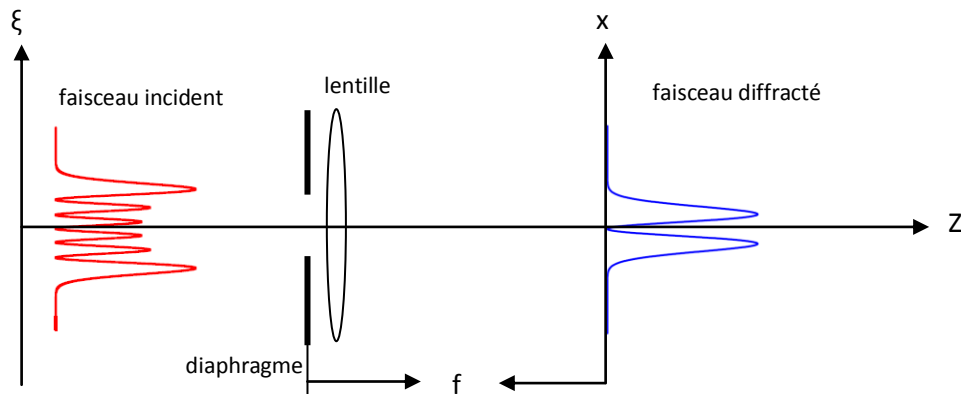


Fig.4. Le principe de transformation d'un faisceau HGm0 Par un diaphragme.

4. CONCLUSION

de notre résultat, nous pouvons conclure que:

la diffraction des faisceaux Hermit-Gauss tronqués sur ses zéro donne des résultats en de hors du plan focal, pour cela, nous avons fait une étude de décalage focale basée sur le calcul de la largeur du faisceau. Que la diffraction des faisceaux antisymétriques (ordre impair) sur ses zéros donne des faisceaux antisymétriques d'ordre inférieur au faisceau incident, et la même chose pour les faisceaux symétriques (ordre pair) mais dans le nouveau plan focal.

5. REFERENCES

- [1] Juguan G, Ping Y, Yaping Z. Optik. 124, 2013, 5858-5862.
- [2] Baida L, Runwu P. Optics and laser technology. 2003, (35), 435-440.
- [3] Tang B, Wen W. Optics Communications. 2009, (282)2281-2285
- [4] Baida. L, Hong. M. Optics communications. 2000, (100), 103.

Thème III

Matériaux Lasers

IMPROVING A BASED SEMICONDUCTOR III-V LASER STRUCTURE EMITTING AT A WAVELENGTH OF 400 nm

A.Aissat^{1,2,*}, L. Chenini¹, S. Nacer¹, J.P. Vilcot²

¹LATSI Laboratory, Faculty of Technology
University of Blida 1, BP270, 09.000Blida, Algeria

²Institut d'Electronique et de Microélectronique, et de Nanotechnologie UMR,
CNRS 8520, Université des sciences et technologies de Lille1,
Avenue Poincaré, CS 60069,59652 Villeneuve d'Ascq, France

ABSTRACT

This work focuses on the modeling of a ternary structure based on III-V semiconductor with strained quantum well, InGaN/GaN. We studied the effect of indium concentration (x) on different parameters of the In_xGa_{1-x}N/GaN material. Indeed, the incorporation of indium induces a variation of the bandgap energy. Increasing the indium concentration x decreases the bandgap, an important property to obtain the wavelength in the visible region. We also studied the strain effect on the band structure. We have considered the effect of the active zone thickness on the emission wavelength taking into account the effect of the strain $\epsilon(x)$ and the indium content x. Then, we modeled the optical gain as a function of the wavelength by varying the well width L_w , the injected electron-carrier density N and x at T = 300K. Finally, we optimized the structure to make a Laser component emitting around 400nm.

Keywords: Semiconductors III-V, Nanostructures, Laser, Optoelectronics.

Author Correspondence, e-mail: sakre23@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

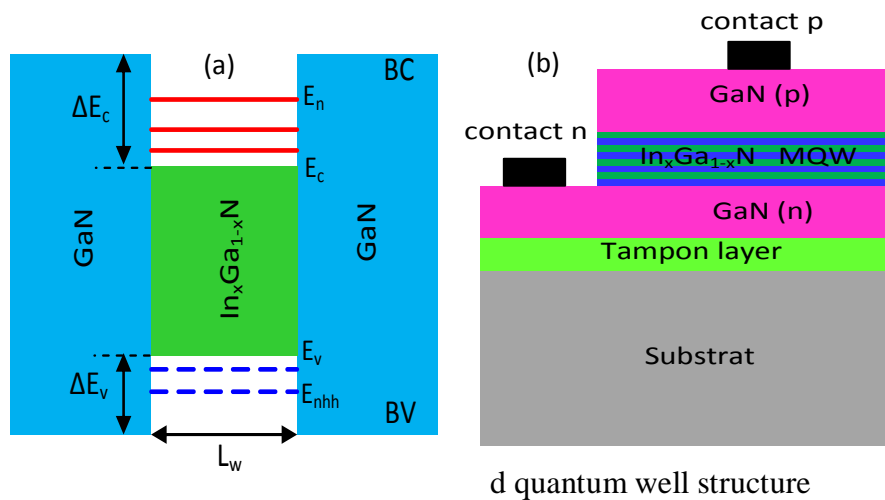
Currently, III-V semiconductors are frequently mentioned for their importance as part of advanced and ultra-fast optoelectronic components. The operational characteristics of these devices depend predominantly on the physical properties of the constituent materials, which

are often combined in quantum heterostructures based on carrier confinement to nanoscale dimensions such as quantum wells, nonwires, and quantum dots. Most of these materials are obtained by standard alloy on substrates. They could in principle cover a wide range of electronic, optical and optoelectronic applications. Most importantly, III-V semiconductor lasers that have played a crucial role in the development of emitters and detectors [1,2]. Semiconductor lasers are lasers based on III-V semiconductor gain media. In these types of lasers, the conduction band (BC) and valence band (BV) electronic structure is used to increase the radiative interband and intraband recombinations. However, the accessible spectral ranges depend on the choice of semiconductors [3]. The InGaN/GaN materials are of great potential interest for light emitting devices operating in the blue (0.4 μ m)–ultraviolet spectral range [4]. In addition, a basic technique for an extremely wide range of applications, harmonic generation or frequency conversion (doubling, tripling, etc.) allows for new features are often used with semiconductor lasers; and are of great potential interest for light emitting devices operating in the visible and the blue–ultraviolet spectral range [5,6]. Since the first experimental demonstration of the laser effect [7], the development of new laser sources, based on a variety of technologies and new material systems, operating in the spectral regions from deep UV to Terahertz has made a great progress [7]. It distinguishes some semiconductor materials available for the manufacture of lasers. Generally, the alloys of semiconductor materials are type III-V, II-VI or IV-VI. These semiconductors are matched lattice layer ($\epsilon=0$) and have a direct band gap, examples of such devices are the VCSELs structures, each interface allows to create a very high reflectivity Bragg mirrors exceeding 99% and a matched active zone on the same substrate which gives a very high crystalline proper. The improvement of the exploits of the optoelectronic components was the consequence of the appearance of the strained quantum wells which contributed to the design of new optoelectronic devices more efficient and more reliable by studying the strain effects on the electronic and optical properties of these III-V semiconductors [8]. The strain has significant impact on the characteristics of intrinsic semiconductors such as bandgap energy, deformation potentials as well as band structure parameters such as effective masses, which are due to the lattice mismatched epitaxial layers. These changes have been exploited to make more suitable components. The strain-degeneration, for example, in the valence band makes it possible to realize optical amplifiers insensitive to the polarization of light and several other devices [9].

1. THEORETICAL MODEL

The quantum wells are thin layered semiconductor structures in which one semiconductor well material is surrounded by two "barrier" layers with a wider band gap ($E_{g1} < E_{g2}$). Since, the well is so thin, typically about 100 Å, both electrons and holes are confined. The energy states allowed for the carriers are quantified. The direct advantage of this configuration is to reduce the active volume, which makes it easier to reach a population inversion, the threshold for oscillation and increase the probability of transitions.

The quantum physic equations are valid when the active layer thickness is of the order of few nanometers and becomes comparable to the De Broglie wavelength $\lambda_F = 2\pi\hbar(2mE_F)^{-1/2}$, m is the electron effective mass, E_F refers to the Fermi level [10,11]. In the type I quantum well, the electrons and holes are confined within the same spatial region as shown in figure 1(a,b). [12].



By varying the well width and the alloy composition, the quantification energy levels can be tuned to modify the emission wavelength of the structure. Indeed, the shift between two subbands of the same quantum number n can be approximated by the equation given in reference [13]. The carrier confinement energies (electrons and holes) in quantum wells are obtained when solving the corresponding Schrödinger equation [14]. The resolution of the Schrödinger equation requires the knowledge of the structural potential $V(z)$ seen by the particle along the direction of interest z [15]. The solution of Schrödinger equation gives an improved estimate of the energy eigenvalue with variable E_n the quantification energy. In order to determine the quantization energies, the numerical method of dichotomy is used. When the Electron confinement energies are not negligible in front of the height of the

potential barrier, either because of ΔE_c is not very important or L_w is small. By asking $V_0 = \Delta E_c$, the potential may be written as mentioned in [16]. Schrödinger's equation in the three regions is given by [17]. The epitaxial growth techniques of lattice mismatched materials became well controlled. Thus, the lattice matching is not an imperative; moreover the strain effects are exploited in many high performance electronic and optoelectronic components. Indeed, the use of strained heterostructures changes the energy position of both conduction band and valence band and gives us the possibility to adjust the emission wavelength [17]. In the pseudomorphic growth along the (001) direction, the difference of lattice constants for the quantum well and barrier layers, results in a parallel ϵ_{xx} and a perpendicular strain ϵ_z [17]. The energy offset of gravity centers of the conduction band and the valence band in $k=0$ vary proportionally with the strain [18]. The energy offset induced by the shear strain for the valence band gap [18-20]. The material gain per unit propagation length $G(h\omega)$, is defined as the fractional increase of the photon-flux density propagating along the direction of interest in the crystal [7]. The gain is calculated using [21,22].

2. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the variation of the unstrained bandgap energy as a function of the indium concentration. The bandgap is equal to 3.05 eV for an indium concentration of $x=0.10$. When it reaches the value of 0.3, the bandgap energy is 2.6 eV. So, we note a decrease in the bandgap energy with about $\Delta E_g = 0.45$ eV. The effect of the strain on the bandgap energy is also distinguished. The strain induced a decrease in the bandgap energy and makes the valence bands ΔE_{ghh} strongly anisotropic. For an indium value of $x = 0.30$, the strain bandgap energy is equal to 2.43 eV with a deformation of $\epsilon = 3\%$. So, the strain induces a decrease of the bandgap of about $\Delta E_{ghh} = 0.17$ eV. As seen from figure 2, when the indium concentration becomes important $x=0.40$, we will have a compressive strain $\epsilon=4\%$, which makes the structure unstable. The results of simulations are very according to the experimental one.

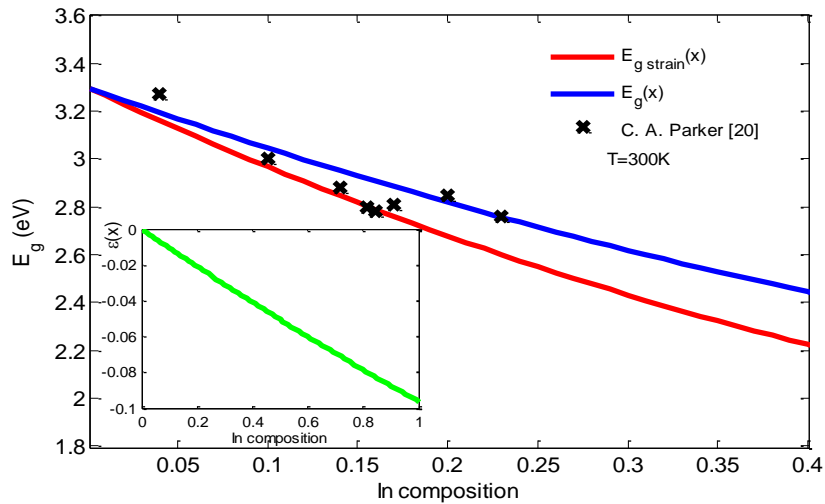


Fig.2. Variation of the bandgap energy as a function of the indium concentration.

Figures 3 (a,b) illustrate the variation of electron confinement energies for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum well structure as a function of the well width (L_w) for different indium concentrations. It is noted that the increase in the well width L_w induces a decrease in the quantized energy. On the other hand, the increase of the indium concentration x increases the number of the confinement energy levels. This leads to an increase of the transition probability of the direct electron-hole transitions. Figures 4 (a,b) present the heavy hole confinement energies of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum well structure as a function of the well width for different indium contents. The heavy hole confinement energies increase with reducing the well width. Figures 5 (a, b) show the calculated transition energies occurred between the conduction band and the heavy holes band in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum well structure versus the well width for different concentrations of indium. It is observed that the increase of the well width, leads to a decrease of the transition energy.

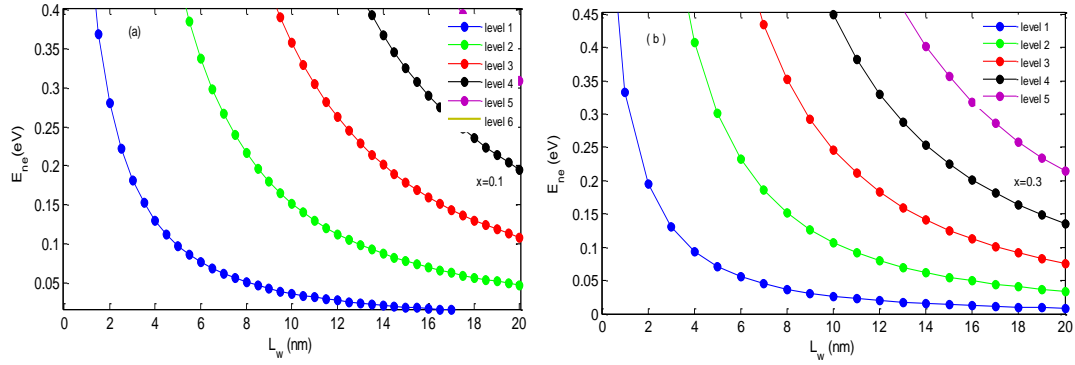


Fig.3. Variation of electron confinement energies levels according to the well width L_w a) $x=0.10$ b) $x=0.30$

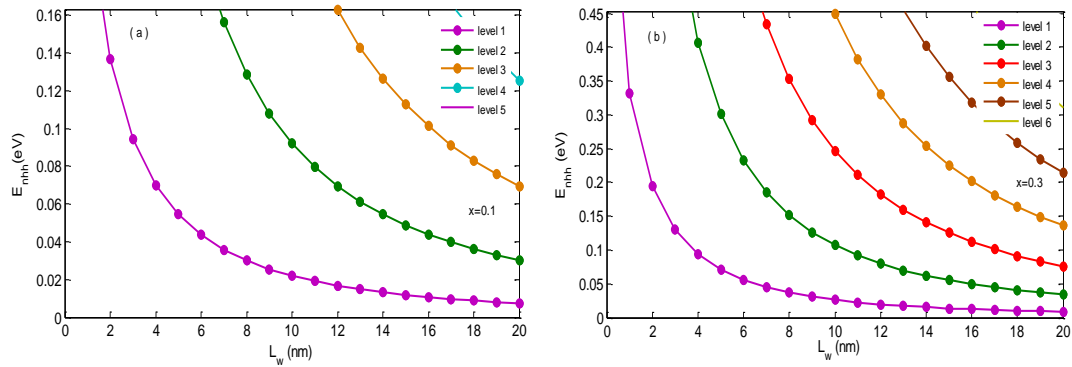


Fig.4. Variation of heavy holes confinement energies levels according to the well width L_w a) $x=0.10$ b) $x=0.30$

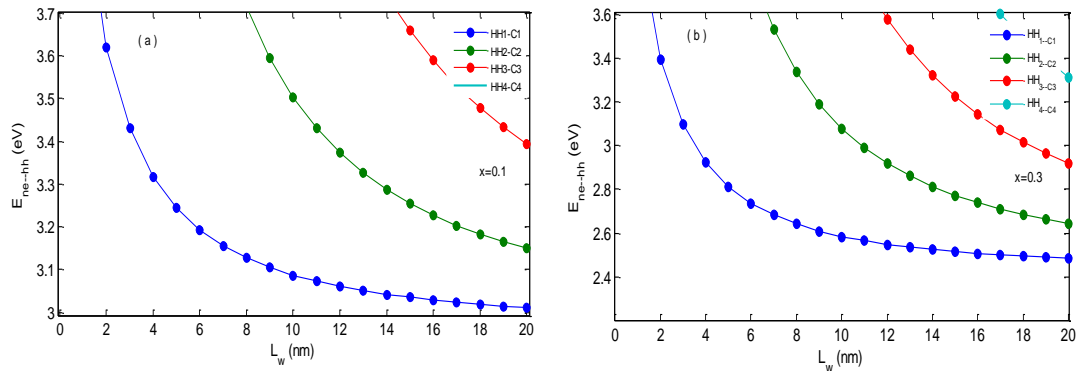


Fig.5. Variation of transition energy according to the well width L_w a) $x=0.10$ b) $x=0.30$

Figures 6 (a, b) illustrate the variation of emission wavelengths as a function of the quantum well width L_w for different indium mole fractions. It is noted that increasing the well width induces an increase of the wavelength. When the indium concentration increases, the emission wavelength varies from 0.1 to 0.5 μm . For example, for a thickness well of 8 nm and an indium concentration $x = 0.10$, the emission wavelength λ_{e1-hh1} is 0.396 μm . For the same transition e_1-hh_1 and an indium content of $x=0.30$, the emission wavelength becomes 0.469 μm .

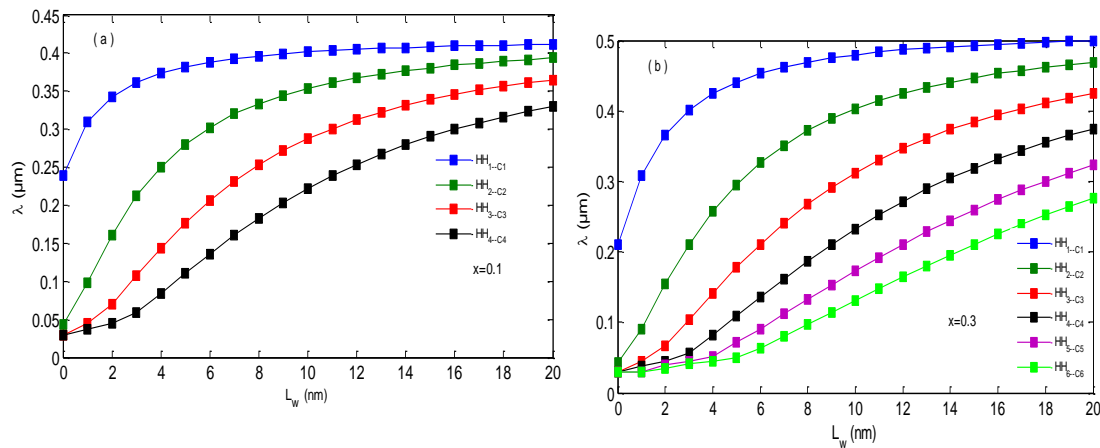


Fig.6. Variation of the wavelength according to well width L_w

a) $x=0.10$ b) $x=0.30$

Figure 7 shows the optical gain variation as a function of the emission wavelengths for a 6nm $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$ quantum well structure and different carrier densities N . It can be seen that the optical gain increases with increasing carrier density to achieve the saturation for $N=8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. It can be seen that more the carrier injection becomes larger, more the spectral width $\Delta\lambda$ increases significantly. Figure 8 shows the evolution of optical gain versus the wavelength. An increase of the well width leads to a decrease of the maximum optical gain. However, the spectral width becomes large and the emission wavelength achieves the value of 0.5 μm . For example, if the thickness of the quantum well is varied from 6 to 10 nm, the maximum optical gain decreases through 976cm^{-1} .

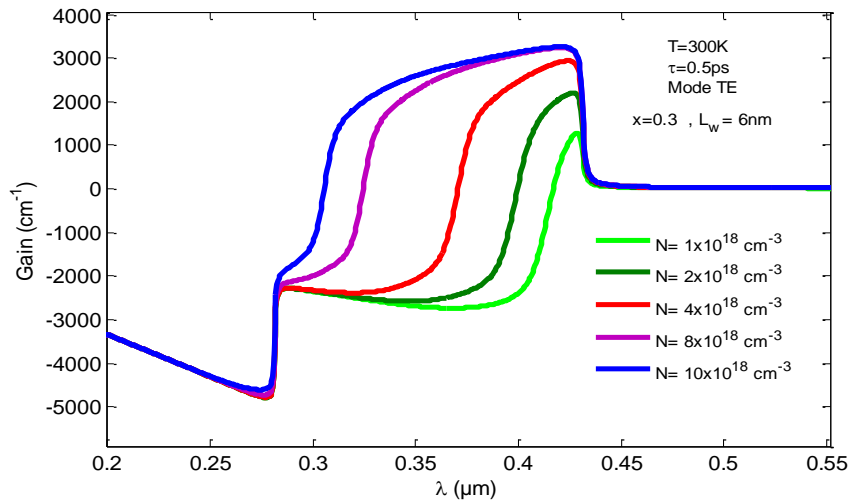


Fig.7. Variation of optical gain versus wavelength for different electron densities

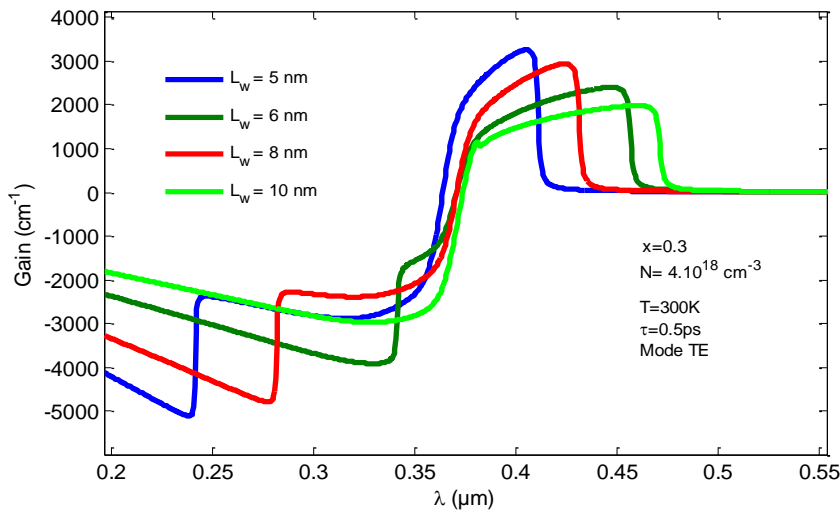


Fig.8. Variation of optical gain versus wavelength for different widths L_w

Figure 9 shows the optical gain variation as a function of the emission wavelength for several indium concentrations in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ active zone with an injected carrier density $N=4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at room temperature and a well width of 6 nm. It is noted that the increase in the indium concentration induces a shift of the gain spectra towards long wavelengths. For an increasing of the indium concentration from 0.10 to 0.30, the emission wavelength shifts from 0.365 to 0.425 μm .

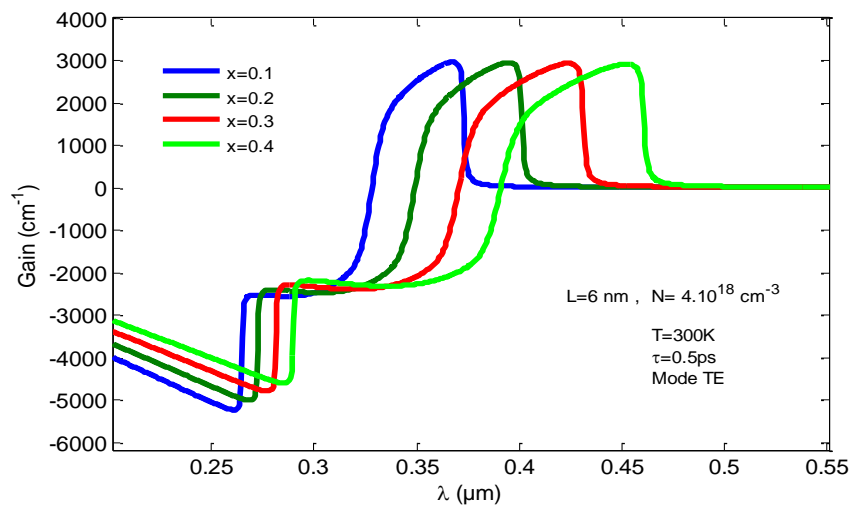


Fig.9. Variation of optical gain versus wavelength for different concentrations x

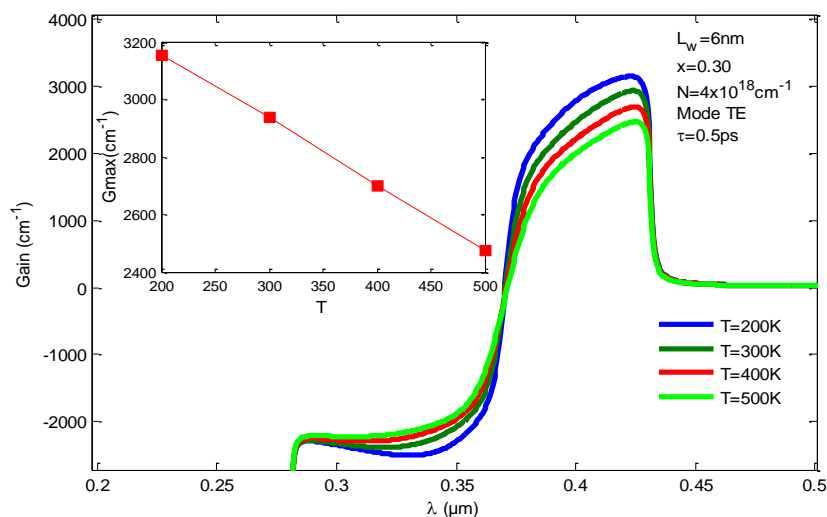


Fig.10. Variation of optical gain versus wavelength for different temperatures T

Figure 10 shows the optical gain variation as a function of the wavelength. It is noted that the increase in temperature leads to a significant decrease of the maximum optical gain. When the temperature increases from 300 to 400K, the maximum gain decrease from 2936 to 2698 cm^{-1} , that is to say, we have a loss of $G_{\text{max}}= 238\text{cm}^{-1}$. From this study, we can optimize the quantum well structure based on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ to achieve a reliable optoelectronic component emitting around 400nm. It suffices to find a compromise between the well width, the indium mole fraction, the carrier density and the temperature.

4. CONCLUSION

In this paper, a theoretical study has been carried out. Simulations have been performed for the design and optimization of an InGaN/GaN strained quantum well structures. In our study, the effects of $\varepsilon(x)$ and x on the bandgap energy, the quantum confinement energies, the transition energy and the wavelength emission are taken into account. Then, we have studied the material gain a based InGaN/GaN quantum well material system and present the factors that influence the material gain performance as well width, electron density, x concentration and temperature T . The optimized InGaN/GaN quantum well structures have better optical properties with a maximum optical gain of 2936 cm^{-1} and an emitting wavelength of 423 nm, at a well width of 6 nm, injected electron density $N=4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $x=0.30$, and a room temperature $T=300\text{K}$. This work allows us the possibility to realize a strained multiple quantum well VCSEL structure emitting in the blue region of the electromagnetic spectrum.

REFERENCES

- [1] S. Mokkalpati, C. Jagadish, III-V compound SC for optoelectronic devices, *Materialstoday* Volume 12, Issue 4, (2009), 22-32
- [2] H. J. Joyce, Q. Gao, H. Hoe Tan, C. Jagadish, Y. Kim, J. Zou, L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice, P. Parkinson, M. B. Johnston, III-V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications, *Progress in Quantum Electronics*, Volume 35, Issues 2-3 (2011), 23-75
- [3] Mohamed Sellahi, Laser `a semi-conducteur III-V `a`émission verticale de haute cohérence et de forte puissance : Etat vortex, continuum et bi-fréquence THz, thèse de doctorat, 34095 Montpellier, France, (2014).
- [4] D. Xiao and k.W. Kim, "Envelope-function analysis of wurtzite InGaN/GaN quantum well light emitting diodes: JA P, Vol-96 No. 1, (2004)
- [5] S. K. Jana, S. Ghosh, S. M. Dinara, T. D. Das and D. Biswas, Strain Effects on Band Structure of Wurtzite InGaN/GaN Quantum Well on Si Substrate, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 73 (2015) 012151
- [6] S. Calvez, J. E. Hastie, M. Guina, O. G. Okhotnikov and M. D Dawson, Semiconductor disk lasers for the generation of visible and ultraviolet radiation. *Laser & Photonics Reviews*, vol. 3, no. 5, (2009) 407-434
- [7] T. H Maiman. Stimulated optical radiation in ruby, *Nature* **187**, (1960)493-494

- [8] A. Fisher, H.Kuhn and H.Richter, New approach in equilibrium theory for strained layer relaxation. *Phys. Rev. Lett.* 73, (1994) 2712–2715
- [9] C. A. Broderick, M. Usman, E.P. O'Reilly, 12 band k - p model for dilute bismide alloys of (In)GaAs derived from supercell calculations, *physica status solidi (b)*, Volume 250, Issue 4 (2013) 773–778.
- [10] H. Y. Fan, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 82, (1951) 900
- [11] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation*. California: Academic Press, 2003
- [12] D. E. Aspnes, GaAs lower conduction-band minima: Ordering and properties. *Phys. Rev. B.* 14, (1976) 5331–5343
- [13] P.S. Zory. *Quantum well lasers*. Optics and Photonics Series, Academic Press, 1993
- [14] BragVinter, *Optoelectrique*, Emanuel Rosencher, Masson, 1998
- [15] B,R, Nag L.R.Carley, G.Declerck, F.M.K Laass en, *Physics of quantum Well Devices*, Kluwer Academic Publishers, 2002
- [16] Henry Mathieu & Harvéfanet, *physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod 4e édition, 2001
- [17] Maurice G. A. Bernard, Georges Duraffour, *Laser Conditions in Semiconductors*, *physica status solidi (b)* Volume 1, Issue 7 (1961) 699–703
-
- [18] Yvan cuminal, *Réalisation et etude de diodes lazars à base de GaSb émettant vers 2.3 μ m pour application à l'analyse de gaz*, Université Montpellier II, 1997
- [19] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Small bandgap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) (2002) 4741–4743,
- [20] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and L. H. Robins. Optical bandgap dependence on composition and thickness of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.25$) grown on GaN. *Applied Physics Letters*, 75(17), (1999) 2566–2568
- [21] I. P. Marko, C. A. Broderick, S. Jin, P. Ludewig, W. Stolz, K.Volz, J.M. Rorison, E. P. O'Reilly, S.J. Sweeney, Optical gain in GaAsBi/GaAs quantum well diode lasers, *scientific Reports* (2016) 1-10
- [22] Broderick, C. A., Harnedy, P. E. & O'Reilly, E. P. Theory of the Electronic and Optical Properties of Dilute Bismide Quantum Well Lasers. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 21(6), (2015) 1503313

حساب المقاطع الفعالة لعملية التأين بالتصادم الإلكتروني للبلازما المنتجة من طرف الليزر
تطبيق على بلازما الهليوم و ايونات O^{+6} , C^{+4}

حريز بلقاسم منال¹، قدة الحبيب¹

¹ مخبر LEVRES ، قسم الفيزياء، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي 39000، الوادي

E-mail: manel.hariz08@gmail.com

الملخص:

في بداية الستينات اهتم العديد من الباحثين والعلماء في فيزياء البلازما على دراسة التفاعل بين الليزر والمادة، إذ وجد أن هذا التفاعل يؤدي إلى إنتاج بلازما. وتعد الآليات الذرية الأساسية مهمة في معالجة انبعثات و تشخيص البلازما، ومن أهمها عملية التأين بالتصادم الإلكتروني. حيث أردنا من خلال هذا العمل التحكم في حساب المقاطع الفعالة لهذه العملية لبعض أنواع البلازما منها: بلازما الهليوم والشبيه بالهليوم منها O^{+6} , C^{+4} ، وذلك باختيار برنامج FAC [1]. حيث يعتمد على هذا الأخير في حساب المقاطع الفعالة التي من خلالها نقوم كذلك باستنتاج معدل التأين بالتصادم الإلكتروني. حيث بينت النتائج المتحصل عليها للمقاطع الفعالة لبلازما الهليوم والشبيه بالهليوم منها O^{+6} , C^{+4} في مختلف المجالات الطاقوية لإلكترونات الصدم مقارنة بالنتائج المتحصل عليها من طرف Tawara and Kato توافقا مقبولا [2].

M.HARIZ e-mail: manel.Hariz08@gmail.com

1. المقدمة

تعتبر عملية التأين بالتصادم الإلكتروني من أهم العمليات الأساسية في تشخيص و نمذجة البلازما. ولفهم ظاهرة التأين بالتصادم الإلكتروني وجب معرفة حساب أهم المعطيات الذرية لهذه العملية من بينها: المقاطع الفعالة، معدل التأين... حيث كانت هناك العديد من البحوث التي اجريت من اجل دراسة و تحسين نظرية التأين بالتصادم الإلكتروني للذرات والجزيئات مع تقديم نظريات و أساليب تقريبية و تجريبية لتحديد المقاطع الفعالة و معاملات معدل التأين بالتصادم الإلكتروني. بدا الحساب النظري من اجل تحديد المقاطع الفعالة في عام 1912 من قبل "Thomson" [3]. ثم سردت الكثير من المنشورات من طرف العديد من الباحثين منهم "Bethe" سنة 1930 [3]، "Secton" في سنة 1959 [3]، "Trefftez" و آخرون سنة 1963 [4]، "Yong" و آخرون سنة 1965 [4] من أجل التحسين في نظريات المقاطع الفعالة [5]. كما انه درس إنتاج القيم التجريبية سنة 1975 عن طريق "Presnyakov" الذي اظهر العلاقة بين المقاطع

الفعالة لـ "Coulomb-Born" وصيغة "Seaton" . و قدم "Burgess" وآخرون سنة 1977 [5] تطورات في المقاطع الفعالة التجريبية للتأين بالتصادم الإلكتروني.

2. الجانب النظري:

يعتبر التأين كعملية تفاعل بين الذرة و الإلكترون الحر أو بين الايون و الإلكترون الحر الذي يتبعه نشر للإلكترون الحر و إزالة إلكترون اخر من الايون أو الذرة و يعبر عنه بالعلاقة التالية[6]:

$$(Z, N) + e \rightarrow (Z, N - 1) + e + e \quad (1)$$

حيث (Z , N) يمثل أيون ذي الشحنة و إلكترون.

تعددت الأساليب في حساب المقاطع الفعالة بالتصادم الإلكتروني مع زيادة الدقة، أما الحساب النظري للمقطع الفعال بالتصادم الإلكتروني معقد جدا نظرا لأن الحساب يكمن في ثلاثة أجسام بعد حدوث عملية التصادم، لكن في الأونة الأخيرة ظهرت عدة برامج لحساب المقطع الفعال الذي يعتمد على تقريب النسبي للموجة المشوهة بالتصادم الإلكتروني منها برنامج FAC [1].

3. حساب المقاطع الفعالة لعملية التأين بالتصادم الإلكتروني

3.1. طريقة الحساب:

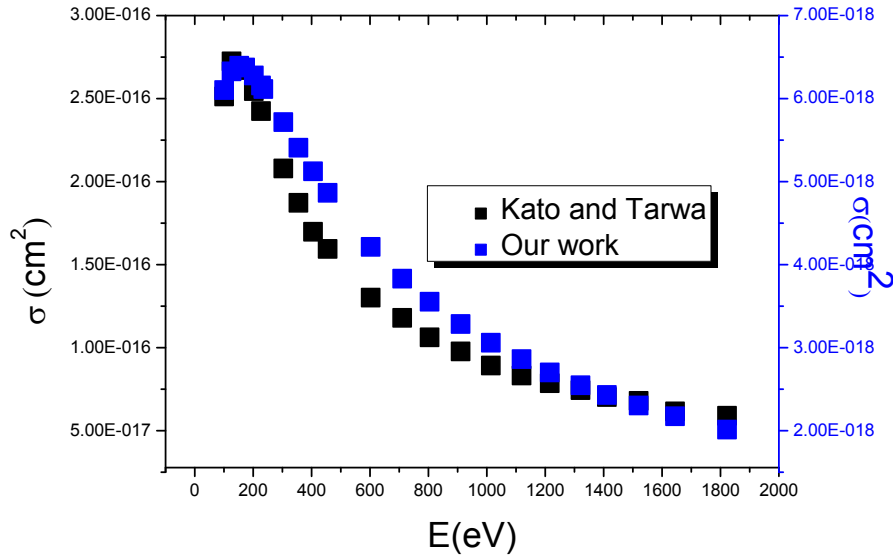
اعتمدنا في حسابنا للمقطع الفعال بالتصادم الإلكتروني لذرة الهليوم وذرة الكربون وذرة الأوكسجين الشبيهتان بالهليوم عن طريق برنامج FAC في مختلف المجالات الطاقوية ومقارنتها بنتائج تجريبية للباحثين [2]Tawara و Kato .

4. النتائج والمناقشة

يوضح الجدول (1) بعض قيم نتائج المقطع الفعال لعملية التأين بالتصادم الإلكتروني لذرة الهليوم و الشكل (1) يقدم هذه النتائج على شكل رسم توضيحي.

الجدول(1): نتائج المقاطع الفعالة لذرة الهليوم.

E(eV)	$\sigma_{K.T}(cm^2)$	$\sigma_{FAC}(cm^2)$
9.11E+02	9.76E-17	3.28E-18
1.01E+03	8.91E-17	3.06E-18
1.12E+03	8.31E-17	2.86E-18
1.22E+03	7.86E-17	2.70E-18

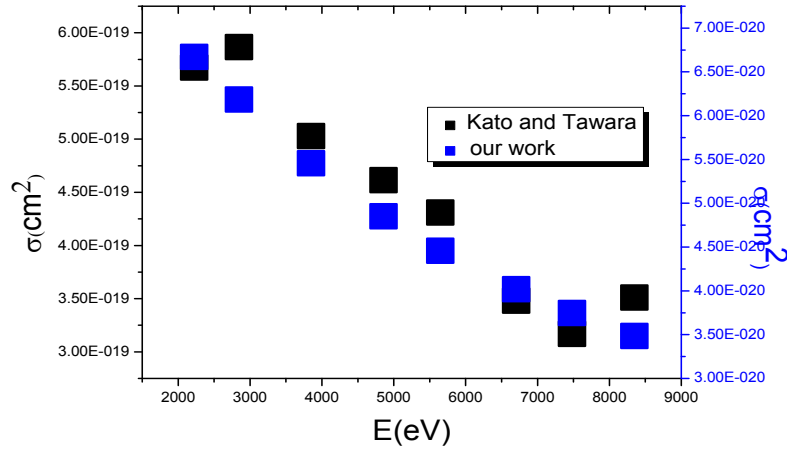


الشكل(1): المقاطع الفعالة لذرة الهليوم.

لقد بينت النتائج التي تم الحصول عليها في حساب المقاطع الفعالة لذرة الهليوم في المجال الطاقوي [2000-100] eV عن طريق برنامج FAC ومقارنتها بنتائج التجريبية للباحثين Kato and Tawara [2] توافقا كبيرا حيث في المجال الطاقوي [400 -100] و [1200-2000] المقاطع الفعالة لذرة الهليوم ببرنامج FAC منطبقة مع النتائج التجريبية أما في المجال الطاقوي [600-400] فكان الاختلاف في المقاطع الفعالة بالنسبة إلى برنامج FAC والنتائج التجريبية بمقدار 10%. وفي المجال [600-800] كان الاختلاف بنسبة 5%. أما في المجال [800-900] فكان مقدار الاختلاف 2% وفي المجال [900- 1000] فكانت نسبة الاختلاف 0.001% ويعتبر هذا الاختلاف مقبولا جدا خاصة عند طاقات التأين القريبة من الطاقة الفعلية لتأين الهليوم والتي تعادل 24.6eV.

الجدول(2): نتائج حساب المقاطع الفعالة لذرة الكربون الشبيه بالهليوم

E(eV)	$\sigma_{k,T}(\text{cm}^2)$	$\sigma_{\text{FAC}}(\text{cm}^2)$
4.36E+02	2.99E-19	2.37E-19
4.85E+02	2.66E-19	2.42E-19
9.79E+02	1.17E-18	2.45E-19
1.18E+03	1.63E-18	2.36E-19

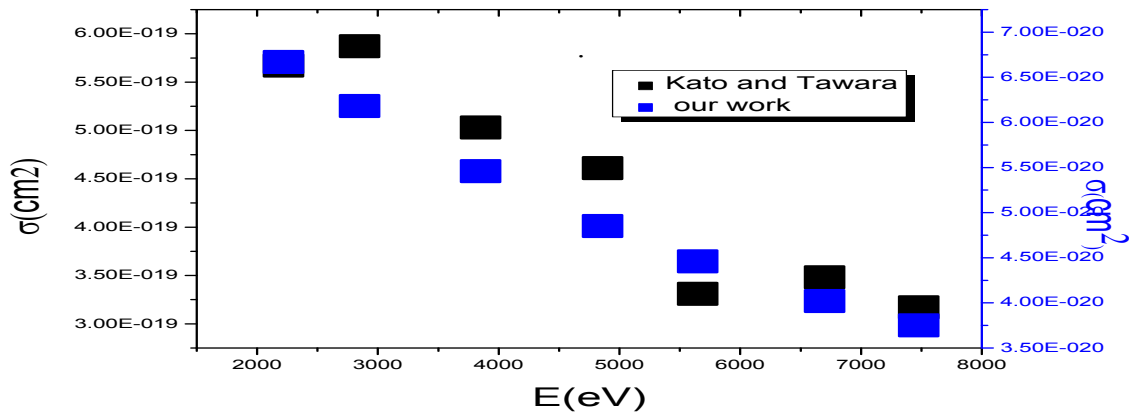


الشكل (2): المقطع الفعال لذرة الكربون الشبيه بالهليوم

توضح النتائج التي توصلنا إليها في حساب المقاطع الفعالة لذرة الكربون الشبيه بالهليوم في المجال [436- 8012] عن طريق برنامج FAC و مقارنتها بالنتائج التجريبية للباحثين Kato and Tawara [2] تناسباً ملحوظاً بحيث عند قيم الطاقات $E = 436\text{eV}$ و $E = 6500\text{eV}$ و $E = 4780\text{eV}$ المقاطع الفعالة متطابقة وعند قيمة الطاقة 979eV فكانت نسبة الاختلاف 0.01% وعند باقي الطاقات كانت نسبة الاختلاف 10% . ويعتبر هذا الاختلاف كذلك مقبولاً جداً خاصة عند طاقات التأين القريبة من الطاقة الفعلية لتأين الكربون الشبيه بالهليوم والتي تعادل 478eV .

الجدول (3): حساب المقاطع الفعالة لذرة الأوكسجين الشبيه بالهليوم

E(eV)	$\sigma_{k,T}$ (cm ²)	σ_{FAC} (cm ²)
2.22E+03	5.67E-19	6.67E-20
2.85E+03	5.87E-19	6.18E-20
3.85E+03	5.03E-19	5.46E-20
4.86E+03	4.61E-19	4.85E-20



الشكل (3): المقطع الفعال لذرة الأوكسجين الشبيه بالهليوم.

تظهر النتائج المتحصل عليها في حساب المقاطع الفعالة لذرة الأوكسجين الشبيه بالهليوم في المجال [7048-2022] تلاءما ملحوظا في جميع قيم طاقات إلكترون الصدم بالنسبة للبرنامج FAC ونتائج التجريبية للباحثين kato and Tawara [2] فعند طاقة الصدم 7480eV، 6700eV، 2220eV كانت نتائج متطابقة لكلاهما. أما عند قيمتي طاقة الصدم 4860eV، 2850eV فكانت نسبة الاختلاف بينهما 20% وعند طاقة الصدم 3850eV فكانت النسبة 10%، أما عند طاقة الصدم 5650eV فكانت النسبة الاختلاف بينهما 5%. ويعتبر هذا الاختلاف كذلك مقبولا خاصة عند طاقات التأين القريبة من الطاقة الفعلية لتأين الأوكسجين الشبيه بالهليوم والتي تعادل 739eV [8].

الخاتمة:

إن النتائج المتحصل عليها في حساب المقاطع الفعالة بواسطة برنامج FAC لعملية التأين بالتصادم الإلكتروني لذرة الهليوم والكربون و الأوكسجين الشبيهان بالهليوم أعطت نتائج مقبولة مع النتائج التجريبية المنشورة.

المراجع:

- [1] M. F. Gu, Review Synthèse, The flexible atomic code, Can. J. Phys. vol.86 (2008).
- [2] H. Tawara, M. Kato, Electron Impact Ionization Data For Atoms and Ions, NIFS.DATA.51.1999.
- [3] A. Burgess, H.P .Summers, D.M .Cochrane and R.W.P .Mcwhirter, Crosssections for ionization of positive ions by electron impact, Mon. Not. R. astr. Soc. (1977).
- [4] H. Suno and T. Kato, Cross Section Database for Carbon Atoms and Ions: Electron-impact Ionization, Excitation, and Charge Exchange in Collisions with Hydrogen Atoms, NIFS-Data-91 (2004).
- [5]T. D. Mark and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, Springer Verlag Wien-New York (January 1985).
- [6]W. Demtröder, Atoms, Molecules and Photons An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum Physics, (2006).
- [7] T. D. Mark and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, Springer Verlag Wien-New York (January 1985).
- [8] M. Arnod, R. Rothenfluge, an updated evaluation of recombination and ionization rates (1985).

L'ABLATION LASER POUR L'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE CARBONE HYDROGENE

R.H. BENHAGOUGA^{1,*}, S. ABDELLI-MESSACI², M. ABDESSELAM³, M. SIAD⁴, A.
RAHAL¹

¹LPM, Faculté de physique, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algerie

² Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA, Houch-Oukil, BP.17, Baba Hassen, Alger.

³SNIRM, Faculté de physique, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algerie

⁴Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA, 2 Bd Frantz Fanon, B.P. 399 Algiers, Algeria

ABSTRACT

The effect of CH₄ pressure and substrate temperature on the synthesis of hydrogenated carbon thin films by pulsed laser deposition is investigated. Thus, two sets of samples were elaborated. For the first set hydrogenated amorphous carbon thin films were elaborated at a fixed condition of laser fluence and substrate temperature and varied CH₄ pressure from 0.1 mbar to 1 mbar. For the second set of samples, the CH₄ pressure was fixed at 0.3 mbar and the substrate temperature was varied from room temperature to 600°C. The ERDA analysis revealed the highest amount of hydrogen in the film elaborated at room temperature and 0.3 mbar of CH₄. Furthermore, this amount decreases along with the increase of the substrate temperature. The Raman spectroscopy shows the structural change induced by the substrate temperature increases. Indeed, the films evolved from hydrogenated amorphous carbon to hydrogenated graphene.

Keywords: PLD, DLC, hydrogenated graphene, Raman spectroscopy, RBS/ERDA

Author Correspondence, e-mail: authorC@mail.com

1. INTRODUCTION

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné ou DLC trouvent des applications dans de nombreux domaines. Ils sont utilisés comme couches de revêtement pour le stockage optique et magnétique [1], dans le biomédical comme valves artificielles pour le cœur [2], comme outils de coupes, pour la fabrication de moules pour les métaux, enfin, ils constituent de nombreuses pièces dans les moteurs d'automobiles [3]. Toute cette diversité d'applications résulte de leurs propriétés attrayantes et diverses. Les DLC présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ils sont transparents dans une large gamme spectrale, possèdent une conductivité électrique très faible, ils sont inertes chimiquement et biocompatibles [4].

Les DLC ont été synthétisés par différentes méthodes parmi elles l'ablation laser (PLD). Cette technique consiste à vaporiser à l'aide d'un laser une cible tournante d'un matériau donné dans une enceinte sous vide ou sous ambiance gazeuse. L'interaction laser matière donne naissance à un plasma constituant les espèces ablatées. Ce plasma va se mouvoir sur une distance en direction perpendiculaire à la cible pour être ensuite condensé sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible. L'ablation laser présente l'avantage de générer des espèces dont l'énergie cinétique est de l'ordre de 100 eV [5]. Cette grande énergie peut augmenter la mobilité des espèces une fois condensées sur un substrat placé en vis-à-vis. Par conséquent, des films minces de bonne qualité cristalline peuvent être déposés à des températures relativement basses par rapport aux autres techniques de dépôts.

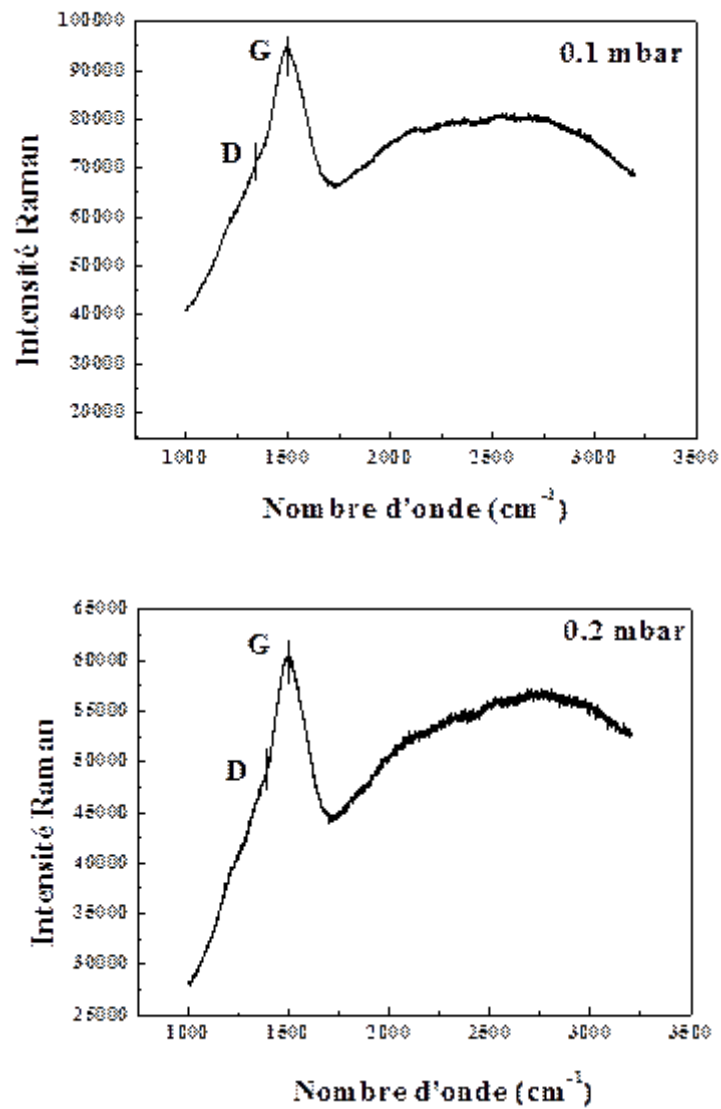
En utilisant cet avantage de la PLD ainsi que la possibilité de contrôler la température du substrat durant le dépôt sur un large domaine de température, des couches de graphène hydrogéné peuvent être élaborées. Le graphène hydrogéné est une couche de graphène [6] où le carbone dans l'état sp^2 est transformé en carbone dans l'état sp^3 par introduction de l'hydrogène. Le graphène hydrogéné présente de grands potentiels d'applications dans le domaine de l'électronique [7] et dans le stockage de l'hydrogène [8].

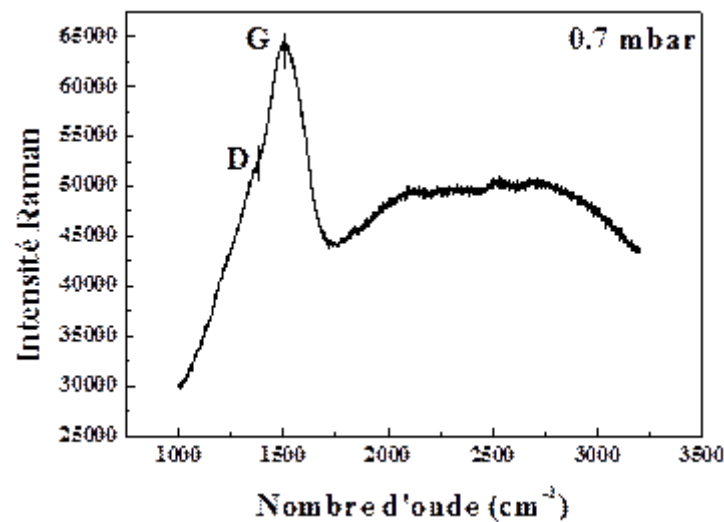
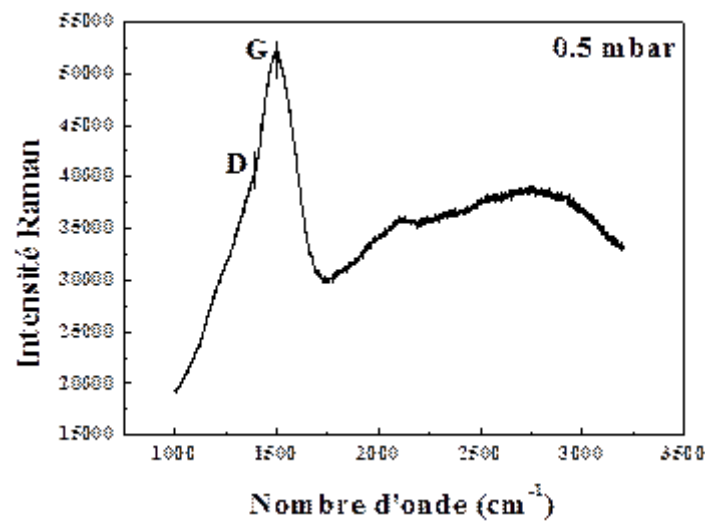
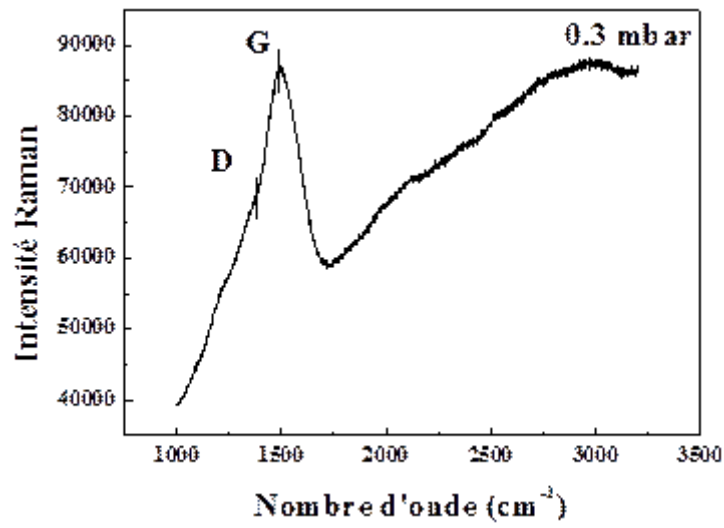
Dans ce travail, nous nous proposons en premier lieu d'étudier l'effet de la pression de méthane sur les propriétés structurales des couches minces de carbone élaborées par ablation laser sous atmosphère de méthane (CH_4). L'effet de la température du substrat sera ensuite abordé. Nous nous intéressons au changement structurel induit par la température pour déterminer la température qui donne la couche la mieux structurée dans le but de se rapprocher des conditions d'élaborations du graphène ou du graphène hydrogéné.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Partie-I effet de la pression de CH₄(S-I)

La **figure1** représente les spectres Raman des couche minces élaborée à différentes pressions de CH₄





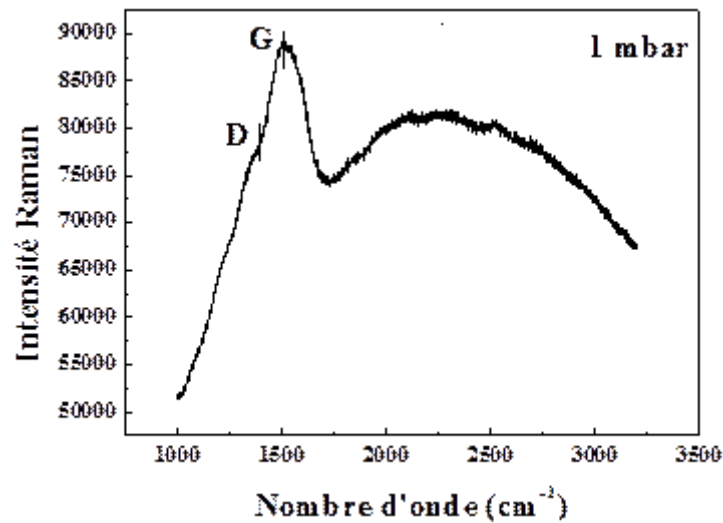


Fig.1. Spectre Raman des couches minces déposés à différentes pressions de CH_4

Ces spectres présentent une allure typique d'un spectre de carbone amorphe hydrogéné. Ils montrent un large pic G asymétrique avec un épaulement vers les faibles nombres d'onde représentant le pic D. Les pics D et G sont situés vers 1330 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} respectivement. Le pic G est dû au mode E_{2g} , des vibrations d'élongations de tous les paires de carbone C-sp^2 entre eux. Le pic D est dû au mode de vibration de la symétrie A_{1g} impliquant la présence de phonons au niveau de la limite de la zone de Brillouin [10,11]. Nous remarquons que les différents spectres montrent une allure similaire, la variation de la pression de CH_4 n'influence pas vraiment l'allure générale de ces spectres.

Analyse ERDA

La **figure2** représente la quantification de l'hydrogène et du carbone à différentes pressions de CH_4 .

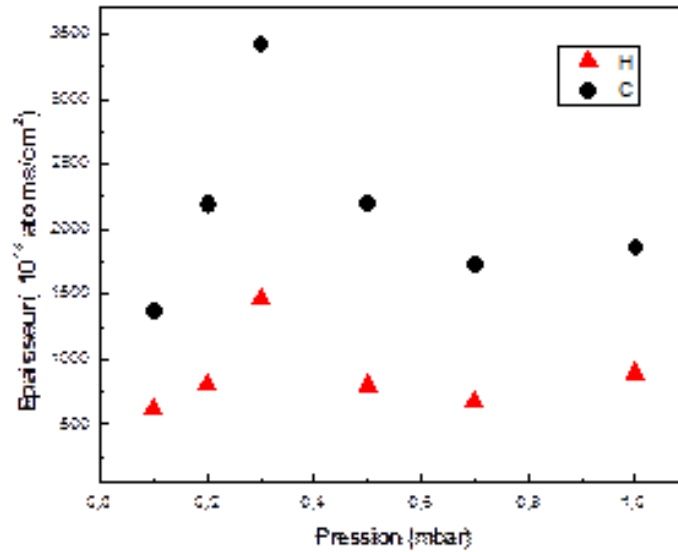


Fig.2. Densité surfacique d'hydrogène et du carbone en fonction des pressions de CH₄.

Nous remarquons que la quantité d'hydrogène croît en fonction des pressions de méthane jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour la couche de CH_x déposée à 0,3 mbar. Après cette valeur la quantité d'hydrogène diminue et reste stable à partir de 0,6 mbar. Nous remarquons que la quantité de carbone suit la même évolution avec un maximum à 0,3 mbar.

Durant le dépôt de carbone à des énergies cinétiques élevées nous avons une compétition entre deux processus adsorption et désorption. Lorsque la pression augmente de 0,1 mbar à 0,3 mbar, le nombre de particules désorbées diminue. La pression de CH₄ de 0,3 mbar conduit à l'énergie cinétique optimale pour laquelle toutes les particules qui arrivent sur le substrat sont adsorbées.

Partie-II effet de la température du substrat (série S-II)

Analyses RBS/ERDA

Les analyses RBS/ERDA ont été effectuées sur des échantillons élaborés à température ambiante (TA), 400°C, 600°C. Le choix de ces trois températures est dû à un changement structural observé sur les spectres Raman que nous verrons ultérieurement.

A partir des spectres RBS/ERDA, nous remarquons la contamination des échantillons par d'oxygène. Cette contamination a pu survenir lors ou après l'élaboration des couches minces

de carbone. A partir des spectres RBS, nous observons l'évolution de l'épaisseur des couches minces élaborées. En effet, le décalage du front de montée du Si représente l'épaisseur de la couche, plus ce front de montée se décale vers les grands canaux (les grandes énergies) plus la couche est épaisse. Nous constatons que l'élévation de la température du substrat de la température ambiante à 600°C induit une diminution de l'épaisseur des couches.

A partir des spectres RBS/ERDA, une quantification du carbone et de l'hydrogène présent dans les couches minces élaborées est possible cela se fait en simulant simultanément les spectres RBS/ERDA à l'aide du logiciel SIMNRA [9]. Le tableau 1 regroupe les résultats de cette simulation.

Table 1. Résultats de la Simulation RBS/ERDA

(E15at./cm ²)	Epaisseur H	Epaisseur C	Epaisseur totale
TA	107	1387	1540
400°C	59	730	811
600°C	27	473	563

A partir des résultats de la simulation (**tableau 1**), nous remarquons que la quantité d'hydrogène dans les couches minces diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Cette diminution peut être attribuée à l'exo-diffusion de l'hydrogène induit par l'élévation de la température du substrat [12].

Spectroscopie Raman

La **figure 3** représente les spectres Raman des films de carbone hydrogéné déposés à différentes températures du substrat.

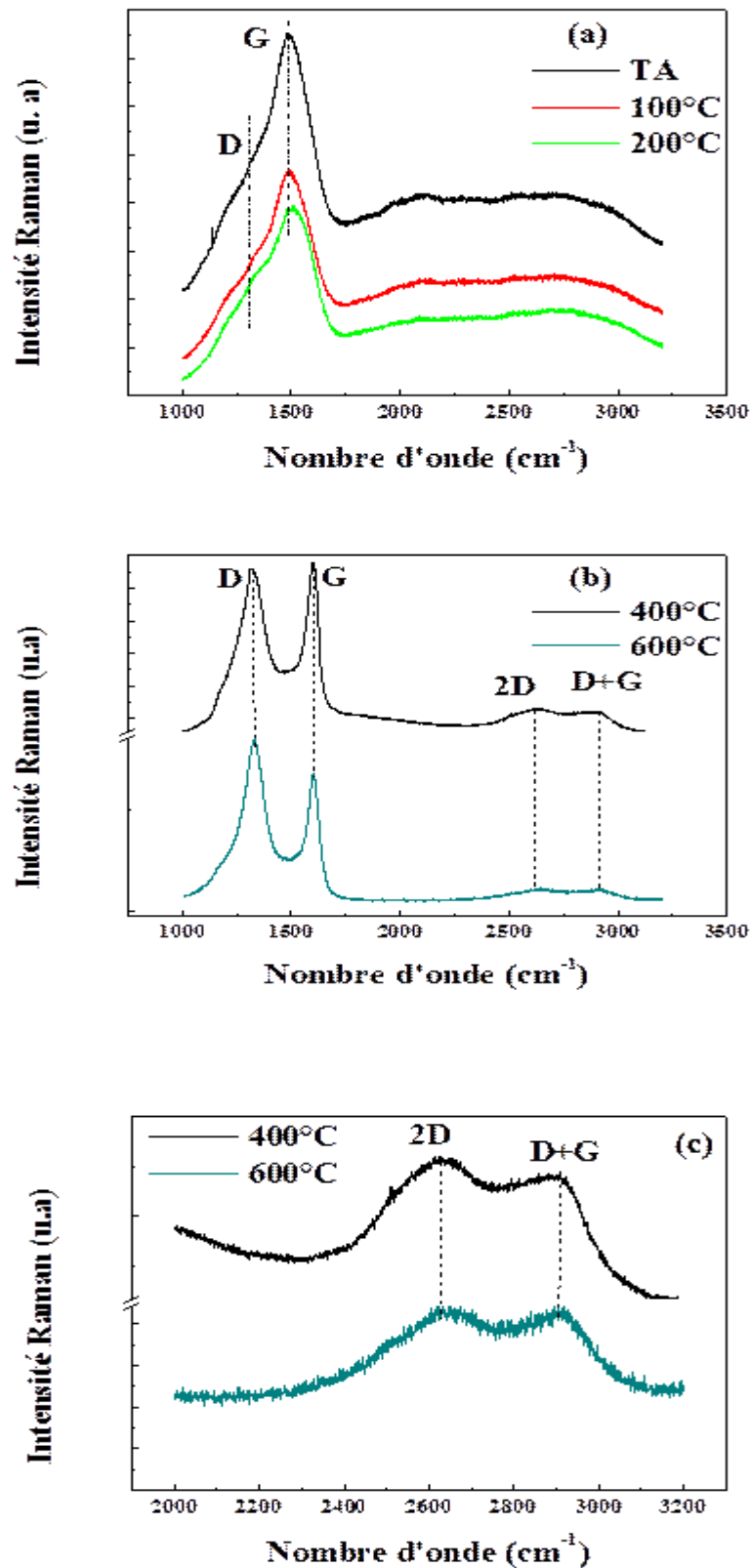


Fig.3. Spectres Raman des couches minces de carbone hydrogéné déposées à
 (a)TA,100°C et 200°C (b) 400°C et 600°C (c) zoom sur les pics 2D et D+G

Lorsque la température du substrat croît de la température ambiante (TA) à 200°C (**figure 3 a**), des spectres Raman typique de couche de carbone amorphe hydrogéné avec des pic D et G sont observés.

Lorsque la température du substrat croît à 400°C et plus, les spectres Raman obtenus montrent un changement significatif. En effet, le spectre Raman évolue d'un spectre d'une couche de carbone amorphe hydrogéné à un spectre Raman d'une couche de graphène hydrogéné.

Les spectres Raman de la **figure 3 b**, présentent des pics D et G bien séparés situés vers 1320 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} respectivement. Cette séparation des pics indique que les couches minces deviennent du graphite nanocristallin en formant des agrégats composés de la phase aromatique résultant ainsi à la cristallisation de la phase amorphe [13]. En plus des pics D et G, les spectres Raman montrent l'apparition de deux autres pics, le pic 2D et le pic (D+G) (**figure 3 c**). Le pic 2D est la signature du graphène, il est situé vers 2650 cm^{-1} . Il est dû à une double résonance faisant intervenir deux phonons au niveau de la zone de Brillouin [14]. Le pic (D+G) ou le S3 se trouve vers 2915 cm^{-1} c'est la combinaison des pics D et G [15].

Pour mieux exploiter les spectres Raman des couches minces de carbone hydrogéné élaborées, une décomposition avec des fonctions Gaussiennes est effectuée comme rapporté dans la littérature [16,17]. La position du pic G et le rapport des intensités des pics G et D (

$\frac{I_D}{I_G}$) sont ensuite déterminés.

Dans la gamme des températures inférieures à 400°C, le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ croît indiquant ainsi l'augmentation des Csp^2 en anneaux (phase aromatique). De plus, pour cette même gamme de températures, nous observons un décalage de la position des pics D et G vers les grands nombres d'onde lorsque la température augmente de la TA à 200°C.

L'évolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ et la position du pic G selon le modèle proposé par Ferrari et al. [11] indiquent que l'élévation de la température du substrat de la température ambiante à 400°C induit une évolution de la structure des couches minces élaborées d'une structure amorphe à une structure nanocristalline.

Pour des températures de substrat de 400°C et plus, les pics D et G deviennent plus fins, le

rapport $\frac{I_D}{I_G}$ peut alors être utilisé pour la détermination de la taille de la cristallite L_a selon l'équation (1) [18] :

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda_{\text{laser}}^4 \times \frac{I_G}{I_D} \quad \text{eq (1)}$$

Où I_G et I_D sont les intensités des pics G et D respectivement et λ_{laser}^4 est la longueur d'onde du laser utilisé.

Une diminution de 10 nm dans la taille des cristallites est constatée lorsque la température du substrat croit de 400°C à 600°C, indiquant la présence de plus de défauts. Ces défauts peuvent être dû aux liaisons pendantes induite par l'exo-diffusion de l'hydrogène. Elias et *al.* [19] ont observé un désordre structural induit par la déshydrogénation d'une couche de graphène en faisant un recuit de 24h à 450°C sous atmosphère d'Argon. Par ailleurs, le spectre Raman de l'échantillon déposé à 600°C présente une pic D avec une intensité plus importante, cela peut être dû à la conversion des Csp^3 en Csp^2 mais aussi à la désorption de l'hydrogène [20].

Le changement structural induit par l'élévation de la température du substrat peut être expliqué en termes de mobilité des espèces de carbone arrivant sur le substrat. A température ambiante ces espèces de carbone ne possèdent pas une énergie suffisante pour diffuser sur la surface, le résultat est une structure amorphe. Lorsque la température du substrat augmente cela induit une augmentation de la mobilité des espèces de carbone qui arrivent. Ces dernières ont ainsi assez d'énergie pour diffuser, se réarrange pour former des domaines de graphène hydrogéné.

3. EXPERIMENTAL

Les couches minces de carbone ont été synthétisées en ablatant une cible de graphite (99.99% de pureté) avec un laser à excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) à une fluence laser de 12 J/cm² pendant 15 min. Les différentes couches minces ont été déposées sur des substrats de Si (100) placés à une distance de 4 cm de la cible. La chambre de dépôt a été évacuée à une pression de 1.5x10⁻⁵ mbar ensuite du CH₄ a été introduit dans la chambre.

Dans une première étape, nous avons étudié l'effet de la pression de gaz (série S-I). Pour se faire nous avons élaboré des couches minces de carbone à température ambiante en variant la pression de CH_4 de 0.1 mbar à 1 mbar. Nous avons fixé tous les autres paramètres (fluence, distance cible-substrat et temps de dépôts).

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'effet de la température du substrat (série S-II), nous avons par conséquent élaboré des couches minces de carbone dans les mêmes conditions que la série S-I en fixant cette fois la pression de CH_4 à 0.3 mbar. La température du substrat a été variée de la température ambiante (TA) à 600°C .

Une fois synthétisée, ces couches minces sont caractérisées par spectroscopie Raman pour la structure, le laser utilisé est dans la gamme du visible avec une longueur d'onde de 633 nm. Le carbone et l'hydrogène présents dans les couches élaborées ont été quantifiés par les méthodes de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et la détection de noyaux de recul (ERDA) respectivement. Une fois enregistrés, les spectres RBS et ERDA sont traités avec un code de simulation SIMNRA [9].

4. CONCLUSION

Nous avons élaboré des couches minces de carbone hydrogéné par ablation laser. Pour la première étude : effet de la pression de CH_4 , la spectroscopie Raman présente des spectres typiques de carbone amorphe hydrogéné avec la présence de pics D et G caractéristiques de ces matériaux. Les analyses RBS/ERDA révèlent un maximum d'hydrogène pour l'échantillon élaboré à 0.3 mbar de CH_4 . Pour la deuxième étude : effet de la température du substrat. Les analyses RBS/ERDA indiquent une diminution de la quantité d'hydrogène lorsque la température du substrat augmente. Un changement de structure est mis en évidence par la spectroscopie Raman où a été observé une évolution de cette structure, de carbone amorphe hydrogéné présentant des pics D et G, à graphène hydrogéné présentant en plus, un pic 2D signature du graphène.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Kamel MIROUH from Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de Physique, Université Mentouri Constantine-1, Constantine for his help.

6. REFERENCES

- [1] Piazza F, Grambole D, Zhou L, Talke F, Casiraghi C, Ferrari A & Robertson J. *Diam. Relat. Mater.*,2004, 13(4), 1505-1510. doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.08.030>.
- [2] Hauert R, *Diam. Relat. Mater.*,2003, 12(3), 583-589. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00081-5)
- [3] Moriguchi H, Ohara H, & Tsujioka M, *Sei Tech Rev.*,2016, 82, 52-58.
- [4] Robertson J, *Mater. Sci. Eng., R*, 2002,37(4-6), 129-281.
- [5] Balakrishnan G, Sundari S, Kuppusami P, Mohan P, Srinivasan M, Mohandas E, . . . Sastikumar D, *Thin Solid Films*,2011, 519(8), 2520-2526. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.013>
- [6] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, . . . Firsov A, *Science*,2004, 306(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
- [7] Kumar, V., Santosh, R., & Chandra, S, *Mater. Sci. Eng.,B*,2017, 226(Supplement C), 64-71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.005>
- [8] Eng A, Sofer Z, Bouša D, Sedmidubský D, Huber Š, & Pumera M, *Adv. Funct. Mater.*,2017, 27(13), n/a-n/a. doi: 10.1002/adfm.201605797
- [9] Mayer M, *AIP Conference Proceedings*,1999, 475(1), 541-544. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.59188>
- [10] Ferrari A & Robertson J, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*,2004, 362(1824), 2477-2512. doi: 10.1098/rsta.2004.1452
- [11] Ferrari A & Robertson J, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*,2000, 61(20), 14095-14107.
- [12] Datta J, Biswas H, Rao P, Reddy G, Kumar S, Ray N, . . . Reddy A, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*,2014, 328, 27-32. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.127>
- [13] Modabber Asl A, Kameli P, Ranjbar M, Salamati H & Jannesari M, *Superlattices. Microstruct.*,2015, 81, 64-79. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.11.041>
- [14] Ferrari A, Meyer J, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, . . . Geim A, *Phys. Rev. Lett.*, 2006,97(18), 187401.
- [15] Sarath Kumar S, Alshareef H, *Appl. Phys. Lett.*, 2013,102(1), 012110. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4773987>
- [16] Casiraghi C, Ferrari A & Robertson J, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005,72(8), 085401.

- [17] Chu P & Li L, Mater. Chem. Phys.,2006, 96(2-3), 253-277. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
- [18] Cançado L, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y, Mizusaki H, . . . Pimenta M, Appl. Phys. Lett., 2006,88(16), 163106. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2196057>
- [19] Elias D, Nair R, Mohiuddin T, Morozov S, Blake P, Halsall M, . . . Novoselov K, Science,2009, 323(5914), 610-613. doi: 10.1126/science.1167130
- [20] Li L, Zhang H, Zhang Y, Chu P, Tian X, Xia L & Ma X, Mater. Sci. Eng., B,2002, 94(1), 95-101. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00079-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00079-X)

SYSTEME LASER SOLAIRE FONCTIONNE EN MONOMODE ET MULTIMODE POMPE PAR DIFFERENTS FORME DE GUIDES DE LUMIERE EN SILICE FONDUE

R.Bouadjemine^(a), D.Liang^(b), J.Almeida^(b), D.Louhibi^(a), A.Kellou^(c)

^{a)} *CDTA BP 17, Cité 20 Aout 1956, Baba Hassan, Alger, Algérie, 16000*

^{b)} *Departamento de Física, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516, Portugal*

^{c)} *USTHB BP 32 El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algerie, 16000*

rbouadjemine@cdta.dz

Résumé : Notre travail consiste à optimiser les différents paramètres de pompage d'un système laser solaire, en utilisant une technique de calcul numérique dit « Ray-tracing » à l'aide du logiciel ZEMAX. Il a aussi pour objectif d'optimiser les paramètres du résonateur optique afin d'obtenir un rendement laser maximum en régimes multimodes et monomode TEM₀₀, en utilisant le logiciel LASCAD. Ce système laser est constitué d'un système de collection et de concentration des rayonnements solaires grâce à un héliostat-miroir parabolique, d'un guide de lumière en silice fondue, d'une tête laser constituée d'une cavité de pompage de différentes formes assurant un bon couplage des rayonnements solaires vers le barreau laser Nd :YAG, et d'un système de refroidissement.

Mots Clés : Nd:YAG, pompage solaire, guide de lumière, système héliostat-miroir parabolique.

1. Introduction

La source de lumière la plus couramment rencontrée est, bien entendu, la lumière du soleil. L'idée de pomper un laser par l'énergie solaire existe déjà [1], depuis l'invention du laser. Le regain d'intérêt de cette technique de pompage se justifie par un aspect économique (développement des énergies renouvelables) ainsi que par des aspects scientifiques. La conversion de la lumière solaire en lumière laser par un pompage solaire direct ou indirect a

beaucoup d'importance de plus en plus. Beaucoup de prototypes de laser solaire sont développés dans la littérature pour optimiser l'efficacité et le rendement de laser [2,3].

Le laser solaire trouve de nombreuses applications telles que, la communication spatiale, le traitement des matériaux à haute température, la génération d'électricité (cellules solaires, cellules thermoélectriques, moteur Stirling), le marquage et la découpe, la production de l'hydrogène et de magnésium [4,5].

Le pompage solaire présente de nombreux avantages par rapport aux autres sources de pompage, il offre une grande efficacité, l'énergie utilisée est inépuisable (énergie renouvelables) et gratuite. Par contre, l'inconvénient principal demeure dans la disponibilité limitée de la lumière solaire.

Dans ce travail, nous avons optimisé numériquement notre système laser solaire, dont le pompage est transverse au moyen d'un système héliostat-miroir parabolique. Différentes formes de guide de lumière, à savoir une forme simple ou courbée, ont été étudiées. Ce guide de lumière transforme la tache lumineuse quasi-gaussienne en son entrée en une répartition de lumière uniforme de forme rectangulaire au niveau de la cavité de pompage, permettant de pomper de manière efficace le barreau laser Nd :YAG. La nature du matériau de ce guide est de la silice fondue. Cette dernière est un matériau optique idéal pour le pompage solaire du laser Nd : YAG car elle présente de nombreux avantages:

- Une transparence aux longueurs d'ondes du d'absorption du Nd:YAG.
- Un faible coefficient de dilatation thermique.
- Une grande résistance au choc thermique.
- Une pureté optique de 99,999%.

2. Etude numérique du laser solaire avec différentes formes de guide de lumière en silice fondue

La figure 1 représente le schéma simplifié du système laser solaire avec un miroir parabolique comme concentrateur primaire. Nous avons effectué une étude numérique consistant en l'optimisation du rendement laser. Nous avons d'abord conçu notre guide de lumière en silice fondue, en utilisant le logiciel AUTOCAD, avec différentes formes de façon à obtenir une distribution homogène à la sortie de guide de lumière et une meilleure efficacité de transfert des rayonnements solaires vers le barreau laser Nd : YAG. La deuxième étape consiste à calculer la puissance maximale de pompage absorbée par le barreau laser pour différentes

formes de cavité de pompage, à savoir les formes V et CPC-V, à l'aide du logiciel ZEMAX. La dernière étape consiste en la détermination des performances du faisceau laser en régimes monomode TEM_{00} et multimode, en utilisant le logiciel LASCAD.

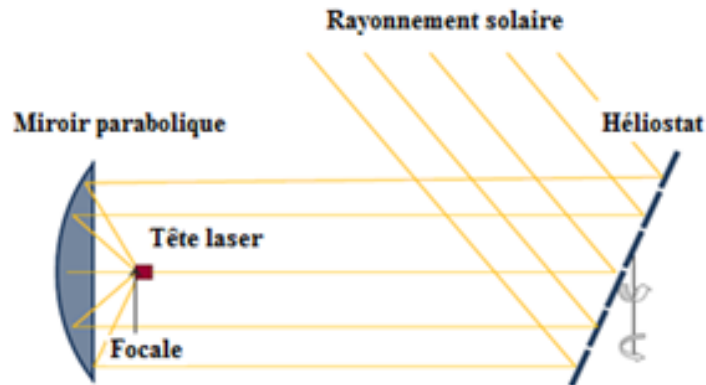

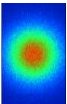

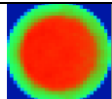



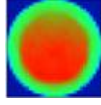




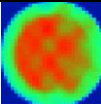
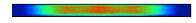



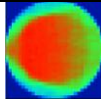



Fig.1. Schéma simplifié d'un système laser solaire.

Les principaux résultats de notre étude sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau1 : Performances du laser solaire en régimes monomode TEM_{00} et multimode.

Forme du Guide de lumière	Distribution de la lumière de pompage /efficacité de transfert			Distribution de la lumière de pompage absorbée par le barreau	Puissance laser (W)	
	Détecteur à l'entrée	Détecteur à la sortie (%)			Mode TEM_{00}	Multimode
rectangulaire(16.4×8.4/58/16.8×10.4) 		 95		 D=4mm, L=30mm	10.3	16.5

				68.7 W			
Deux sections courbées (16×19/120/38×8)				93. 5	  D=3mm, L=50mm 79.2W	10.9 7	18.3
Trois sections courbées (16×15/120/32×8)				94	  D=3mm, L=50mm 77.3	10.5	17.6
Six sections courbées (15/120/36×6)				92	  D=3mm, L=50mm, 76.3	10.1	16.3

3. Discussion des résultats de simulation

Nous avons étudié un système laser solaire, dont le guide de lumière est de forme rectangulaire, de longueur de 58 mm, de dimensions de (16.4×8.4), et de (16.8×10.4), aux faces d'entrée et de sortie, respectivement. Ce guide de lumière assure une distribution homogène en sortie avec une efficacité de transfert de 95%. La cavité de pompage est de forme 3V ($V_1=14^\circ$, $V_2=49^\circ$, $V_3=195^\circ$) pour concentrer les rayonnements de pompage vers le barreau laser Nd:YAG d'un diamètre de 4mm et d'une longueur de 30 mm. La simulation entreprise révèle qu'une distribution homogène de la lumière de pompage, absorbée par le barreau laser, a été obtenue dans les directions longitudinale et transversale. Une puissance laser de 10.3 W a été calculée pour un fonctionnement en mode TEM_{00} , et de 16.5W pour un fonctionnement multimode.

Le second guide de lumière considéré présente une courbure. Il a une section courbée quasi-rectangulaire de dimensions (16×19) mm à la face d'entrée et une section rectangulaire de (38×8) mm à la face de sortie. Ce guide de lumière de longueur de 120 mm assure un transfert des rayonnements solaires vers une cavité de pompage de forme 2V ($V_1=25^\circ$, $V_2=60^\circ$), dans laquelle un barreau laser Nd :YAG d'un diamètre de 3 mm et d'une longueur de 50 mm est placé. Ce guide de lumière a permis d'obtenir une efficacité de transfert de 93.5 %, et une puissance de pompage absorbée par le barreau laser de 79.2 W, avec une symétrie de la distribution des rayonnements de pompage le long du barreau. Des puissances laser de 9.8 W et de 16.9 W ont été calculées pour un fonctionnement en mode TEM₀₀, et pour un fonctionnement multimodes, respectivement.

Pour un guide de lumière de longueur de 120 mm ayant une section rectangulaire directe de dimensions (16×15) mm à la face d'entrée et deux sections circulaires courbées de dimensions (38×8) mm à la face de sortie. Une légère amélioration de l'efficacité de transfert de 94% a été obtenue. La cavité de pompage considérée est de forme 2V ($V_1=38^\circ$, $V_2=66^\circ$). Les dimensions du barreau laser sont similaires à celui considéré dans le premier cas. Une puissance de pompage absorbée par le barreau laser de 80.3 W a été calculée, mais avec une mauvaise distribution des rayonnements de pompage le long du barreau laser. Des puissances laser de 10.5 W pour un fonctionnement en mode TEM₀₀, et de 17.6 W pour un fonctionnement multimodes, ont été calculées.

Dans ce travail, nous avons également étudié le cas d'un guide de lumière ayant une section circulaire de diamètre de 15 mm à la face d'entrée et six sections circulaires courbées de dimension de (36×4) mm à la face de sortie. La longueur du guide est de 120 mm. Une distribution homogène à la face de sortie du guide de 89% a été atteinte. La cavité de pompage considérée pour ce cas est de forme 2D-CPC-V ($V=40^\circ$). Une puissance de pompage absorbée de 75.6 W avec une distribution non-homogène des rayonnements de pompage le long du barreau a été obtenue. Des puissances laser de 10.1 W et de 16.3 W, pour un fonctionnement monomode TEM₀₀ et pour un fonctionnement multimode, respectivement.

4. Conclusion

L'optimisation du laser solaire avec différentes géométries du guide de lumière en silice fondue a été effectuée numériquement, à l'aide des logiciels ZEMAX et LASCAD. Les résultats des simulations numériques ont permis d'optimiser les paramètres de pompage ainsi

que les paramètres du résonateur optique. Ces résultats nous permettront dans nos futurs travaux de réaliser un système laser solaire avec un rendement élevé.

Références bibliographiques

- [1] C. G. Young, Appl. Opt. 5, 993 (1966)
- [2] J. Almeida, et.al, and E. Guillot, Appl. Phys. ISSN 0946-2171(2015)
- [3] D. Liang, et.al, Appl. Phys. B - Laser and Optics 111, 305-311 (2013)
- [4] M. Oliveira, et.al, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 155, 430-435 (2016)
- [5] Space Solar Power: Limitless clean energy from space, National Space Society, March 26 (2013)

ANALYTICAL STUDY OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF

InAs / InGaAs QUANTUM DOT LASER

Soufyane TALEB^{1*}, Belabbéss SOUDINI¹, Ibrahim LAGRAA¹

¹ Applied Materials Laboratory (AML), University of Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès, Algeria.

ABSTRACT

As part of improving the properties of optoelectronic components, by a better quantum confinement of electrons and holes, we carried out an analytical study of carrier dynamics in quantum dots lasers (QDL). Our calculations are performed on the set of five rate equations for carriers and photons in two energy states. The results of the carriers density, photon density, output power, and the in /out scattering rates between the quantum dot (QD) and quantum well (QW) versus the time and the injection current. Our results are in agreement with others work and then a confirmation of the validity of this numerical model to reproduce the electronic and the optical properties of quantum dot laser.

Keywords: laser semiconductor; quantum dot; InAs / InGaAs; rate equations model.

Soufyane TALEB: talebs2011@hotmail.fr

1. INTRODUCTION

Quantum dot (QD) is a semiconductor-based compound of which the excitons are confined in the three dimensions of space, which induces a finer state density than in conventional structures. This confinement gives the quantum dots properties similar to those of an atom, for this quantum dots are sometimes described as artificial. Quantum dot lasers have attracted much attention in recent years [1– 3] because they have excellent properties such as threshold current, temperature stability, chirp, and feedback Insensitivity [4–6].

In this paper, InAs/InGaAs QDs are considered as active medium in a QD laser consisting of several energy levels for confined carriers. It is assumed that all the QDs are uniform and have the same size and shape. Thus, the homogeneous broadening effect is ignored according to the theoretical and experimental studies performed in references [7]. The QDs are

integrated in a two-dimensional QW acting as a carrier reservoir, the structure of the band is represented in the Fig.1., the numerical model used for InAs/InGaAs QD laser is based on the set of coupled rate equations, which consists of two energy levels of which are join in lasing,

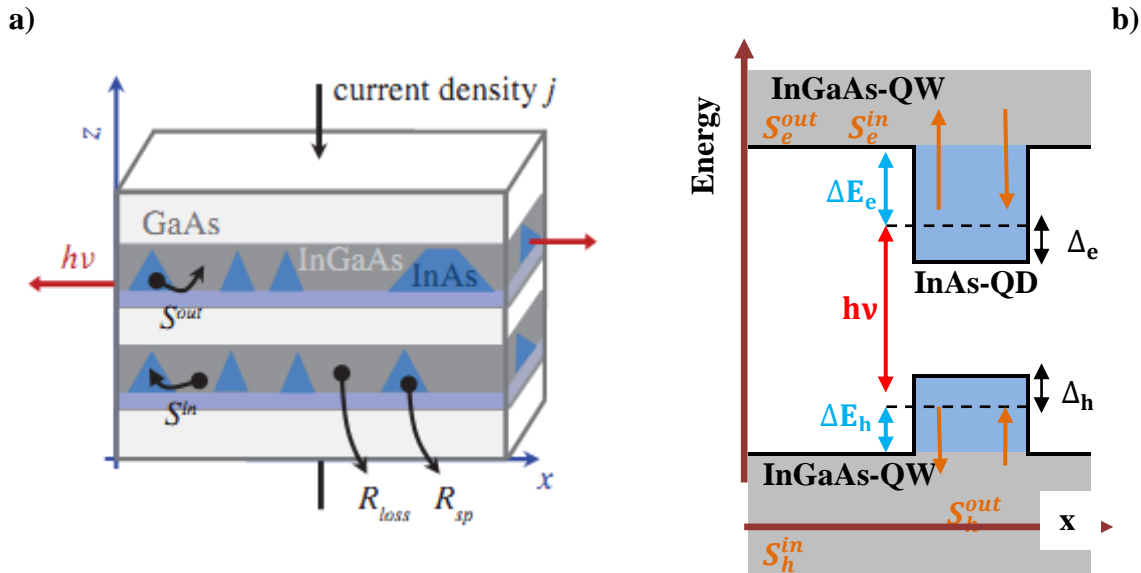


Fig.1. a) Schematic illustration of the InAs/InGaAs laser. b) Energy diagram of the band structure across a QD. $h\nu$ labels the ground state (GS) lasing energy. ΔE_e and ΔE_h mark the distance of the GS from the QW band edge for electrons and holes, respectively. Δ_e and Δ_h denote the distance to the bottom of the QD.

In this work we used the 4th order of Runge-Kutta method in MATLAB software, for the extraction time variation of electron, hole and photon density, The Coulomb scattering rates for electrons and holes, output power in the QD for different injection current and modulation response of the photon density.

2. THEORETICAL MODEL

The QD laser numerical model based on the five of coupled rate equations (REs), through an analysis of carrier dynamic inside the QD. The model is divided into four carrier populations: The population densities of electrons in the QD (n_e) and QW (W_e), and the population densities of holes in the QD (n_h) and QW (W_h), a fifth population density of the emitted photons in the longitudinal direction (n_{ph}). The rate equation system can be written as follow:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{1}{\tau_e} n_e + S_e^{\text{in}} N^{\text{QD}} - R_{\text{ind}}(n_e, n_h) - R_{\text{sp}}(n_e, n_h),$$

(1)

$$\frac{dn_h}{dt} = -\frac{1}{\tau_h} n_h + S_h^{\text{in}} N^{\text{QD}} - R_{\text{ind}}(n_e, n_h) - R_{\text{sp}}(n_e, n_h),$$

(2)

$$\frac{dW_e}{dt} = \frac{j(t)}{e_0} + \frac{n_e}{\tau_e} \frac{N^{\text{WL}}}{N^{\text{QD}}} - S_e^{\text{in}} N^{\text{WL}} - \tilde{R}_{\text{sp}}(W_e, W_h),$$

(3)

$$\frac{dW_h}{dt} = \frac{j(t)}{e_0} + \frac{n_h}{\tau_h} \frac{N^{\text{WL}}}{N^{\text{QD}}} - S_h^{\text{in}} N^{\text{WL}} - \tilde{R}_{\text{sp}}(W_e, W_h),$$

(4)

$$\frac{dn_{\text{ph}}}{dt} = -2 k n_{\text{ph}} + \Gamma R_{\text{ind}}(n_e, n_h) + \beta R_{\text{sp}}(n_e, n_h),$$

(5)

The nonlinear rate equations (1)–(5) show the dynamics of the charge carrier densities in the QDs (n_e and n_h), the carrier densities in the QW (W_e and W_h) (e and h are electrons and holes, respectively), and the photon density n_{ph} . R_{ind} is the rate for the induced processes of absorption and emission and writes as follows:

$$R_{\text{ind}}(n_e, n_h, n_{\text{ph}}) = WA(n_e + n_h - N^{\text{QD}})n_{\text{ph}} \quad (6)$$

where N^{QD} denotes twice the QD density taking into account the spin degeneracy, W is the Einstein coefficient, and A is the WL normalization area the ridge waveguide QD laser used here has a lateral ridge dimension of $A = 4 \text{ um} \times 1 \text{ mm}$). The second types of terms in the first four equations are the rates for the radiative processes. There are rates for the spontaneous emissions in the QD and WL, respectively:

$$R_{\text{sp}}(n_e, n_h) = \frac{W}{N^{\text{QD}}} n_e n_h \quad (7)$$

$$\tilde{R}_{\text{sp}}(W_e, W_h) = \frac{W}{N^{\text{WL}}} W_e W_h \quad (8)$$

with a WL effective density of states $N^{\text{WL}} = 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$. Both spontaneous emission and induced processes are proportional to the Einstein coefficient [8], $w = |\mu|^2 / 3\pi\epsilon_0 \hbar (\omega/c/\sqrt{\epsilon_{bg}})^3$ where μ is the dipole moment, ϵ_0 is the vacuum permittivity, \hbar is Planck's reduced constant, ω is the frequency, c is the speed of light and ϵ_{bg} is the background dielectric constant. The optical confinement factor is given by $\Gamma = N^{\text{QD}} a_L \gamma_{xy} \Gamma_z$, where Γ_z is the vertical confinement factor, a_L the number of QD layers, and γ_{xy} the in-plane

size of a QD. β is the probability that the spontaneous emission, $j(t)$ is the injection current density, e_0 is the electronic charge. The coefficient $k = \left(k_{\text{int}} - \frac{\ln(r_1 r_2)}{2L}\right) \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\text{bg}}}}$ expresses the total cavity loss [9], where L is the cavity length, and r_1, r_2 are the facet reflectivities and k_{int} are the internal losses [10]. Through the experimental details given in Ref [7] is taken $k = 0.12\text{ps}^{-1}$. The carrier lifetimes τ_e and τ_h that result from Coulomb scattering between QDs and QW are defined by the nonlinear scattering rates as

$$\tau_e = (S_e^{\text{in}} + S_e^{\text{out}})^{-1} \quad (9)$$

$$\tau_h = (S_h^{\text{in}} + S_h^{\text{out}})^{-1} \quad (10)$$

Where S_e^{in} and S_h^{in} are the scattering rates from the WL to the QD for electrons and holes, respectively. Likewise S_e^{out} and S_h^{out} are the scattering rates from the QD to the WL.

Symbol	Value	Symbol	Value
r_1, r_2	0.32	m_e	0.043 m_0
k_{int}	220 m^{-1}	m_h	0.45 m_0
L	1.10^{-3} m	ΔE_e	210 meV
c	3.10^8 m/s	Δ_e	64 meV
ϵ_{bg}	13.18	ΔE_h	50 meV
Γ	0.001	Δ_h	6 meV
N^{QD}	1.10^{14} m^{-2}	μ	$0.75e_0$ nm
N^{WL}	1.10^{17} m^{-2}	A	4.10^{-9} m^2
W	$0.7.10^{-9}$ s^{-1}	β	5.10^{-6}

Figure I.1

Figure I.2 Table 1: Numerical parameters used in the simulation [10].

3. RESULTS AND DISCUSSION

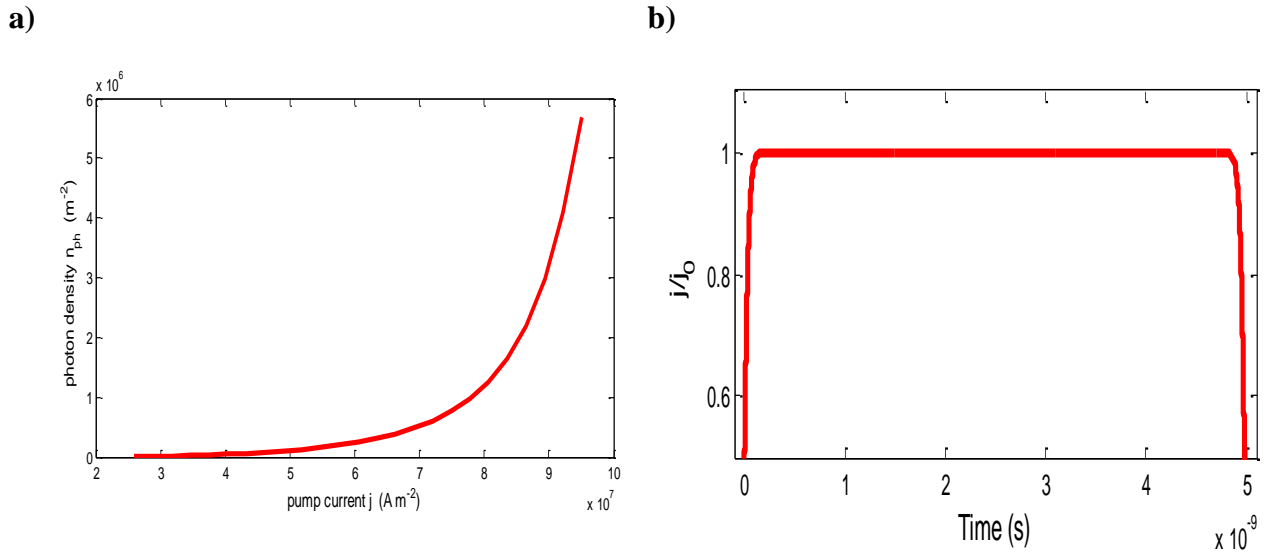
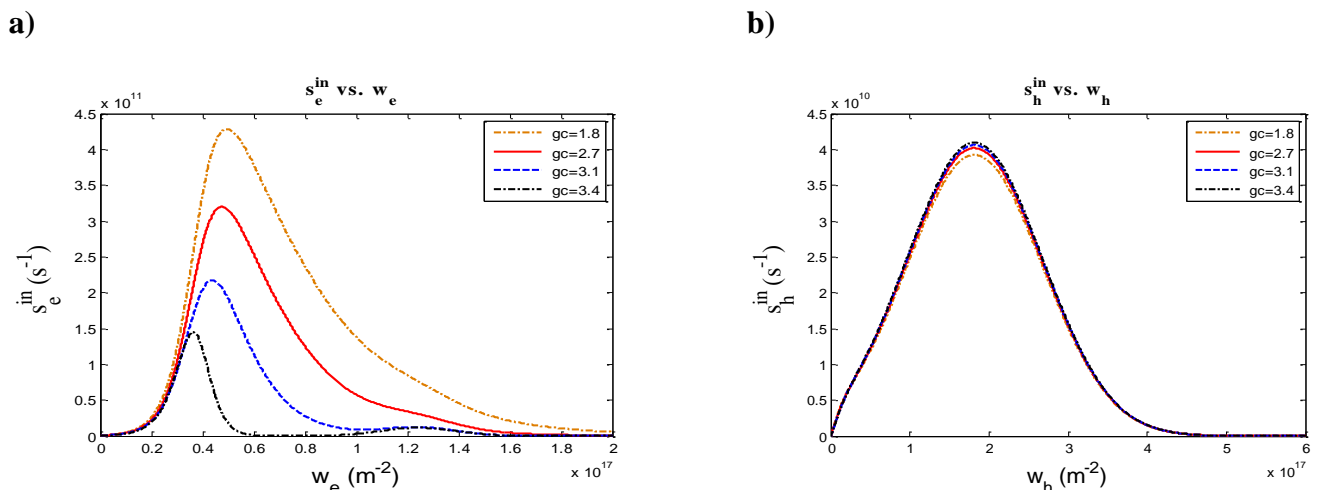


Fig.2. a) Simulated photon density n_{ph} vs injection current density j , b) Injection current pulse used in the simulations of turn-on characteristics.

The simulation of the rate equation system in MatLab enables a detailed theoretical study of the turn on characteristics and behavior of the QD laser until steady-state has been reached. In steady-state the laser emits photons at a constant rate which also means that the electron/hole transitions are unchanging in time. Fig. 2.a. Shows simulated photon density n_{ph} vs injection current density j , we can calculate The threshold current density j_{th} , which refers to the minimum current density necessary for lasing. By the extrapolated laser onset if spontaneous emission is neglected. Fig.2.b. represents the simulation a current pulse during turn-on and turn-off with a rise and fall time of 100 ps. The function of the current density is $j(t) = j_0 \exp\left[-\left(\frac{t-2.5 \cdot 10^{-9}}{2.49 \cdot 10^{-9}}\right)^{90}\right]$ where j_0 denotes the maximum current density.



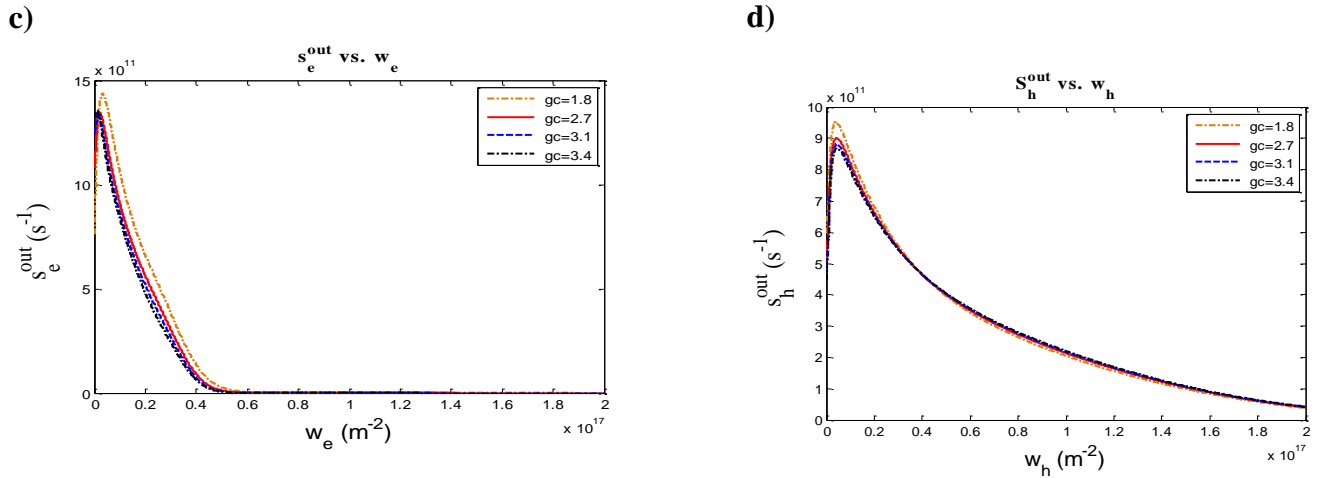


Fig.3. Coulomb scattering rates: a) S_e^{in} , b) S_h^{in} , c) S_e^{out} , d) S_h^{out} electrons and holes vs carrier density in the WL (W_e, W_h) calculated within the orthogonalized-plane-wave approach for different g_c ($g_c = \frac{W_e}{W_h}$).

Fig.3. shows the Coulomb scattering rates for electron and hole capture processes as a function of the respective WL electron and hole densities for different ratio g_c ($g_c = \frac{W_e}{W_h}$). The Coulomb scattering rates are larger for increasing WL carrier densities W_m ($m=e, h$) due to the increase of available scattering partners. The Pauli Exclusion Principle, however, stops the increase of the out-scattering for higher W_m resulting in a maximum of S_b^{out} .

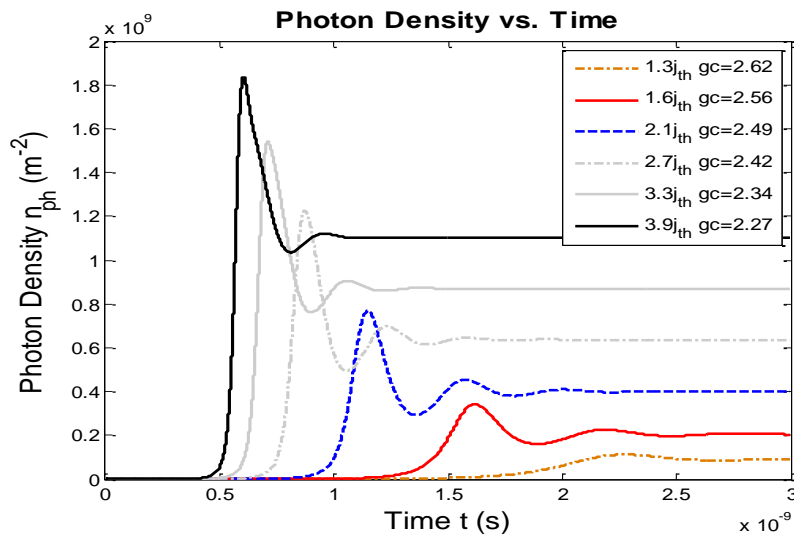


Fig.4. Photon density output from QD laser during turn-on with dynamic scattering rates for six different pump currents.

Fig.4. show the simulated turn-on photon emission curves for different pump currents with dynamic scattering rates, the curve shows that the higher the current, the greater the number of electrons and holes feeding the system in a short period of time, thus forcing the system to commence emissions at a faster time. By comparing all the graphs, we observe that before the stability is reached, there is a strong damped relaxation oscillation, and he increases his speed by increasing the current. This is exactly the case with output power changes which are rep-

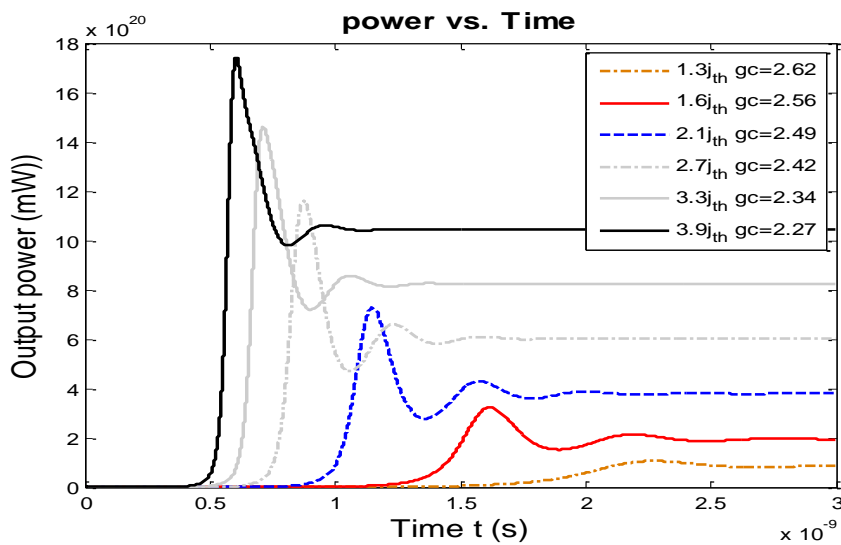


Fig.5. the temporal variation of output power for different injection current densities.

resented in Fig.5., which shows the effect of the intensity of the current on the power provided by this structure. Generally, by increasing the pump current, the photon density increases and hence the emission energy, this is due to the fact that radiative transition processes increase when more carriers are present in the system.

CONCLUSION

In this paper, the internal mechanism of the QD laser InAs/ InGaAs has been modeled and simulated, based on all five rate equations coupled to the carrier densities and photons, which exhibit the carrier dynamics in two levels energy, including GS and WL states. The simulation is carried out by using the 4th order of Runge-Kutta method in MATLAB software. To find out properties of quantum dot laser based InAs/InGaAs, we studied time variation of the photon densities, PI characteristic and the intensity modulation response. Our

results are in agreement with other work and then a confirmation of the validity of this numerical model to reproduce the electronic and optical properties of the quantum dot laser. Finally, we can say that the results obtained in this work show interesting properties for InAs / InGaAs based on quantum dot lasers.

REFERENCE

- [1] Rafailov, E. U., M. A. Cataluna, and E. A. Avrutin, *Ultrafast Lasers Based on Quantum Dot Structures: Physics and Devices*, Wiley, New York, (2011).
- [2] Sugawara, M., R. K. Willardson, and E. R. Weber, *Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots (Semiconductors and Semimetals)*, Academic Press, (1999).
- [3] Giannini, M., A. Sevega, and I. Montrosset, "Simulations of differential gain and linewidth enhancement factor of quantum dot semiconductor lasers," *Opt. Quantum Electron.*, Vol. 38, No. 4, 381-394, (2006).
- [4] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* Wiley, New York, (1999).
- [5] D. Bimberg, M. Kuntz, and M. Lämmlin, *Appl. Phys. A* 80,1179 (2005).
- [6] D. Bimberg, *Electron. Lett.* 44, 168 (2008).
- [7] M. Kuntz, Ph.D. thesis, Technische Universität Berlin, (2006).
- [8] E. Malić , M. J. P. Bormann, P. Hövel, M. Kuntz, D. Bimberg, A. Knorr, and E. Schöll, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 13, 1242 (2007).
- [9] J. Gomis-Bresco, S. Dommers, V. V. Temnov, U. Woggon, M. Lämmlin, D. Bimberg, E. Malić, M. Richter, E. Schöll, and A. Knorr, "Impact of Coulomb scattering on the ultrafast gain recovery in InGaAs quantum dots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 25, pp. 256803-1 256803-4, Dec. (2008).
- [10] K. Lüdge, M. J. P. Bormann, E. Malić, P. Hövel, M. Kuntz, D. Bimberg, A. Knorr, and E. Schöll, "Turn-on dynamics and modulation response in semiconductor quantum dot lasers," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 3, pp. 035316-1–035316-11, (2008).

Thème IV

Propriétés Optiques des Matériaux

EXPERIMENTAL STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF ZNO NANO COMPOSITES ELECTRODEPOSITED ON N POROUS SILICON SUBSTRATE

N. Selmane^{1,*}, A. Cheknane¹, Michel Aillerie^{2,3}

¹Université Amar Telidji de Laghouat, Laboratoire des Semi-conducteurs et des Matériaux
Fonctionnels, Bd des Martyrs. BP37G Laghouat (03000), Algérie

²Université de Lorraine, LMOPS, EA 4423, F-57070 Metz, France.

³Centrale Supélec, LMOPS, F-57070 Metz, France.

ABSTRACT

ZnO films deposited on silicon porous substrates (PS) were prepared by electro-deposition anodization on n type (100) silicon wafer. This ZnO/PS structure combines substrates having specific structural and optical properties (IR emission), with nano-composites of ZnO potentially interesting due to their functional properties (UV emission) to be integrated as constitutive elements of devices in various optoelectronic applications mainly in blue light emitters. With this combined structure, the blue shift in the PL peak is possible and easy to obtain (467nm). the structural properties characterized by X-ray diffraction (DRX) and scanning electronic microscopy (MEB).

Keywords: nano composites ZnO; electrochemical deposition; n porous silicon.

Author Correspondence, e-mail: naceur_af@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

ZnO is an important binary compound semiconductor of the II-VI group. It currently grows in the hexagonal wurtzite crystal structure. It has and large free excitation binding energy of 60 meV, at room temperature and a direct wide band gap ranging between 3 and 3.7 eV depending of the elaboration process. Zinc oxide has received considerable attention for a long time due to its many attracting applications such as piezoelectric [1], photovoltaic devices [2-3], gas sensors [4,5], optical catalysis[8], and solar cells [7-9]. Due to its large direct

band gap. This compound is also interesting for the production of blue and UV light emitters used in the optoelectronic devices, such as UV lasers [10], blue to UV light-emitting diodes [10-13] and UV sensors [10]. Several methods are used for preparing ZnO films, such as magnetron sputtering [14-15], pulsed laser deposition (PLD) [16], spray pyrolysis [17-20], sol-gel process [21-23] chemical bath deposition (CBD) [24-27] and chemical vapor deposition (CVD) [28,29],...etc. However, these methods are not well suited for large area coating, low temperature processing, and low cost. The electro-deposition technique has been proved to be one of the simplest and most effective way to prepare nicely crystallized ZnO at relatively low temperatures. This technique is widely used in order to growth and functionalize oxide materials with specific chemical and physical properties. The advantages offer by the electro-deposition technique for oxide films [30-34] are numerous as the easy preparation, rapid and simple, low cost, possibility of large-scale deposition, low temperature processing and direct control of film thickness, in comparison with other deposition techniques [14-23]. Generally, in literature [30, 33], the aqueous deposition was performed using either zinc chloride or zinc nitrate on a variety of seeded or seedless substrates. In this work, the nano composites of ZnO have been deposited on n type porous silicon (PS) substrates. This later has been intensively studied since the discovery of its efficient photoluminescence at room temperature in the visible light region with the possibility to adjust its emitting wavelength from red to blue by managing the erosion process. In the present work, the electro-deposition technique was successfully used for the preparation of ZnO on nano-porous silicon substrates with high porosity. Within this device topology, we expect to combine the particular properties of PS with the potential applications of ZnO. For this reason, structural, optical and electrical properties of the structure ZnO /PS were investigated using X-ray diffraction (DRX), Scanning Electro Microscopy (SEM) spectroscopy and FTIR

2. EXPERIMENTAL SET UP

2.1 Preparation of the porous silicon substrate

The silicon samples used in this study were cut into 5 x 5mm² squares, from single crystal silicon wafer. The porous silicon (PS) layers are formed on n type (100) c-wafers with resistivity of 1-10 Ω .cm and thickness of 500-550 μ m using the electrochemical anodization. For that, silicon wafers are initially prepared with a bath in Trichloro heated at 50 ⁰C for 10 min followed by bath in acetone. The cleaning was performed in a bath of ethanol followed

by a final rinsed with deionised water. After a drying phase, samples are placed in the N₂ nozzle, and the ohmic contacts are deposited by application of InGa on the non polished face of the substrates mounted on copper support.

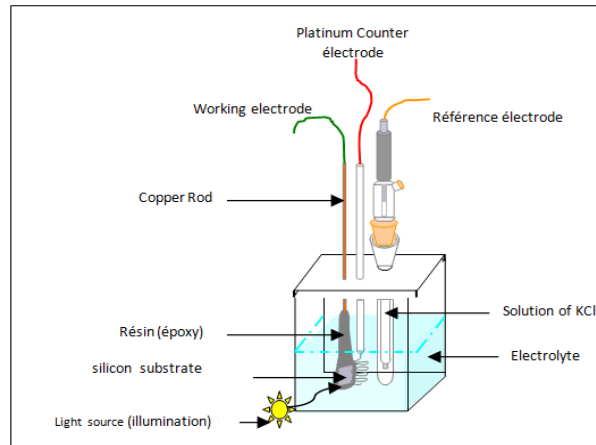


Fig.1. Descriptive schematic of anodization cell

The electrochemical anodization is carried out at room temperature with HF(50%) C₂H₅OH (99%) for 2 min at a constant current density of 100 mA/cm². Because the samples are n type, a back illumination from a 50W lamp mounted at a distance of 10 cm was used during etching process. “Fig.1” shows the anodization cell with three electrodes.i.e. The working electrode on the silicon substrate (cathode), a platinum wire as a counter electrode and a reference electrode.

2.2 Deposition of ZnO Layer

The ZnO layers were deposited on PS substrates using electrochemical anodization. This technique has been chosen because it gives a non blocking electrode for cathodic reactions in the silicon pores compared with others techniques as spray pyrolysis, vacuum evaporation. The electrolytic solutions were prepared using aqueous solution of 5mM ZnCl₂ with a PH about 6.To ensure a good conductivity of the solution allowing optimal conditions for the deposition of ZnO, the samples were introduced at 65⁰C during time between10 and15min 0.1 M KCl, controlled by a cyclic voltammetry driving the voltage of the potentiationstat.

The important aim of the cyclic voltammetry of our experiment approach is to give the optimal condition to achieve ZnO deposition on silicon substrate using this technique.

It is thus possible to know the potential that may be applied at the potentioestat to obtain good ZnO composites quality. ZnO nanocomposites were electrodeposited from an aqueous solution of $ZnCl_2$ and KCl, used as supporting electrolyte, and flowing air as precursors. The electrodeposition conditions were optimized in order to obtain uniform and stoichiometric thin films. The deposition was carried out by adjusting the bath temperature at $65^{\circ}C$, and the pH of electrolyte at 6.5 and the applied potentials from -0.3 to -1.6V /SCE.

“Fig.2” shows the voltamogram on copper substrate obtained from acidic solution (pH 6.5) containing 5mM $ZnCl_2$ and 0.1M KCl at temperature $65^{\circ}C$. Good quality films of ZnO were obtained at the cathodic potential of -1.3 V/SCE. This value corresponds to the good reduction of the Zn^{+2} ions. The reduction of Zn^{+2} ions leads to a metallic Zn that reacts chemically with ZnO. Therefore, it is observed that there is no current at $E = -1.3$ V/SCE corresponding to the reduction of Zn^{+2} into metallic Zn, while the value $E = -1.3$ V/SCE found for the potential is consistent with the literatures [27,34]. All samples reported in this work were prepared at potential -1.3V/SC. All electrochemical experiments were carried using a potentiostat/galvanometer.

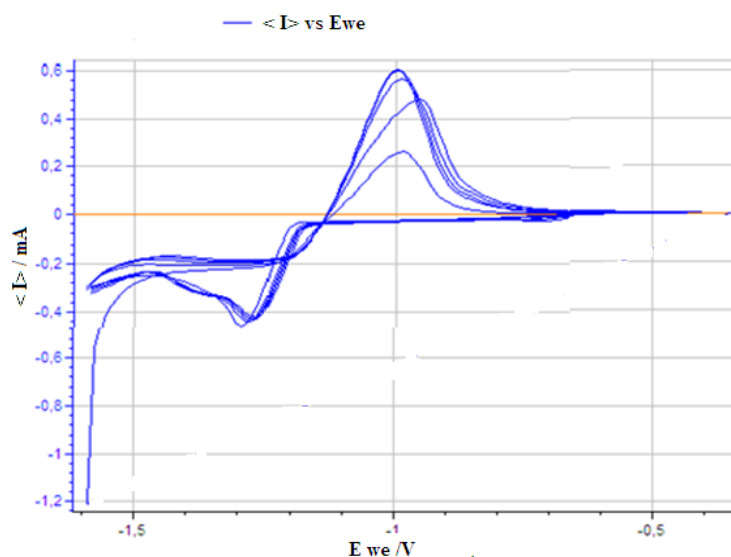


Fig.2. Cyclic voltamograms measured on ZnO/PS at 0.005 m $ZnCl_2$ + 0.1 kCl T= $65^{\circ}C$ scan rate=20mV/S

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structure and morphology of the zno samples

Fig.3 (a,b) shows SEM images of the PS samples at different magnifications. SEM micrographies of deposited ZnO layers on PS are presented in Fig. 4 (a,b). It is clear that crystalline ZnO is deposited along the outer walls of the pores of PS either partially by filling or completely covering them Fig. 4 (a). Few pores of PS were not covered completely by the ZnO particles. Fig (4-b) shows the particles of ZnO in the pores of PS. This technique of deposition is better than others physical techniques for many reasons The first reason is that these methods of deposition as the vacuum evaporation and sputtering show a blocking of the particles at the entered pores of PS. And the second reason is due to the difficulty to obtain the porous silicon n-type. Because, this type of silicon needs an illumination for increasing the probability of the ionised impurities. We assume the diameter of the pores between 10-40 nm, and the size of ZnO between 4 – 13 nm.

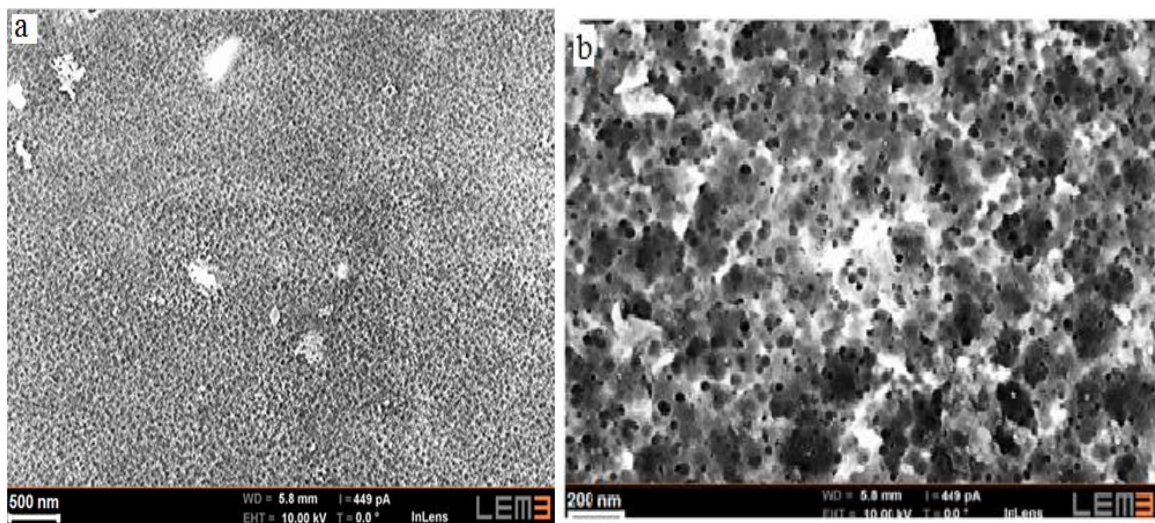


Fig.3. SEM images of n porous silicon layer for different dimensions (a,b)

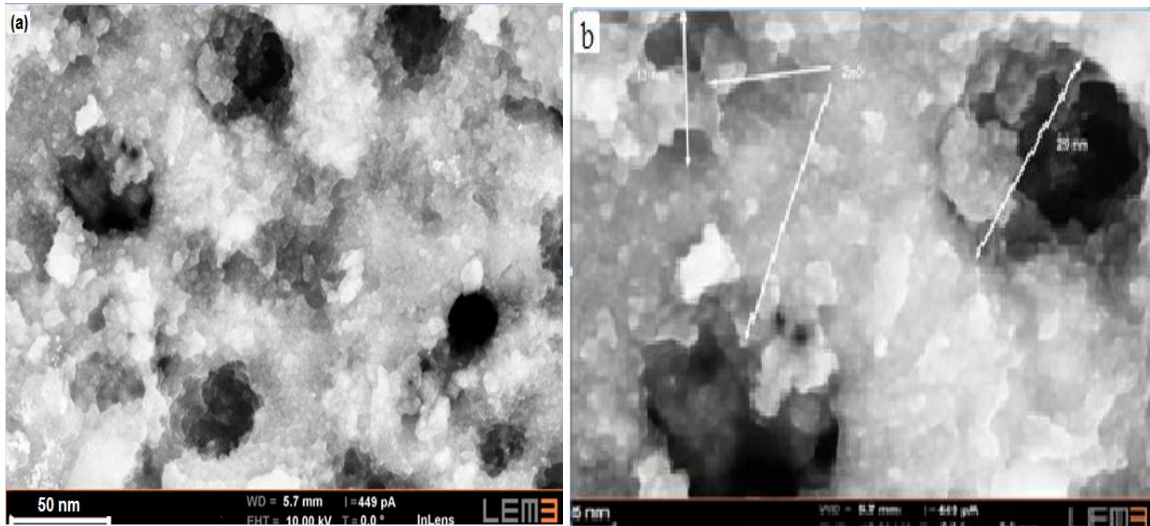


Fig.4. SEM images of ZnO deposited on PS from 0.005M ZnCl₂ +0.1M KCl at 65⁰ C for E=-1.3 V/SCE (a,b)

The DRX of ZnO films prepared on PS substrate is displayed in Fig.5. The most intensive peak diffraction observed at 63°, can be indexed to n-Si (1 0 0) diffraction. The strong peak intensity of the nano-composites ZnO is located at 34.22°. Also, others peaks displayed for the ZnO peaks having intensity weaker than the first, located at 31.21, 38.17° and 45.32° corresponding to the (100),(101) and (102) planes of ZnO, respectively. The XRD analysis indicates that the nanocomposites of ZnO presents a preferential orientation along the n-Si (1 0 0) substrate. It is similar with a strong (0 0 2) peak which located at 34.12° and a number of weaker peaks with (1 0 0), (1 0 2), (1 0 1), which indicates that the nanoparticles on Si wafer are of perfect c-axis orientation.

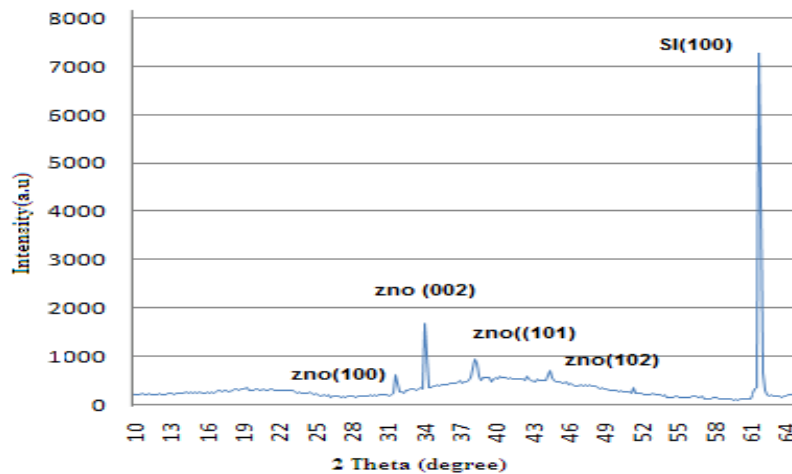


Fig.5. X-ray diffraction patterns of ZnO films prepares on PS substrates at a potential $E=-1.3$ for 10min

3.3 OPTICAL PROPERTIES

Fig.6 shows the IR spectrum of the silicon after anodization (silicon porous). The porous silicon is evidenced by different vibrations modes. The stretching vibrations bonds of the Si-H; SiH₂; SiH₃; at 2083, 2118, 2140cm⁻¹, respectively. The peaks at 2150-2400 cm⁻¹ can be attributed to the composite O_xSiH_y compounds (O₂SiH at 2305 cm⁻¹, O₃SiH at 2366cm⁻¹), these vibrations result firstly by the oxidation of Si-H bonds in the solution, secondly, the contact with the atmosphere, Others peaks were appeared at the region 900-1150 cm⁻¹, attributed of the stretching vibrations of Si-O-Si and Si-O_x[27], which confirming the formation an oxide on the surface.

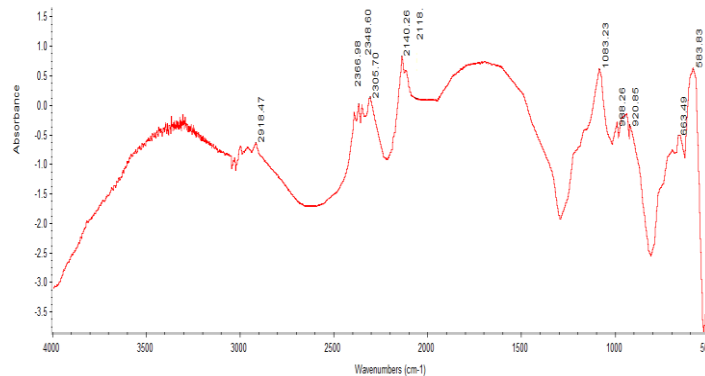


Fig.6. FTIR spectra of porous silicon layer.

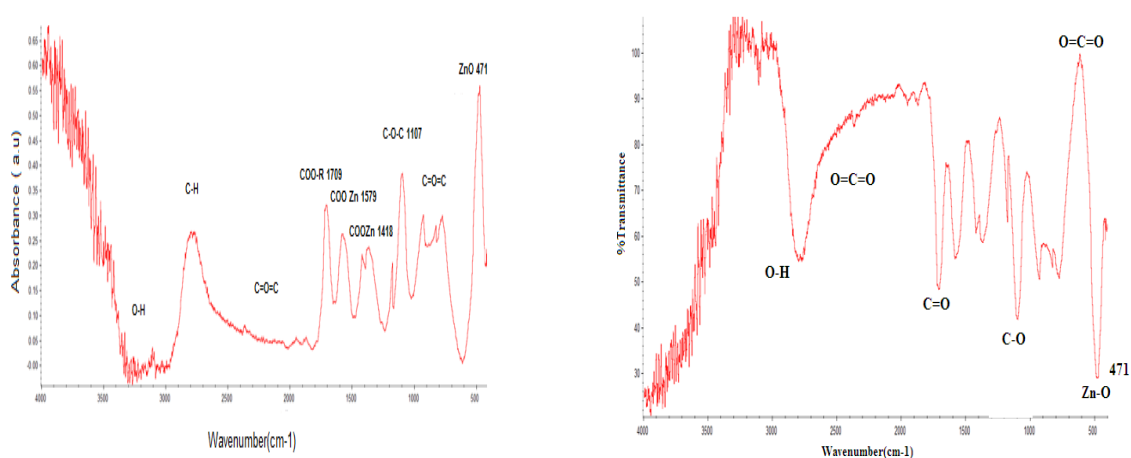


Fig.7. FTIR spectra of ZnO nano deposited on PS : (a) absorbance, (b) transmittance composites

Fig. 8 shows PL spectra of ZnO/PS nanocomposites measured by Cary 500 (Varian).

ZnO/PS nanocomposites exhibits large band luminescence across most visible spectrum (400-700 nm), this refers to the good quality (002) axis orientation of ZnO (Fig. 5) and the high quality of PS substrate in which we combined the PS optical properties (IR emission) with the ZnO which has a large gap in UV emission (3.37eV), the UV emission due to the direct recombination of the photo generated charge carriers [29, 31],

In PL spectra of ZnO/PS, we can observe an intense PL peak located at (374 nm) caused by wide emission of ZnO (3.37 eV), and the peak located at 623 nm from PS revealing the high porosity of PS.

Red shift in PL peak of ZnO from the original PL emission 367.5nm [32] toward the longer wavelength of 374 nm was attributed to Zn vacancies in ZnO energy band, the peak located at 462 nm correspond to the bleu emission caused by the combine by the high quality of the porosity of PS and ZnO optical properties and its UV emission [31].

According to the previous studies the photoluminescence of PS is commonly attributed to the oxidation of PS surface and the quantum confinement of electrons in nanosized particles of C-Si presents in PS. This can be observed clearly in Fig.7 revealing to the different stretching mode of PS, we know that the surface of PS influenced easy by ambience and the PL properties are very sensibly by the surface structure, the entire PS surface is recovered by hydrogen, such as SiH_x species Fig.7 which unstable and easy to break. The Si-O and Si-H bonds break and form some defects, which may decrease the Photoluminescence intensity. Fig .4.b shows that a few pores of PS didn't covered completely by the ZnO particles, this refers to many deposition parameters of the electro deposition technique as: the deposition time, type and nature of PS substrate (orientation and resistivity), concentration of ZnCl₂, bath temperature ...etc. and the high porosity of PS layer, the blue shift in the PL peak is possible and easy to obtain [30, 33, 34]. The low dimension of the PS structure may be increase the probability of the recombination of electrons and holes leading to the increasing of photoluminescence of ZnO/PS films leading to used in much optoelectronics devices as the blue and red emitters.

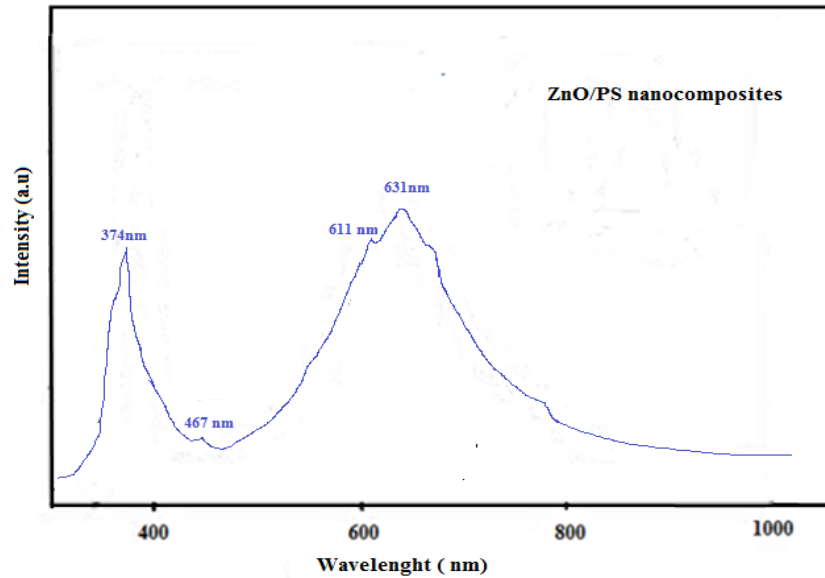


Fig.8. Spectroscopy spectra of ZnO/PS layers

4. CONCLUSION

To combine the optical properties of porous silicon with those of zinc oxide which has wide applications for example UV and blue emitters. ZnO nanocomposites were successfully deposited on PS substrates. These nanostructures were prepared by electrodeposition technique using $ZnCl_2$ and the KCl under optimized conditions. This technique has some advantages compared to the physical deposition techniques. By this combine the photoluminescence (PL) of ZnO/PS increased and covered the most of the visible spectra. MEB images shows clearly that the ZnO particles entered in the pores of porous silicon despite the fact that few pores of PS were not covered completely by the ZnO particles. In other words, with the high porosity and the low dimension of the PS layer structure may be increase the photoluminescence (PL), the blue shift in the PL peak is possible and easy to obtain. The electrical properties had been investigated, and the FTIR and RDX measurements had been interpreted.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to the Amar Telidji university, for providing financial support through the laboratory of semiconductors and functional materials. Also, they would like to thank the

Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique. CRTSE, ALGÉRIE for allowing to realize the experimental setup.

6. REFERENCES

- [1] Zhao M.H , Z.L. Mao S.X, Nano 87–590,4 (2004).
- [2] Stolt L , Hedström, J Kessler J, et al. J. Appl. Phys. Lett. 62 597,3 (1993).
- [3] Keis K, Magnusson E , Lindström H , Lindquist SE, Hagfeldt A., Sol. Energ. Mat. Sol. Cells . 73:51–58 ,1 (2002)
- [4] Stolt L, Hedstrom J, Kessler J, Ruckh V, Velthaus K.U, Shok H.W, Appl. Phys.Lett. 62 (1993) 597.
- [5] Changhui Ye, Xiaosheng Fang, Guanghai Li and Lide Zhang, , Appl. Phys. Lett. 85 (15) 3035–3037 (2004).
- [6] JianFeng Yan, Hong Wei Liang, You Ming Lu, et al. Study on growth and optical properties of ZnO thin films on Si (1 11) substrate by plasma assisted molecular beamepitaxy (P-MBE). J. Infrared Millim.Waves 23 (2) (2004) 103–106.
- [7] Jacobs H. Mokawa W, Kohl D, Heiland G., Surf. Sci.160 (1985) 217.
- [8] Yano S, Schroeder R, Sakai H et al, High-electric-field photocurrent in thinfilm ZnS formed by pulsed-laser deposition, Appl. Phys. Lett. 82 (13) (2003)2026–2028.
- [9] Xiu-hua Fu, Yu-lin Sun, Cai-mei He, et al., Multi-band visible and IR optical film onZnS substrate, Infrared Laser Eng. 38 (5) (2009) 803–806 (in Chinese).
- [10] Guo Gang Qin, Mechanisms for photoluminescence from nanoscale silicon/silicon oxide systems, J. Infrared Millim.Waves 24 (3) (2005) 165–173
- [11] Girard R.T, Tjernberg O, Chiaia G, Söderholm S, Karlsson U.O. Wigren, . Nylen CH, Lindau I. Surf. Sci. 373 (1997) 409.
- [12] Paraguay FD, Estrada WL, Acasta DRN, Andrade A, Miki-Yoshida.M. Thin Solid Films 1999;350:192.
- [13] Nunes P, Fortunato E, Martins R, Thin Solid Films 383 (2001) 277.
- [14] Sun X.W, Xaio R.F, Kwok H.S, Epitaxial growth of GaN thin film on sapphire with a thin ZnO buffer layer by liquid target pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics 84 (1998) 5776.
- [15] Nunes P, Fortunato E, Martins R, Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films, International Journal of Inorganic Materials 3(2001) 1125.

- [16] Bedia F.Z, Bedia A, Aillerie M, Maloufi N et al. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique. *Optical Materials*, 36(2014) 1123-1130
- [17] Natsume Y, Sakata H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 372 (2000) 30.
- [18] Tang W, Cameron D.C. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, 238 (1994) 83.
- [19] Zhang Q, Dandeneau C.S, Zhou X, Cao G., *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087.
- [20] Kakiuchi K, Saito M, Fujihara S. *Thin Solid Films* 2008;516:2026–30.
- [21] Kashiwaba Y, Katahira F, Haga K, Sekiguchi T, Watanabe H, Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *Journal of Crystal Growth* 221 (2000) 431.
- [22] Sallet V, Thaindoume C, Rommeluere J.F, Kusson A, Riviere A, Riviere J.P. Gorochov O, Triboulet R, Munoz-Sanjose V, Some aspects of the MOCVD growth Of ZnO on sapphire using tert-butanol, *Materials Letters* 53 (2002) 126.
- [23] Ait Ahmed N, Eyraud M, Hammache H, Vaccandio F, Gabouze N. et al . *Electrochimica Acta* 94 (2013) 238-244.
- [24] Mane RS, Nguyen H-M, Ganesh T, Kim N, Ambade SB, Han S-H. *Electrochem Commun* 2009;11:752–5.
- [25] Li G, Dawa C, Bu Q, Lu X, Ke Z, Hong H, et al. *J PhysChem C* 2007;111:1919–23.
- [26] Yoshida T, Zhang J, Komatsu D, Sawatani S, Minoura H, Pauporté T, et al. *Adv Funct Mater* 2009, 19,17–43.
- [27] Zhao Y. et al. . *Current Applied Physics* 10 (2010) 930–933.
- [28] Kyeong-Won Park, Jong Hwa Jung, *J. Power Sources* 379– 385. 199 (2012)
- [29] Y. He, B. Yang, G. Cheng, *Catal. Today* 595.98 (2004).
- [30] Khaldun A, Salman, Khalid Omar, Hassan Z; *Sol. energy* 541-547.86(2012).
- [31] Prabakaran ,R peres,M, Monteiro T, Fortunato E, Martin R, Ferreira,I . *U.Non – Cryst.Solids* 354,2181-2185(2008).
- [32] Steinner T , Artech House . Inc, Norwood (2004).
- [33] Liu ,Y.L Liu.Y.C,yang .HW.BMa.JG, 2003, *J.Phys.D Appl.Phys.*36,2705-2708.
- [34] Uma A; karunagara ,B , Suh B, Hahn E.K. *Nanotechnology* 17,4072-4077. (2006)

ETUDE DE L'EFFET DE L'IRRADIATION UV SUR LES PROPRIETES OPTIQUE ET MORPHOLOGIQUE DU POLYPROPYLENE.

S. MOUACI^{1*}, M. SAIDI¹ et N. SAIDI-AMROUN¹

¹Equipe Matériaux Diélectriques, Laboratoire Physique des Matériaux,
Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie (USTHB).
BP 32 El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.

*s.mouci@gmail.com / smouaci@usthb.dz

ABSTRACT

The modification of the physico-chemical properties of polymeric materials under various ionizing radiations is an important area of research for both material surface treatment techniques and material endurance. Our study focuses on the effect of UV radiation on the structural properties of polypropylene. The 25 μm thick films were exposed to UV-A and UV-C, under air, for different times ranging from 6 to 20 hours. The surface state of the irradiated samples was observed by the polarization optical microscope (POM). The obtained images reveal that the surface is modified after irradiation, showing cracks of different sizes. The optical properties of virgin and irradiated films were investigated by UV-visible spectroscopy. A decrease in the optical gap has been observed, revealing the creation of point defects.

Keywords: Polypropylène; UV; gap optique; MOP, Surface.

Author Correspondence, e-mail: s.mouaci@mail.com

1. INTRODUCTION

Le polypropylène (PP) est l'un des matériaux thermoplastiques les plus utilisés dans le monde, dans de nombreuses applications, pour son faible coût et ses propriétés intéressantes. Cependant, le PP a un très faible taux de dégradation dans l'environnement. Une photo-dégradation significative du polypropylène peut être provoquée par une irradiation UV dans la

plage de longueur d'onde 310-350 nm [1]. La dégradation des polymères est une réaction chimique irréversible qui conduit au clivage des liaisons chimiques, à la décomposition de la matrice du polymère, la réduction de la masse moléculaire, ou encore, la modification des groupes fonctionnels du polymère. Cette dégradation résulte souvent du fait que les rayons ultraviolets interagissent avec les carbones tertiaires pour former des radicaux libres qui réagissent ensuite avec l'oxygène dans l'atmosphère pour former des groupes carbonyles dans la chaîne principale du polymère. Une exposition prolongée aux rayonnements UV conduit à la fragilisation du polymère et à l'altération de la surface. Des fissures de surface sont formées en raison de la compression des couches de surface. Les raisons de tous ces altérations sont des changements morphologiques qui activent la dégradation accélérée sur les endroits où les fissures apparaissent [2]. L'un des procédés les plus courants de la protection des matériaux polymères du rayonnement UV est l'utilisation de différentes charges d'absorbants [3].

Notre travail s'inscrit dans la continuité des travaux déjà effectués par notre équipe sur l'effet de l'irradiation sur l'état de surface des matériaux polymères [4]. L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés optiques et morphologique du polypropylène isotactique soumis à une irradiation UV-A et UV-C ainsi que la corrélation entre ces deux propriétés.

1.1. Matériau et Irradiation UV

Le matériau polymère utilisé pour cette étude est le polypropylène isotactique (iPP), qui se présente sous forme de films minces de 25 μm d'épaisseur. L'irradiation par UV a été effectuée par une lampe à Mercure, de longueur d'onde (spectre discontinu) 365 nm et d'intensité 1350 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Elle a été faite sous air et à température ambiante; pour différents temps d'expositions (6 h 40 min, 9 h 40 min, 12 h 50 min et 15 h 50 min) pour l'UV-A. le temps d'exposition de l'UV -C est égale à 20 h.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Analyse des spectres de la spectroscopie UV-VIS

L'estimation des propriétés optiques de l'iPP est nécessaire après l'irradiation UV. Le PP possède une bande interdite élevée allant de 4,6 à 5,8 eV [5]. Les mesures de la spectroscopie

UV-VIS (Ultraviolet-Visible) ont été effectuées à température ambiante. En utilisant les data de la transmission, l'énergie de la bande optique, de l'iPP a été obtenue à partir de l'expression de Tauc [6] donnée ci-dessous :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

où A est une constante et hv l'énergie du photon incident.

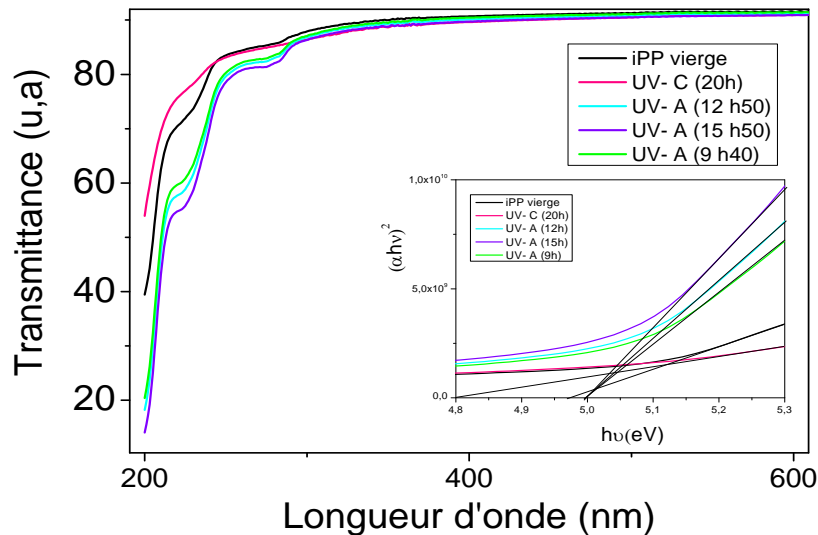


Fig.1. Les spectres UV-VIS d'iPP irradié aux rayonnements UV

L'écart de la bande optique est calculé à partir de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) (représenté à la Fig.1). On remarque, une légère diminution du gap optique E_g (de 4.9 eV à 4.7 eV). Cette diminution peut être attribuée à la création de défauts ponctuels lors de l'irradiation UV. La présence de ces défauts pourrait conduire à la formation d'états de faible énergie et à diminuer l'écart entre les bandes de conduction et de valence dans le polymère irradié.

2.2. Analyse des micrographies du microscope optique à polarisation (MOP)

La morphologie des films irradiés à été observée à l'aide d'un microscope optique à polarisation (MOP). Les photographies prises en présence (échantillon vierge et irradié UV-A 9h40) et en absence (échantillon irradié UV-A 15h50m et irradié UV-C 20 h) de la lumière polarisée sont représentées à la Fig.2.

Pour les échantillons vierge et traité aux UV-A pendant un temps $t = 9$ h 40m, la surface des films est relativement lisse. En revanche, pour les échantillons traités aux UV-A (15 h 50m) et UV-C (20 h), la morphologie de la surface a changé et on voit apparaître de petites

irrégularités de différentes formes. Les fissures à la surface des films iPP irradiés sont distinctes, tandis que le nombre et la taille des fissures de surface dans le film vierge sont pratiquement absents. Des résultats similaires ont été observés par Senatova et al [3] sur le polypropylène isotactique traité aux UV.

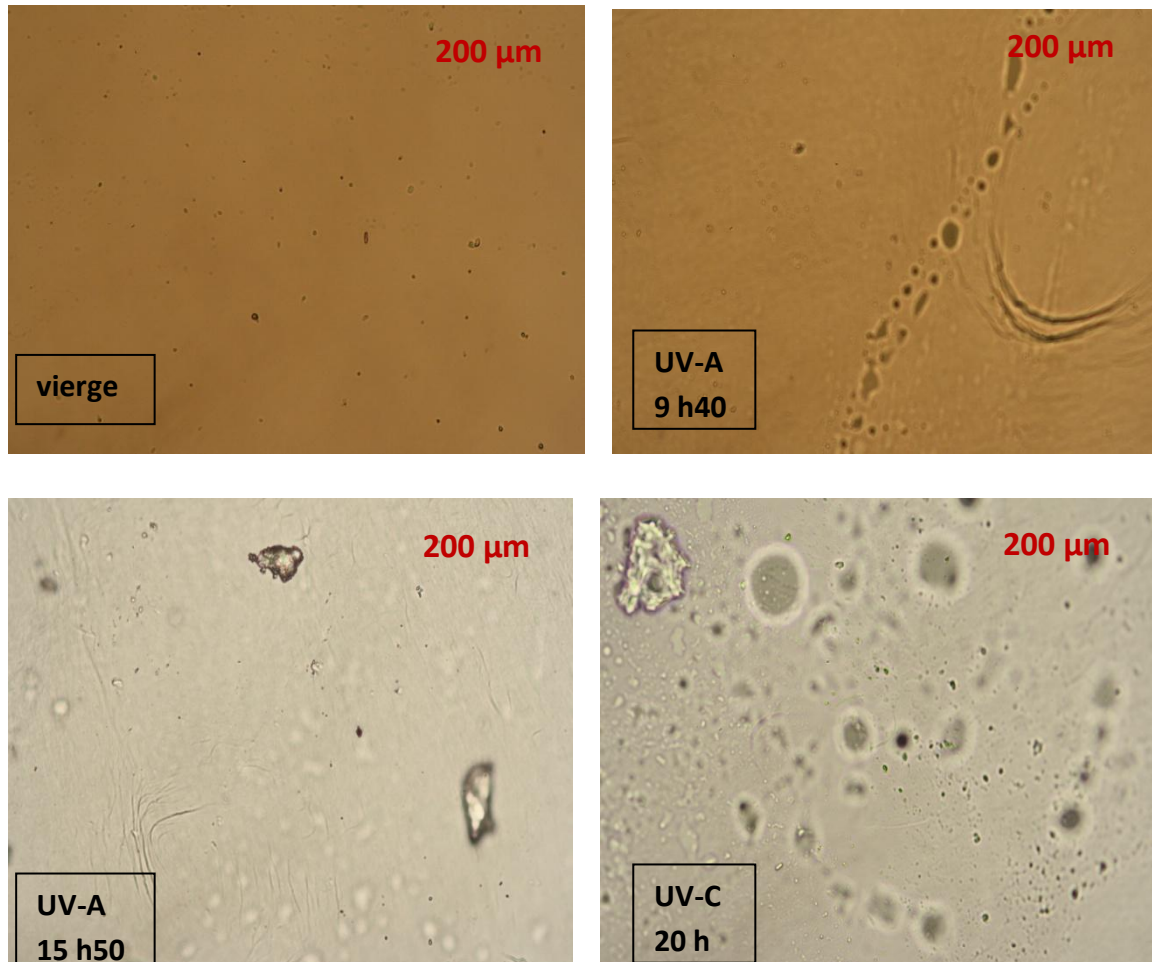


Fig.2. Les images MOP d'iPP irradié aux UV

2.3. Analyse des spectres FTIR

Les spectres obtenus par l'analyse spectrale FTIR de l'échantillon iPP suite à l'exposition aux rayonnements UV, à la température ambiante, pour différents temps d'expositions ($t_1 = 6 \text{ h } 40 \text{ mn}$, $t_2 = 9 \text{ h } 40 \text{ mn}$, $t_3 = 12 \text{ h } 50 \text{ m}$ et $t_4 = 15 \text{ h } 50 \text{ mn}$) sont représentés aux Fig.3.a et Fig.3.b pour les régions comprises entre ($500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) et ($2500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) respectivement.

On remarque, qu'un pic de carbonyle apparaît dans la région 1730 cm^{-1} . Ceci est le résultat de la formation des groupes contenant du $\text{C} = \text{O}$ (tels que des groupes carboxyle, cétone ou

aldéhyde) à partir des réactions en chaîne d'oxydation qui se produisent dans les chaînes du polymère.

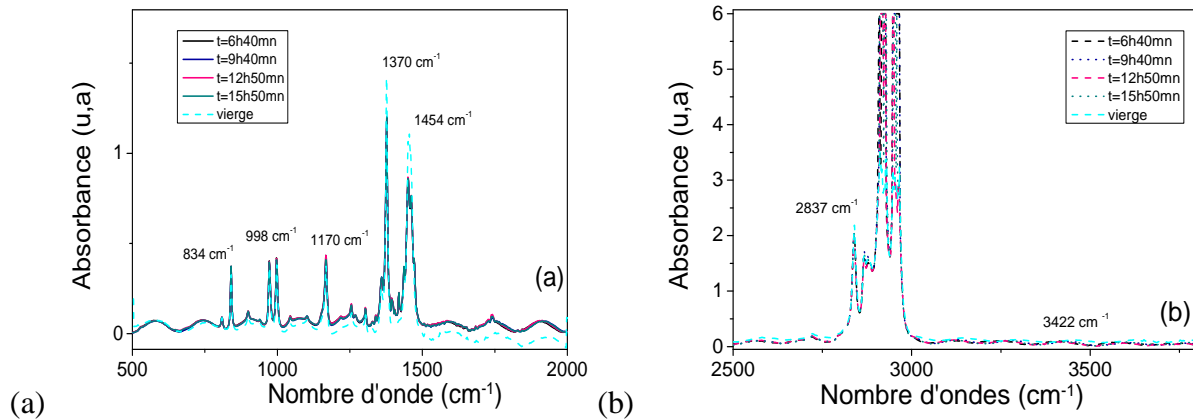


Fig.3. Les spectres FTIR d'iPP irradié aux UV

La dégradation est principalement observée dans cette région du spectre d'iPP. Le degré de photo-oxydation du polypropylène diminue sur la profondeur de l'échantillon en raison de la pénétration limitée du rayonnement UV et de la diffusion de l'oxygène [7]. Ainsi, les dommages causés par l'irradiation UV entraînent une fragilisation de la couche superficielle, où des microfissures se forment.

3. CONCLUSION

Nous avons abordé au cours de cette étude, l'effet des rayonnements UV sur les propriétés optique et structurale du polypropylène isotactique par le biais de plusieurs techniques d'analyses à savoir le microscope optique à polarisation (MOP) et la spectroscopie UV-VIS. Nous avons montré que la surface des films irradié a changé après exposition aux rayonnements UV. Aussi, nous avons constaté une légère diminution du gap optique, révélant la création de défauts ponctuels.

4. REFERENCES

- [1] Allen N.S, Edge M, M. Elsevier Science Publishers, Essex. (1994).
- [2] McKellr J.F and Allen N.S, 'Photochemistry of Man-made polymers', Applied Science Publishers, London, UK, (1979) 33-34.

- [3] Senatova S.I, Senatov F.S, Kuznetsov D.V, Stepashkin A.A and Issi J.P, 'Effect of UV-radiation on structure and properties of PP nanocomposites', J. Alloy. Compd., 10.1016/j.jallcom.2016.11.170 (2017)
- [4] Mouaci S, Saidi M and Saidi-Amroun N, 'Oxidative degradation and morphological properties of Gamma-irradiated isotactic polypropylene films', Micro & Nano Letters, 10.1049/mnl.2016.0812 (2017)
- [5] Mathakari N. L, Kanjilal D, Bhoraskar V. N, and Dhole S. D, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 266, (2008) 1793.
- [6] Tauc J, Grigorovic R and Vancu A, Phys. Status Solidi, 15, (1966) 627
- [7] Zhao H, Li R.K.Y, Polymer. 47 (2006) 3207-3217

OPTICAL AND PHOTO-ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURES DEPOSITED ON FTO SUBSTRATE

I.Y. Bouderbala^{1,2,*}, A. Herbadji² and L. Mentar³

¹Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat Abbas
Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria.

²Laboratoire des Systèmes Photoniques et Optiques Non Linéaires, Institut d'Optique et
Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

ABSTRACT

In this study, electrodeposition was used to deposit Cu₂O doped Cl thin films on FTO substrates. The effect of Cl⁻ ions on optical properties was studied. Photoresponse of the films shows that the conduction type change from p-type to n-type behavior of Cu₂O in photo-electrochemical cells. The X ray diffraction (XRD) shows that our samples were pure Cu₂O. The optical characterization of Cu₂O was studied by analyzing the nanostructure transmission spectrum. The thickness and the refractive index of Cu₂O nanostructures were determined using the envelop method, the optical gap (E_g) and the Urbach energy (E_u) were also calculated. It was found that the thickness and refractive index increases with increasing in copper chloride concentration.

Keywords: electrodeposition; Cu₂O; thin films; photo-electrochemical.

Author Correspondence, e-mail: Bouderbala.iy@hotmail.com

1. INTRODUCTION

Cu₂O, with a direct band gap of 2.0 eV, non-toxicity, and abundance of source materials, is known as a suitable material for photovoltaic energy conversion [1]–[3]. Cu₂O films can be prepared from solution including electrochemical deposition [4]–[6], Sol-Gel [7], metal-

organic chemical vapor deposition (MOCVD) [8], thermal oxidation [9], RF Sputtering [10], pulsed laser deposition [11] promising for fabrication of Cu_2O solar cells. Although the theoretical efficiency of Cu_2O solar cells is about 19%, the best-reported efficiency is only between 1% and -2%. Among these methods, the electrochemical method has attracted increasing interest due to its characteristics of low cost and large scale production, low temperature deposition, and facility to control morphologies, compositions and other element doping for the deposited materials [12]–[16]. The low efficiency was attributed to the natural p-type conduction in Cu_2O , [17] which prevented a p-n homo-junction in Cu_2O .

Doping is a common practice to control the conduction type and morphology of a semiconductor, which is expected to significantly improve the efficiency of Cu_2O solar cells. Use of electrodeposition to fabricate Cu_2O thin films is a well established preparation method. It has been reported that chlorine doping is an effective process to change the morphology and reduce the resistivity of Cu_2O thin films. In order to reduce the resistivity, chlorine doping has been used for Cu_2O thin films grown on ITO substrates [18], reduced graphene oxide (rGO) electrodes [19], Au/Si substrates [20] and Cu substrate [21] previously.

Substitutional doping in Cu_2O n-type can go into Cu site or O sites. Based on the valence of Cu, +1, and O, -2, in cuprous oxide, potential dopants n-type include group VII elements for oxygen sites and group II elements for copper sites. Our work focuses on halogens as n-type dopants in Cu_2O like chlorine. Out of all the halogens, F is best size-matched to O, but CuF is soluble in water [22]. In this article, by using the electrochemical method, we deposit high-quality n-type doped Cu_2O by introducing substitutional n-type dopant Cl on FTO. It was observed that due to doping, the optical and structural properties of the films change while maximizing the photoresponse.

2. EXPERIMENTAL

The electrodeposition of Cu_2O thin films was carried out in electrochemical cell with three-electrode, A sheet of platinum (Pt) and Hg/HgCl saturated calomel electrode (SCE) were used as a counter and reference electrode respectively, and a fluorin tin oxide (FTO) conductive glass as a working electrode with a resistivity of 6-8 Ω/cm^2 connected to a Potentiostat/Galvanostat PGZ301. Prior to the deposition, the substrates were cleaned ultrasonically three solvent for 10 minutes: acetone (CH_3COCH_3), Methanol (CH_3OH) and distilled water, in order to facilitate the nucleation of Cu_2O and remove surface contamination

[23]. The deposition solution contained 0.05 M copper sulfate (CuSO_4) and 0.075 M citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) which play a role of complexing agent to prevent copper precipitation when NaOH was added to adjust the pH to 7.5 of the deposition bath. Copper chloride (CuCl_2) were used as the Cl precursor with different mole concentrations to control the doping level in Cu_2O . The deposition time was 15 minutes by applying -300 mV potential deposition.

The thickness and refractive index of the Cu_2O thin films were calculated using the envelop method from transmission spectra which was carried out using an ultraviolet–visible light–near-infrared (UV–Vis–NIR) spectrophotometer (Shimadzu UV-2401 PC) in the region of 300 – 1500 nm. The structural characterization of the films was made by x-ray diffraction (XRD) using the $\text{K}\alpha\text{Cu}$ radiation ($k = 1.5406 \text{ \AA}$) in the range of 30° – 50° of 2θ . Photocurrent characterization was carried out in a three-electrode photoelectrochemical cell with a broad-spectrum 500 W white lamp shining onto the working electrode ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}/\text{Glass}$) in solution containing 0.5 M of sodium sulfate (Na_2SO_4), with the light chopped on and off manually. Photoluminescence measurements were performed using a frequency-tripled neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd-YAG) laser with a 355 nm excitation with pulse frequency of 20 kHz and power of 100 mW.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical deposition of Cu_2O is achieved by applying a constant potential between a FTO coated glass substrate (working electrode) and a Pt foil (counter electrode), but the quoted potential in this paper is referred to the SCE reference electrode. Before deposition, cyclic voltammetry is performed in a deposition solution containing 0.05 M copper sulfate (CuSO_4) and 0.075 M citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) with different CuCl_2 concentrations at 60°C . As shown in figure 1, cyclic voltammetry reveals two reduction reactions for Cu^{2+} ions; one leads to Cu^+ ions and the other to metallic Cu it can be seen the presence of two cathodic peaks of reduction of Cu^{2+} to Cu^+ and that of Cu^{2+} to Cu respectively:



It is suggested that Cl^- ions added to the solution change the reduction potential of Cu^{2+} to Cu^+ ions. In this study, we choose -300 mV as the deposition potential applied to the working electrode. The produced Cu^+ ions react with OH^- ions in the solution to form Cu_2O

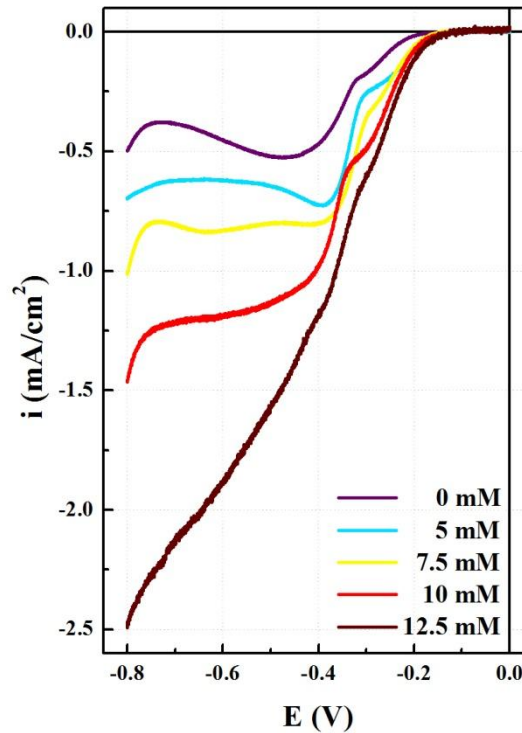


Fig.1. Cyclic voltamograms of a deposition solution containing 0.05 M CuSO₄, 0.075 M citric acid, and different CuCl₂ concentration. The solution temperature is 60°C, and the solution pH is 7.5.

Figure 2 shows XRD Bragg-Brentano diffractograms to investigate the microstructural evolution of the undoped and doped Cu₂O films obtained directly on FTO substrates after 15 min via electrochemical method at -300 mV. In the patterns obtained, it is possible to identify the peaks related to Cu₂O phase and the FTO substrate. XRD confirms that the films are pure Cu₂O and only peaks corresponding to the Cu₂O thin layers (JCPDS 00-005-0667). The films present major contributions from both (111) and (200) orientations and no additional peaks corresponding to other phases or impurities were visible. For all Cu₂O undoped and doped Cl nanostructures, growth occurs preferentially in the (111) direction. That mean that the nanostructures of Cu₂O grown in perpendicular direction of the face (111). The peaks marked with an asterisk (*) are attributed to FTO glass substrates.

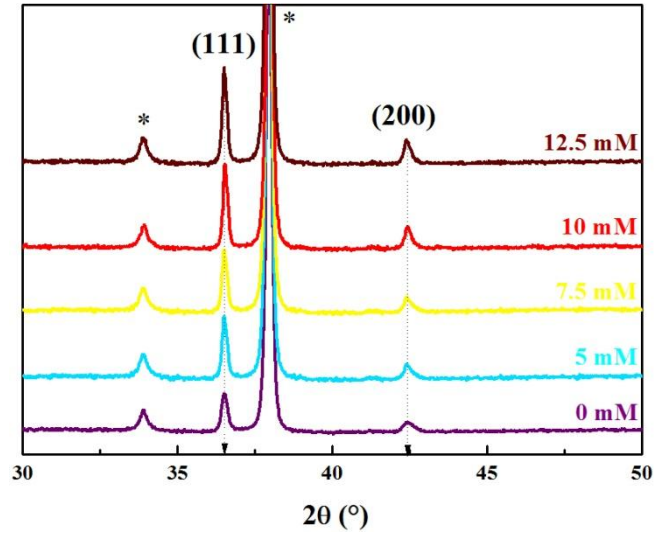


Fig.2. XRD measurements of Cu_2O thin films deposited with different different CuCl_2 concentration.

The intensity of this peak increase with increasing in deposition potential and the full width at half maximum (FWHM) decrease indicating a good crystallization through a large crystallites size which can be calculated using the Scherrer equation [24]:

$$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

D is the crystallite size (nm), λ is the wavelength of the X-ray beam ($\lambda = 1.5406$), β is the full width at half maximum expressed in radian (FWHM) and θ is the diffraction angle. The crystallites size of Cu_2O thin films from (111) diffraction peak are 72.9, 84.2, 85.1, 87.5 and 88.7 nm, respectively. Using these values, the dislocation density δ defined as the length of dislocation lines per unit surface of the crystal which can be calculated through the following relation [25]:

$$\delta = n / (D)^2 \quad (5)$$

Where n is a factor, when equal unity giving minimum dislocation density and D is the crystallite size. The dislocation density values of Cu_2O undoped and doped are 188.2, 141.1, 138.1, 130.6 and 127.1 line/ μm^2 respectively. Which indicate that film deposited with -300 mV has a good crystallinity compared to others because this film has the less dislocation density value. The obtained values of dislocation density are comparable with values reported in literature. [26]

Photocurrent characterization is a very simple method that can be used to identify the conduction type of semiconductor electrode. Photocurrent characterization is carried out in a custom-built system, which includes a light source (500W xenon lamp), an illumination switch controlled manually chopped with certain time intervals, a three-electrode cell and a controlling system as shown in figure 3. In the three-electrode cell, the Cu_2O thin film facing the light source, the counter electrode is a platinum sheet and the reference electrode is SCE. The cell solution is 0.5 M sodium sulfate (Na_2SO_4). A Potentiostat/Galvanostat (PGZ 301) used to control the applied potential and scan rate.

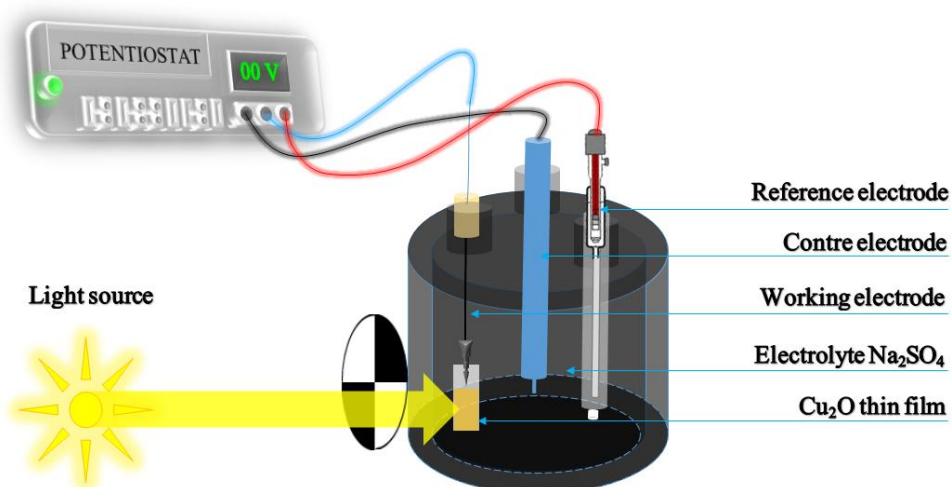


Fig.3. Arrangement of a photocurrent characterization system

When Cu_2O thin films are in contact with a solution, a depletion layer is formed at the semiconductor surface. Since there are few free carriers available, the current is very small. Under illumination with light of energy greater than the band gap, there is a generation and separation of electron-hole pairs in space charge region generating a photocurrent. This latter depends on the Cu_2O properties, applied potential, and solution composition, which provide information about the nature of the photo-process. In this dissertation, the photocurrent is mainly used to characterize the conduction types of our films.

Photocurrent measurement from a Cl-doped Cu_2O sample is shown in figure 4. The measurements were conducted in a solution of 0.5 M Na_2SO_4 at an applied potential of 0 V vs SCE. In a p-type semiconductor, the depletion layer is negatively charged, so under illumination, holes move into semiconductor (Cu_2O) and electrons move into solution, which generates a cathodic photocurrent as shown for the undoped Cu_2O thin film. Anodic

photocurrents, characteristics of n-type semiconductor, were observed for all cuprous oxide doped Cl, which mean that when the interface of Cu_2O doped Cl is illuminated, photons are absorbed and electron-hole pairs are created. Those pairs formed beyond the space charge region will recombine quickly with evolution of heat. However, electron-hole pairs formed in the space charge region will be separated by the built in electrical field. Holes move into solution and electrons move into semiconductor. Clearly, Cu_2O doped Cl deposited with the addition of 0.125 M shows much higher light-to-electrons/holes conversion efficiency, thus larger photocurrent, than that the others which is due to the increase in carrier density found from Mott-Schottky analysis (figure not shown). It is believed that the surface coverage of the deposited Cl- Cu_2O on the FTO electrode is the main factor that influences the light harvesting efficiency.

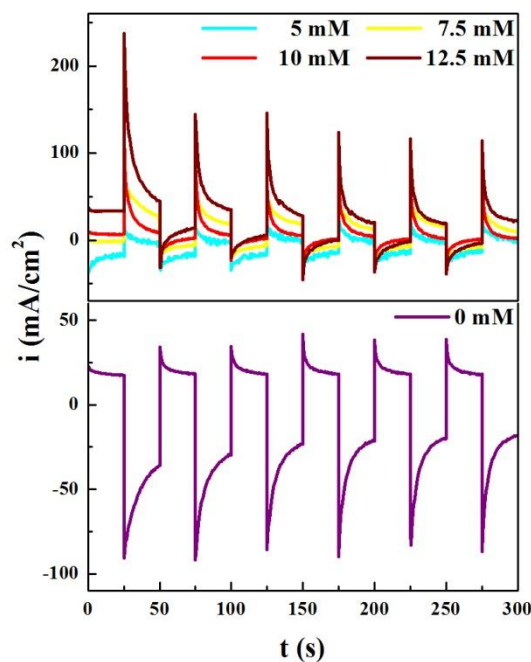


Fig.4. Photocurrent measurement of Cu_2O undoped and doped thin films deposited on FTO substrate with applied potential 0 V vs SCE. The solution contains 0.5 M Na_2SO_4 .

It is known that optical properties of crystalline semiconductors can be influenced by the atomic arrangement, which in turns is linked to structural properties such as lattice parameter and density of defects. In order to study the relation between structural and optical properties of the films, transmission spectra were measured for wavelength in range of 300 to 1500 nm as shown in figure 5. Starting first with the undoped thin film, it exhibits 65% transmittance, when the concentration of CuCl_2 is added, there is a decrease in transmittance for all doped films, the transmittance decreases about 30% for 12.5 mM CuCl_2 caused by increasing in

grain sizes and thickness. All films have very low transmittance in the near UV domain due to excitation and migration of electrons from the valence band to the conduction band.

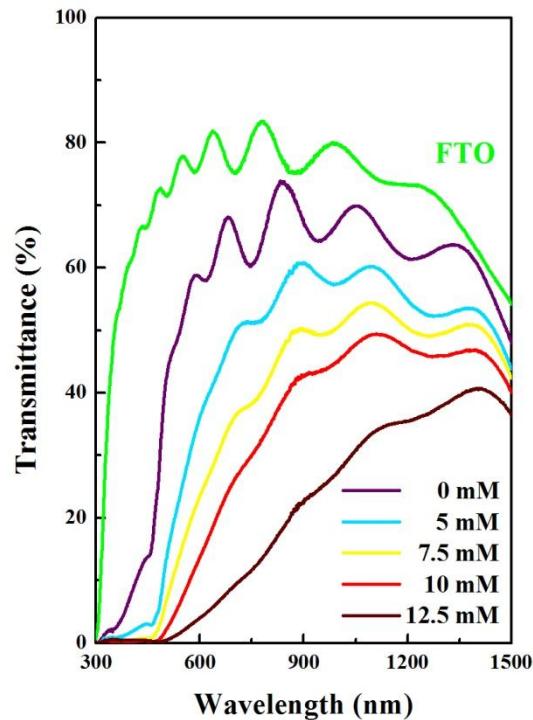


Fig.5. Transmission spectra of undoped and doped Cu_2O thin films

The shape of the transmission shows that there are interference fringes due to multiple reflections which are made between the lower surface in contact with the FTO and the free surface of the layer, resulting in the transmission spectrum maxima and minima. With this shape of the transmission spectra, the thickness and the refractive index of the semiconductors can be determined by the envelope method. This latter consists in drawing envelopes surrounding the transmission curve and connecting the maxima and the minima as a continuous function of the wavelength according to Swanepoel method [27]. It's based on the use of maxima and minima from the interference fringes. T_M and T_m are used to calculate the refractive index and the thickness of the nanostructures in the low absorbing and transparent region of the transmission spectrum. The thickness of the nanostructures is determined from the following equation [28]:

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (6)$$

n_1 and n_2 are the refractive indices of the layer for the wavelengths λ_1 , λ_2 and are taken from the relationship:

$$n = [N + (N_2 - n_s)^{1/2}]^{1/2} \quad (7)$$

And N can be calculated by the relation:

$$N = [2n_s(T_M - T_m)/T_M T_m] + (n_s^2 + 1)/2 \quad (8)$$

With n_s is the index of the substrate and T_M and T_m are the transmission values for the upper and lower envelope respectively for a chosen wavelength. The thickness and refractive index are shown in Table 1. Firstly, we have determined the refractive index of glass which equal to 1.51 with a refractometer, then we calculate the thickness and the refractive index of the FTO, and finally we calculate all the films thicknesses and refractive indices. As can be seen from table 1, the thickness of Cu_2O doped Cl is bigger than the undoped films. The increase of the thickness of the Cu_2O nanostructures caused a decrease in the transmission films which leading to an increase of the refractive index.

Table 1. Thicknesses and refractive indices of undoped and doped Cu_2O thin films calculated with envelope method

CuCl_2 concentration (mM)	Refractive index	Thickness (nm)
0	2.32	374.4
5	2.40	411.1
7.5	2.49	449.3
10	2.52	483.2
12.5	2.69	503.9

Spectra of Cu_2O thin films were analyzed by plotting $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ curve to determine the optical gap energy based on the Tauc's model [29]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Where A is a constant and n depends on the nature of the transition ($n=1/2$ and $n=2$) for direct and indirect transition respectively. These curves show clearly a straight lines, and from the intercept of the straight line on the energy ($h\nu$) axis the band gap is estimated. The band gap value for Cu_2O undoped is about 2.44 eV, and the band gap energy values of Cu_2O thin films doped chlorine deposited with 5, 7.5, 10 and 12.5 mM of CuCl_2 are 2.19, 2.1, 2.01 and 1.91

eV respectively. Those values are in agreement with values found with different conditions [30]–[32]. When chlorine ions are added to the deposition bath, the optical gap decreases with the increase of CuCl_2 concentration which can be related to the influence of various factors such as grain size, structural parameters, and thickness.

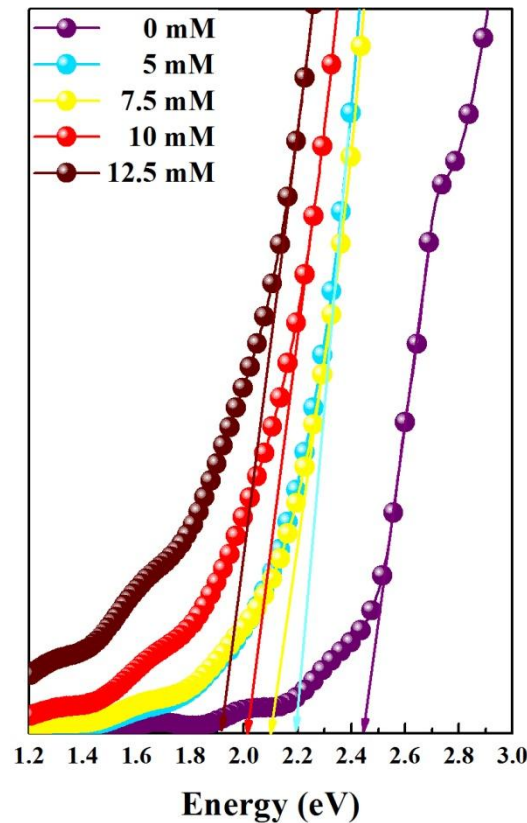


Fig.6. Tauc plot of Cu_2O thin films deposited with different CuCl_2 concentration

To obtain information about the structure of energy bands and the crystalline quality of undoped and doped Cu_2O , the photoluminescence (PL) analysis were performed of our samples is important. The room temperature PL spectra of our samples shown in figure 7. Their peaks emitted at 623 nm (1.99 eV) and 594 nm (2.08 eV) are attributed to the recombination of phonon-assisted excitons in cuprous oxide layer. There is also a visible emission peak centered at 613 nm (2.02 eV), is attributed to the Cu_2O near-band-edge (NBE) electron transition between the valence band (VB) and the conduction band (CB), which confirms that Cu_2O band gap is 2.02 eV. Moreover, the emission peak at 659 nm (1.88 eV) suggests the existence of unknown defects in the Cu_2O semiconductor. [33]

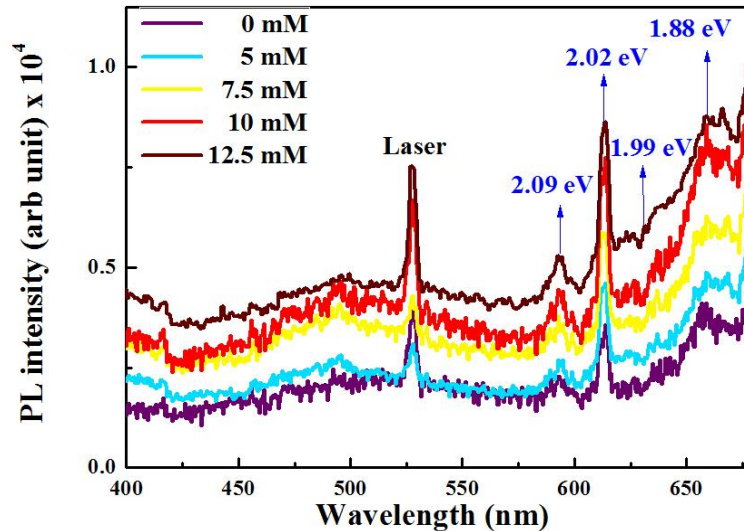


Fig.7. Photoluminescence spectra of undoped and doped Cu₂O thin films

By comparing the UV-Vis-NIR and PL spectra, it is clear that the band gap obtained from both characterization are different. This difference can be defined as Stokes shift and can be attributed to the exciton binding energy, lattice vibration and localization of charge carriers due to defects of the interface and electron-phonon coupling.

A disorder appears when variations in interatomic distances occur in a material leading the formation of states in boundaries of band gap (in the valence and conduction band). When the disorder becomes too great, the notion of Urbach parameter (E_u) will be defined corresponding to transitions between the extended states of the valence band and the localized states of the conduction band. According to Urbach's law [34]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (\hbar\nu/E_u) \quad (10)$$

By plotting $\ln \alpha$ as a function of $\hbar\nu$, we can determine the value of the Urbach energy E_u . The Urbach energy values of Cu₂O thin films are 0.591, 0.607, 0.601, 0.608, and 0.61 eV for 0, 5, 7.5, 10 and 12.5 M of CuCl₂, and they increase when adding Cl⁻ concentration comparing to that of undoped Cu₂O. The Urbach energy values are comparable to those reported by authors interpreting the Urbach energy as the bandwidth of the states located within the band gap width.

4. CONCLUSION

In summary, an electrochemical method is demonstrated to dope Cu₂O during electrochemical deposition from an aqueous solution. The effects of chlorine concentration on

electrochemical, structural and optical properties were investigated. Photocurrent measurements demonstrate that the Cl-doped Cu₂O thin films are n-type semiconductors. XRD confirms that the films are pure Cu₂O. The band gaps are found to decrease from 2.44 eV for undoped Cu₂O thin films to 1.91 eV for Cu₂O doped with 12.5 M chlorine with an increasing in thickness from 374.4 nm to 503.9 nm and even the refractive index increase from 2.32 to 2.69. The obtained films would be useful for a broad range of applications especially on photovoltaic systems.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by LCIMN (Laboratoire de Chimie, Ingénierie, Moléculaire et Nanostructures), at the University of Ferhat Abbas -Setif 1 (Algeria). We thanks also the PFT-ST (Plateforme Science et Technologique) of University of Constantine 1 for XRD measurements.

6. REFERENCES

- [1] Jiang T, Xie T, Yang W, Chen L, Fan H, Wang D, J. Phys. Chem. C. 2013, 4619–4624, doi : /10.1021/jp311532s
- [2] Minami T, Miyata T, Nishi Y, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells. 2016, 147, 85–93, doi : 10.1016/j.solmat.2015.11.033
- [3] H. M. Wei, H. B. Gong, L. Chen, M. Zi, and B. Q. Cao, J. Phys. Chem C, 2012, 116. 10510–10515, doi : 10.1021/jp301904s
- [4] Liu X M, Zhou Y C, Appl. Phys. A. 2005, 81, 685–689, doi : 10.1007/s00339-005-3243-z
- [5] Liao L C, Lin Y, Peng Y. J. Phys. Chem. C. 2013, 117, 26426–26431, doi : 10.1021/jp405715c
- [6] Mentar L, Baka O, Khelladi M R, Azizi A, Velumani S, Schmerber G, Dinia A. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014, 26, 1217-1224, doi : 10.1007/s10854-014-2528-4
- [7] Akhavan O, Tohidi H, Moshfegh A Z. Thin. Solid. Films. 2009, 517, no. 24, 6700–6706, doi : 10.1016/j.tsf.2009.05.016
- [8] Bergerot L, Jiménez C, Chaix-Pluchery O, Rapenne L, Deschanvres J L. Phys. Status. Solidi. 2015, 212, 1735–1741, doi : 10.1002/pssa.201431750
- [9] Mittiga A, Salza E, Sarto F, Tucci M, Vasanthi R. Appl. Phys. Lett. 2006, 163502, 16–18, doi : 10.1063/1.2194315

- [10] Lee S H, Yun S J, Lim J W. *ETRI J.* 2013, 35, 1156–1159, doi : 10.4218/etrij.13.0213.0216
- [11] Chen A, Long H, Li X, Li Y, Yang G, Lu P, *Vaccum.* 2009, 83, 927–930, doi : 10.1016/j.vacuum.2008.10.003
- [12] Hsu C, Gao Y, Chen Y, Hsueh T. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014, 6, 4277–4285, doi : 10.1021/am406030d
- [13] Ci J, Tu W, Uen W, Lan S, Zeng J. *Journal of the Electrochemical Society.* 2014, 161, 321–326, doi : 10.1149/2.013406jes
- [14] Baka O, Azizi A, Velumani S, Schmerber G, Dinia A. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2014, 25, 1761-1769, doi : 10.1007/s10854-014-1796-3
- [15] Yu X, Li X, Zheng G, Wei Y, Zhang A, Yao B. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 270, 340–345, doi : 10.1016/j.apsusc.2013.01.026
- [16] Elfadill N G, Hashim M R, Chahrour K M, Mohammed S A, *Journal. of. Electroanalytical. Chemistry.* 2016, 767, 7–12, doi : 10.1016/j.jelechem.2016.01.037
- [17] Kennard B Y E H. An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. 1917, 9, 58-63
- [18] Garuthara R, Siripala W. *J. Lumin.* 2006, 121, 173–178, doi : 10.1016/j.jlumin.2005.11.010
- [19] Xu C, Wang X, Yang L, Wu Y. *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 2486–2490, doi : 10.1016/j.jssc.2009.07.001
- [20] Izaki M, Izaki M, Sasaki S, Mohamad F B, Shinagawa T, Ohta T, Watase S, Sasano J. *Thin. Solid. Films.* 2012, 520, 1779–1783, doi : 10.1016/j.tsf.2011.08.079
- [21] Wilson S S, Tolstova Y, Scanlon D O, Watson G W, Atwater H A. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 3606–3610, doi : 10.1039/c4ee01956c
- [22] Zoolfakar A S, Rani R A, Morfa A J, O’Mullane A P, Kalantar-zadeh K. *J. Mater. Chem. C.* 2014, 2, 5247, doi : 10.1039/c4tc00345d
- [23] Qi X, She G, Huang X, Zhang T, Wang H. *Nanoscale.* 2014, 6, 3182–3189, doi : 10.1039/c3nr05429b
- [24] Laidoudi S, Bioud A Y, Azizi A, Schmerber G, Bartringer J, Barre S, Dinia A. *Semicond. Sci. Technol.* 2013, 28, 115005, doi : 10.1088/0268-1242/28/11/115005
- [25] Mahalingam T, Dhanasekaran V, Ravi G, Lee S, Chu J P, Lim H. 2010, 12, 1327–1332,

- [26] Mohra D, Benhaliliba M, Serin M, Khelladi M R, Lahmar H, Azizi A. *Journal of Semiconductors*. 2016, 37, 1–7, doi : 10.1088/1674-4926/37/10/103001
- [27] Shaaban E R, Yahia I S, El-Metwally E G. *Acta Physica Polonica*. 2012, 121, 628-635
- [28] Bouderbala I Y, Herbadji A, Mentar L, Beniaiche A, Azizi A. *J. Electron. Mater.* 2017, 1-9.
- [29] Daideche K, Azizi A. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017, 1–10, doi : 10.1007/s10854-017-6511-8
- [30] Brandt I S, Martins C A, Zoldan V C, Viegas A D C, Dias Da Silva J H, Pasa A A. *Thin Solid Films*. 2014 , 562, 144–151, doi : 10.1016/j.tsf.2014.04.013
- [31] Nian J N, Tsai C C, Lin P C, Teng H. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, H567, doi : 10.1149/1.3125800
- [32] Rajani K V, Daniels S, Mcglynn E, Gandhiraman R P, Groarke R, McNally P J, *Mater. Lett.* 2012, 71, 160–163, doi : 10.1016/j.matlet.2011.12.044
- [33] Lahmar H, Setifi F, Azizi A, Schmerber G, Dinia A. 2017, 718, 36-45, *Journal of Alloys and Compounds*. doi : 10.1016/j.jallcom.2017.05.054
- [34] Urbach F, *Phys. Rev.* 1953, 92, 1324, doi : 10.1103/PhysRev.92.1324

STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF IRON DOPED NiO NANOSTRUCTURE THIN LAYERS

M. Ghougali^{1,2,3}, O. Belahssen^{1,2}, A. Dogga^{2,3}, Y. Aoun³

¹Material Sciences Department, Faculty of Science, University of Biskra, Algeria

²Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, Algeria

³Laboratory of exploitation and valorization the azalea energetics sources (LEVRES), Faculty of exact Science, University of El-Oued, Algeria

ABSTRACT

In this paper we studied the structural, electrical and optical properties of the pure and iron doped thin layers of nickel oxide prepared at the molar concentration 0.1 mol/L of the nickel nitrate solution ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Iron nitrate solution ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), thin layers of nickel oxide deposited on glass substrates under the temperature (500°C) by the pyrolytic spray technique. The diffraction results of the X-rays showed that the film layers prepared had a fcc structure and a dominant direction (111). It was noted that there was an increase in light transmission due to doping. It reached (85%), On the other hand, the results of tests (FTIR) showed the emergence of chemical bonds (Ni-O) and (Fe-O), which appear in the wavenumber range ($505\text{-}428.2\text{ cm}^{-1}$), The samples showed a remarkable decrease in electric conductivity after doping. the values of the optical band gap changed between (3.724) and (3.419 eV).

Author Correspondence, e-mail: gh_mebrouk@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

1.1. Properties and application of NiO Thin films

Nowadays, nanotechnology promoted a high impulse to old areas of knowledge due to the simple reduction of crystallite size. New morphologies were created, leading to an increase in the performance or changes in the chemical properties of the materials [1].

Nickel oxide (NiO) is the most exhaustively investigated transition metal oxide. It is a p-type transparent conducting thin films, and is a NaCl-type antiferromagnetic oxide semiconductor [2, 3]. It offers promising candidature for many applications such as supercapacitor [4], and electrochromic device [5, 6], photo-catalytic [7], gas sensor [8, 9].

1.2. Deposition techniques of the NiO Thin Films:

Nickel oxide thin layers have been prepared by various techniques that involve: electron beam evaporation [10], magnetron sputtering [11], chemical deposition [5], sol-gel [12] and spray pyrolysis technique (SPT) [2, 13].

In this present work, we chose the spray pyrolysis method to prepare thin films of nickel oxide on glass samples because it is simple and low cost. Then we studied some of the structural, optical and electrical properties of these films for use in one of the above applications.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Structural properties

The X-ray diffraction patterns for the Pure NiO and Fe doped nanoparticles are shown in Fig.1. The X-ray diffraction was used in this work in order to understand the structure of the deposited NiO thin films with different percentage of iron in films .

From the Fig.1 It is clear that all thin films have a polycrystalline structure, at the same indexed peak (111). The indexed peak (111) Compatible with $2\theta = 37.280^\circ$ correspond to the fcc structure of NiO nanoparticles which are consistent with the JCPDS (No.04-0835) data. The Fig.1 also shows that the diffraction intensity decreased with increasing the percentage of doping, That means, the doping has adversely affected the microstructure, it is shows that the best crystalline quality of the film is achieved for Pure NiO thin layers. The crystallite size of the NiO thin films were calculated using the well-known Scherrer's formula Eq. 1 [14]

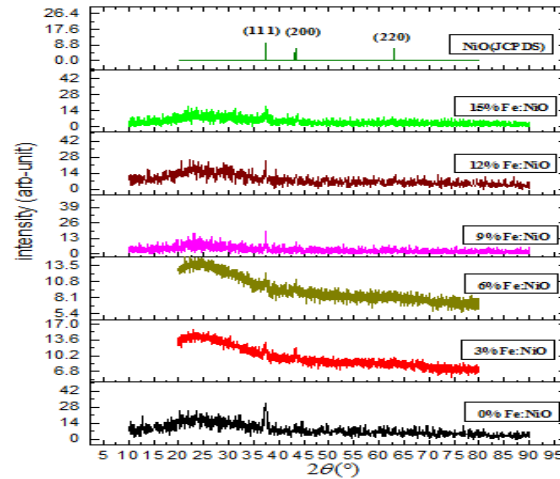


Fig.1. XRD patterns of the deposited of Pure and Fe doped NiO thin layers

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the X-rays used (1.5406 Å), β is the full width at half maximum (FWHM) and θ is the diffraction angle. The calculated average particle size of the NiO thin films ranging between 9.71 and 33.29 nm. It is evident from table1 that the lattice parameter values 'a' of the samples were ranging between 4.170 and 4.173 Å. These values were calculated using Eq.2.

$$a = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Table 1 . Some parameters of NiO thin films at different percentage of doping

percentage of doping (wt)	D(nm)	2θ(°)	a(Å)	d(nm)	E _g (ev)	E _U (mev)	σ(Ω .cm) ⁻¹ .10 ⁻⁵
0 % Fe	33.29	37.300	4.172	204.860	3.695	0.497	4.931
3 % Fe	22.65	37.329	4.170	215.513	3.576	0.595	2.845
6 % Fe	16.35	37.379	4.171	200.505	3.419	0.802	3.783
9 % Fe	09.71	37.297	4.172	218.410	3.724	0.403	3.144
12 % Fe	16.64	37.305	4.172	202.097	3.676	0.4251	3.564
15 % Fe	09.71	37.299	4.172	202.580	3.642	0.532	3.515

2.2. Optical properties

The optical properties of Pure and Fe doped NiO thin layers was determined from transmittance measurement in the range of 300–900 nm.

2. 2.1. Effect of doping on transmittance spectra

Fig.2. shows the optical transmittance spectra, the thin layers showed good transmittance, transparency has been improved by the doping of all samples in the wavelength between 400–900 nm, but at different rates. The transmittance ranged from 40 to 90% in the range mentioned above. Where did not mate 70 in the Pure sample, and did not fall below 80% for the sample doped with 6 wt % Fe, Which is considered the best in terms of transparency.

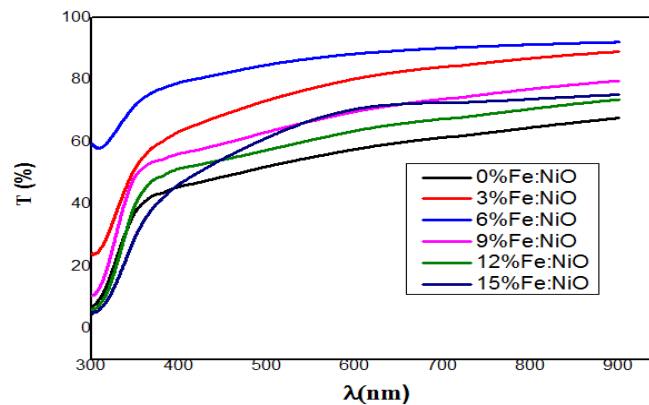


Fig.2. Transmittance spectra of Fe:NiO samples at various Fe doping percentage.

2.2.2. Effect of doping on the optical band gap and Urbach energy in the NiO thin layers

From the transmittance (T) data and the film thickness (d) we determined the absorption coefficient (α) from Eq.4 :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

the relationship between the absorption coefficient α and the energy of incident photon ($h\nu$) near the absorption edge of semiconductors is given by the Tauc's equation [15].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

where A is the energy-independent constant, ν is the frequency of the incident photon, h is the Planck's constant, E_g is the optical energy gap and n is the number which characterizes the

optical processes. The value of n is $1/2$ for the direct allowed transition, $3/2$ for forbidden direct allowed transition and 2 for indirect allowed transition. When the straight portion of the graph of $(\alpha h\nu)^n$ against $h\nu$ is extrapolated to $\alpha = 0$ the intercept gives the transition band gaps. When the value of $1/2$ is given to n , The direct optical band gap energy (E_g) can be calculated from plot made between $(\alpha h\nu)^2$ and photon energy ($h\nu$) which are shown as Fig.3. The band gap values were given in table 1. It can be seen that the doping led to a Narrowing the energy gap value from 3.695 eV to 3.576 eV at 3 % Fe and then to 3.419 eV at 6 % Fe, Then expand it with higher doping rates.

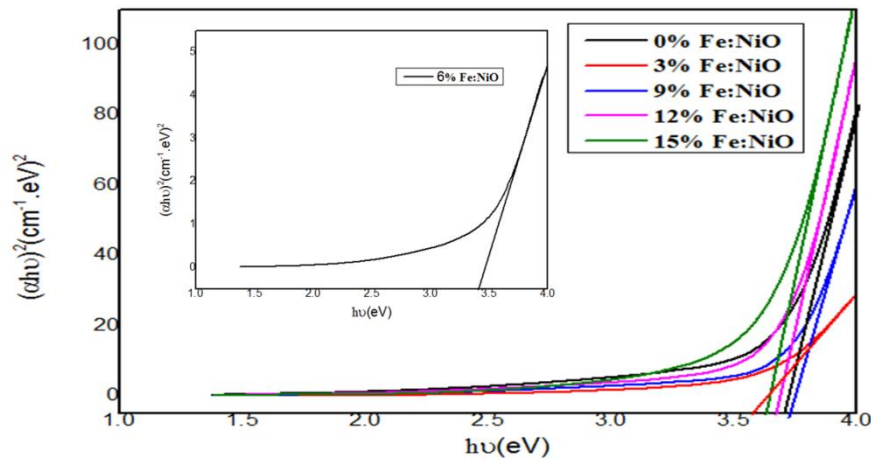


Fig.3. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $(h\nu)$ for Fe:NiO samples at various Fe doping percentage.

the absorption coefficient (α) of film shows a tail corresponding to the so-called Urbach tail, for sub-band gap photon energy ($h\nu$). It is closely related to the disorder in the film crystalline lattice and is expressed as:

$$\alpha = \alpha_o \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (4)$$

Where $(h\nu)$ is the photon energy, (α_o) is constant, and E_U is the Urbach energy that refers to the width of the exponential absorption edge. Fig.4 shows the variation of $\ln\alpha$ with $(h\nu)$ for the All thin films. This behavior corresponds primarily to optical transitions between occupied states in the valence band tail to unoccupied states at the conduction band edge. The values of E_U were obtained from the inverse of the slope of $\ln\alpha$ versus $(h\nu)$, as listed in table 1.

At first, the E_U values for films increased with iron content increasing to 6 wt% Fe and then slightly decreased. The E_U values changed inversely with optical band gaps of the films Fig.5.

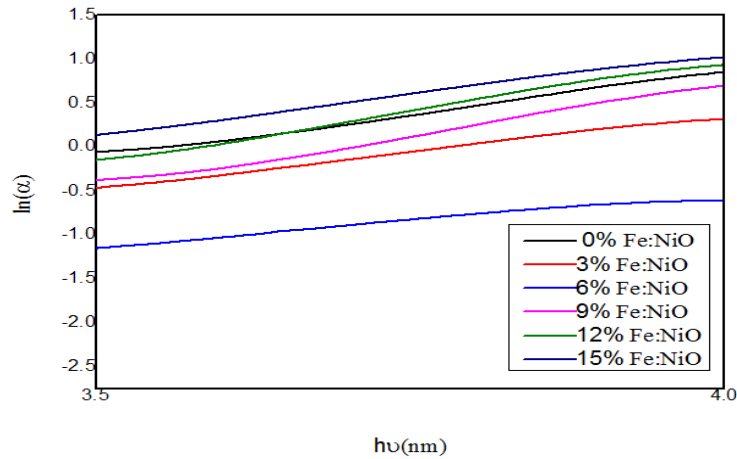


Fig.4. Plots of $\ln\alpha$ as a function of (hv) for Fe:NiO samples at various Fe doping percentage.

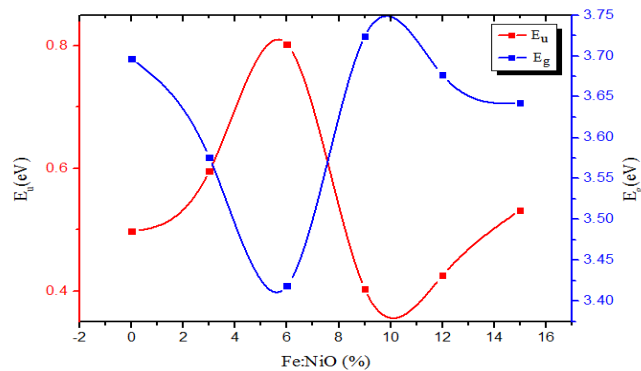


Fig.5. Dependence band gap and Urbach energy with various Fe doping percentage.

2.2.3. FTIR spectra of the pure and Fe-doped NiO thin layer

FTIR spectroscopy is a useful tool to understand the functional group of the as-prepared samples. Fig.6 shows the FTIR spectra of pure and Fe-doped NiO samples. The bands located at ~ 3423.47 and 3425.58 cm^{-1} correspond to the stretching and bending vibrations of the $-\text{OH}$ groups [16]. The weak bands observed at ~ 1423.47 , 1118.71 and 1111 cm^{-1} is assigned to the C-H vibration of the organic residuals [16]. The peak at 505.35 and 443.63 cm^{-1} corresponds to the metal-oxygen vibrational modes of Ni-O compounds respectively having a sharp and high intense peak, which gave clear evidence about the presence of the crystalline NiO [17]. The peak at 428.2 cm^{-1} corresponds to the Fe-O in the Fe:NiO spectrum, it is clearly indicates for the effect of doping in the samples.

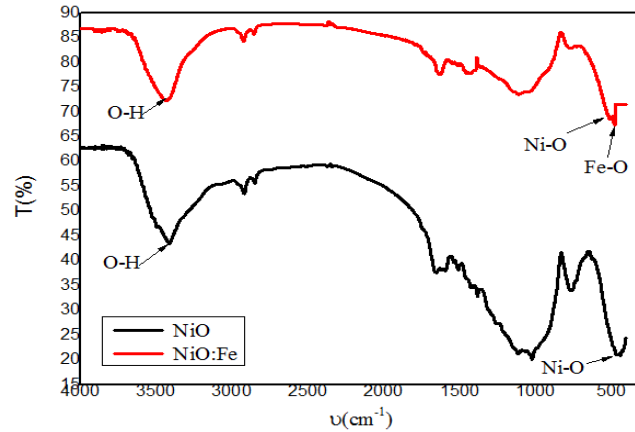


Fig.6. FTIR spectra of the pure and Fe-doped NiO thin layers.

3.3. Electrical Properties

Our study of electrical properties of the NiO thin films has been based on electric conductivity (σ), has been listed in the Table 1. Fig.7 shows the variation of the electric conductivity the pure and Fe-doped NiO thin layer as a function as doping percentage. As can be seen, pure NiO film has a low conductivity, where its value was $4.931 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, also for the Fe-doped NiO films have a very low conductivity, Ranged from $2.845 \cdot 10^{-5}$ for the sample doped at 3% Fe to $3.783 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ for the sample doped at 6% Fe. Which means that the injection has led to attenuation of the electric conductivity, can be explains it. The electric conductivity of NiO thin films has a strong dependence on the microstructural defects existing in NiO crystallites, such as nickel vacancies and interstitial defects [14].

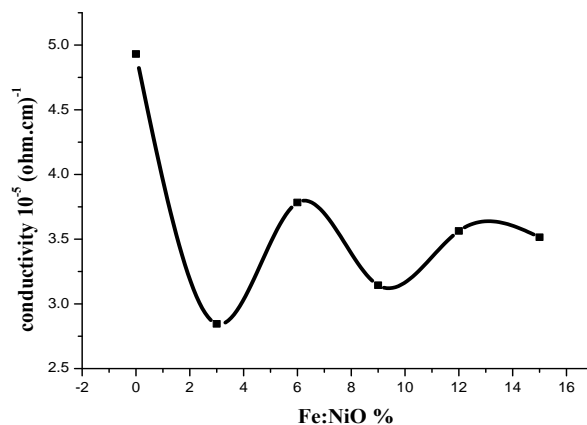


Fig.7. Electric conductivity of the Fe-doped NiO thin layers.

3. EXPERIMENTAL

1.1 Preparation of samples

Fe doped NiO thin layers were prepared using the nickel nitrate 98% ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Iron nitrate ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), were dissolved in 50 ml of doubly distilled water to get 0.1 mol/L for each of them, then are mixed together at specific volumetric ratio (0, 3, 6, 9, 12, and 15%). The produced mixture (Sol) was stirred at 60 °C for 2h in order to obtain a clear and homogenous solution then the mixture was cooled down at room temperature to be ready to use.

1.2 Deposition of thin films

The thin films were prepared onto glass substrates. The substrates (Standard glass CITOPPLUS-REF-0302-0004) are cleaned in distilled water and then dried using air blower. After that they were cleaned again with acetone in order to remove any strains on it. The coating was dropped onto a highly cleaned glass substrates. using spray pyrolysis technique at 480 °C that sprayed during 2 min by pneumatic nebulizer system, which transforms the solution to a stream formed with uniform and fine droplets. Because of the high temperature the reaction occurs between cations in solution and air oxygen onto the surface of the hot substrate. Near the substrate the water evaporates and nuclei of thin layer from nickel oxide are formed on surface of substrate.

1.3 Devices and measurement

The X-ray diffraction (XRD) spectra of the NiO were measured to verify the structure. X-ray diffraction (XRD) was measured by using BRUKER-AXS-8D diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operated at 40 KV and 40 mA in the scanning range of (2θ) between 10°, 20° and 80°. The spectral dependence of the NiO transmittance (T), on the wavelength ranging 300–900 nm are measured using an ultraviolet–visible spectrophotometer (Shmatzu 1800). Whereas the electrical conductivity of the films was measured in a coplanar structure of four golden stripes on the deposited film surface; the measurements were performed with Keithley model 2400 low voltage source meter instrument.

4. CONCLUSION

The pure and Fe-doped NiO thin layers have been prepared by spray pyrolysis technique on glass substrates. The influence of doping on the structural, optical and electrical properties was studied. The as prepared Fe-doped NiO thin films were polycrystalline with preferred orientation growth along (111) plane. The optical transmittance is increased with increasing Fe

doping in the prepared films, where it was very high in the range 400-900 nm, exceeded 50% for doping samples. The optical band gap is in the range of (3.724) and (3.419 eV) after doping. The E_U values changed inversely with optical band gaps. The results of tests (FTIR) showed the emergence of chemical bonds (Ni-O) and (Fe-O), which appear in the wavenumber range (505-428 cm^{-1}). The doping has reduced the electric conductivity for all doping samples.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thank Mr. Brahim Gasmi for his assistance in XRD data acquisition from (LPCMA), Biskra University, Algeria, Pr. Tibarmacine from the Biskra university, Algeria and all researchers working in a laboratory (VTRS) for their assistance us in data acquisition of equipment of FTIR and UV-VISIBLE , El-Oued University, Algeria. .

6. REFERENCES

- [1] Marcio V, Renan P S, Susana I C d T. J.Ultrasonics Sonochemistry 16 ,2009, 35–40, doi:10.1016/j.ultrasonch.2008.07.006
- [2] Patil P S, Kadam L D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. J.Applied Surface Science 199, 2002, 211–221, PII: S0 1 6 9-4332 (02) 00839-5
- [3] Baran S, Hoser A, Penc B, Szytuła A. J. ACTA PHYSICA POLONICA A. 129 (1), 2016. DOI:10.12693/APhysPolA .129.35
- [4] Farrukh I D, Kevin R M, Mohammed E S. Morphology and property control of NiO nanostructures for supercapacitor applications.J. Nanoscale Research Letters 8, 2013, 363
- [5] Julijana V, Margareta P G, Metodija N, Nace S. Studies on Electrochromism of Chemically Deposited Nickel Oxide Thin Films Silpakorn U Science & Tech J.5(1), 2011, 34-42
- [6] Anandh J S, Haris M, Immanuel P. Int. J. Science and Research. Structural and Optical Properties of Pure Nio and Li-Doped Nickel Oxide Thin Films by Sol-Gel Spin Coating Method. 23, 2014,58-87
- [7] Attieh A.Al-G, Abdel-wahabab M SH, Farghalibc A A, Hasana P M Z. Materials Research Bulletin. 75, 2016, 71-7, doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.027
- [8] Amir M. S, Ahalapitiya H. J, Gamini S. Applied Surface Science, 276 ,2013, 291– 297, doi.org/10.1016/j.apsusc. 2013.03.085

- [9] Enrico D G, Alessandro M. *Sensors* 15, 2015, 16910-16928. doi:10.3390/s150716910
- [10] Jianga D Y, Qina J M, Wangb X, Gaoa S , Lianga AC, Zhaoa J X. *J. Vacuum. Optical properties of NiO thin films fabricated by electron beam evaporation. Original Research Article.* 86 (8), 2012, 1083-1086
- [11] Ivan H, Jozef L, Helmut S, Peter V. *properties of sputted NiO thin films. J.electrical engineering.* 53 (11-12) , 2002, 339-342
- [12] Romana C K, Peter B. *Sol-Gel Prepared NiO Thin Films for Electrochromic pplications. J. Acta Chim. Slov.* 53,2006, 136–147
- [13] Ahmed J H. *Study of Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films Deposited by Using a Spray Pyrolysis Technique. J. Modern Physics,* 5, 2014 , 2184-2191. doi.org/10.4236/jmp.2014.518212
- [14] Ghougali M, Belahssen O, Chala A, *Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film.J. nano and electronic physics .* 8 (4), 2016, 04059 (4pp)
- [15] Ghougali M, Belahssen O, Chala A, *Structural. Effect of Annealing in Physical Properties of NiO Nanostructure Thin Film. J. nano and electronic physics.* 9 (3), 2017, 03043(3pp)
- [16] Rahda A, Aliahmad M, Azizi Y, *NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. J.NS.* 5, 2015, 145- 151
- [17] Saleh A, *Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management. Int. Int. J. Application or Innovation in Engineering & Management,* 2 (1), 2013, 16-21

ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO: FIRST PRINCIPLE INVESTIGATIONS

Y. Benkrima¹, O. Bentouila¹, A. Achouri¹, A. Ouahab².

¹Laboratoire LENREZA, Département des Sciences de la Matière, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, Ouargla 30000, Algérie.

²Laboratoire de couches minces et interfaces LPCMA, University of Biskra, 07000, Algeria.

ABSTRACT

Dielectric function and optical properties of oxide zinc (ZnO) nanostructure are studied by the first-principle computational within the framework of the density functional theory (DFT) using SIESTA code. The calculated lattice parameters and internal coordinates are in very good agreement with the experimental findings. Band structure, PDOS, real and imaginary parts of dielectric function, reflectance and absorbance has been calculated. A comparison with the previous studies has been made.

Keywords: Density Functional Theory, Siesta, Optical properties, Dielectric function.

Author Correspondence, e-mail: b-amina1@hotmail.fr

1. INTRODUCTION

Zinc oxide is a direct wide band gap ($\Delta E = 3.37$ eV) semiconductor with a large excitation binding energy of 60 meV, which makes ZnO an attractive versatile material applied in

Photodiodes [1], photocatalysis [2], sensing [3-4] and photovoltaic cells [5-6]. Mesoporous materials have found a large number of significant benefits due to their large surface area and well organized porous mesostructure. The physical properties of mesoporous ZnO could be improved leading to high optical quality, low refractive index, photoluminescent, small crystal sizes and better photocatalytic activity [7].

The no central symmetry and the tetrahedral coordinated ZnO unit in ZnO result in anisotropic piezoelectric properties. Structurally, the wurtzite structured ZnO crystal is described schematically as a number of alternating planes composed of four-fold coordinated O^{2-} and Zn^{2+} ions, stacked alternatively along the c-axis. The oppositely charged ions produce positively charged (0001)-Zn and negatively charged (000 $\bar{1}$)-O polar surfaces, resulting in a normal dipole moment and spontaneous polarization as well as a divergence in surface energy. To maintain a stable structure, the polar surfaces generally have facets or exhibit massive surface reconstructions, but ZnO (0001) is an exception, which is atomically flat, stable, and without reconstruction [8-9]. Understanding the superior stability of the ZnO (0001) polar surfaces is a forefront research in today's surface physics [10-13].

Transparent conducting zinc oxide (ZnO) thin films have extensively studied in the last years due to their interesting properties such as high transmission coefficient in visible and high reflection of infrared radiation, direct optical band-to-band transitions, low electrical resistivity, etc [14-21].

In this paper, we used the density-functional theory (DFT) to investigate the structural, electronic, and optical properties of the ZnO nanostructure. The study may provide some useful information for future investigations in oxide metal catalysts.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

Our calculations are performed using the first-principles pseudo potential method based on the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) as implemented in the SIESTA [22,23]. The GGA-PBE exchange-correlation functional, as parameterized by Wang, Perdew and Ernzerhof, is employed [24]. In the case of LCAO calculations (SIESTA), the pseudo potentials reconstructed by the Troullier–Martins scheme[25]. The double- ζ plus polarization basis set search for Zn and O respectively. A real space mesh cutoff of 300 Ry and a reciprocal space grid cut-off of approximately 15\AA were used. The structure relaxation was done using the conjugated gradient method until the Hellman Feynman force on each atom is smaller than $0.05\text{eV}/\text{\AA}$. The Gamma centered grid of $(6 \times 6 \times 1)$ k points was used for the Brillouin zone integration during geometry relaxation. To calculate the optical properties, a grid of $(9 \times 9 \times 1)$ k points was used. For the bulk ZnO, the calculated lattice constants are 3.284\AA and 5.330\AA , which are in reasonable agreement with the corresponding experimental values (3.250\AA and 5.207\AA) [26]

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Unit Cell Structure

Unit cell structure ZnO stable (B4) structure having hexagonal primitive unit cell with space group $C4\ 6v\ P63_{mc}$. Each primitive unit cell of ZnO consists of four atoms where two Zn atoms are at the positions $(1/3, 2/3, 0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$ and O atoms at the positions $(1/3, 2/3, \mu)$, $(1/3, 2/3, \mu + 1/2)$, μ is the internal parameter of the B4 phase that determines the bond-length (anion-cation bond length) parallel to c-axis divided by the c-lattice parameter.

$$\mu = \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{c^2}{3a^2}\right)\right) \quad (1)$$

The bulk parameters of ZnO are calculated to be: $a = 3.284\ \text{\AA}$, $c = 5.330\ \text{\AA}$, and $E_g = 0.65\ \text{eV}$ which is in reasonable agreement with the previous DFT calculation with $a = 3.283\ \text{\AA}$, $c = 5.289\ \text{\AA}$ [27]. Table 1 shows the results of a, b, c/a and band gap (E_g).

From the table 1, we can note that our results with GGA are in good agreement the other theoretical Results [28-30], the value of band gap is found lower than the experimental values, this is regarded as a spread problem of DFT calculations.

Table 1. Calculated lattice parameters of ZnO in phase (wurtzite) in comparison with other theoretical values available.

Method	Code	a (Å)	c (Å)	c/a	E_g (ev)
This work	Siesta: GGA	3.284	5.330	1.623	0.65
Ref[28]	Transiesta: GGA	3.288	5.270	1.603	1.02
Ref[29]	Wien2k: GGA	3.300	5.346	1.620	0.69
Ref[30]	Wien2k: GGA	3.240	5.200	1.602	1.20

3.2 Band Structure

The band structure of ZnO in wurtzite is evaluated using calculated lattice parameters ($a = 3.284 \text{ \AA}$, $c = 5.330 \text{ \AA}$). It can be seen that the valence band maxima and conduction band minima lie on the same Γ point, indicating direct band with value 0.65 eV.

Calculated band gap values with GGA are smaller than experimental results, which indicate that this form of GGA is not sufficiently flexible to give consistent results for band gap energy similar to other forms of GGAs and LDA. Our calculated band gap value for wurtzite is in good agreement with Similar to the result of the theory [30], and about 60.00% less than that of experimentally reported band gap values [31]. The band structure is illustrated in figure 1.

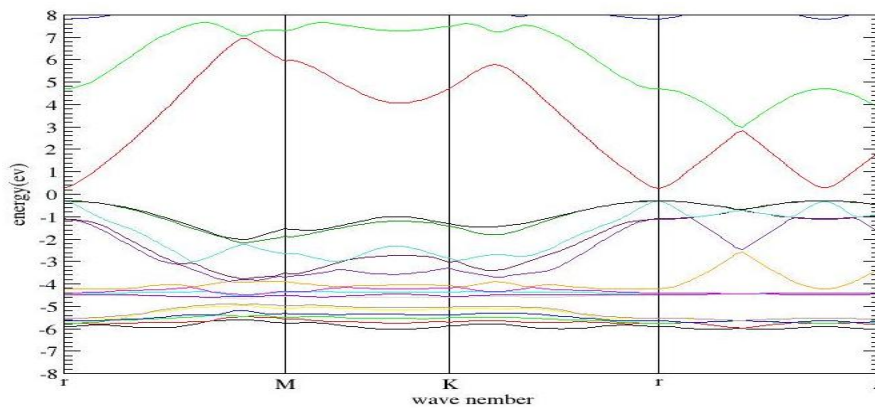


Fig.1. Band structure of ZnO for wurtzite.

3.3 Density Of States

Figure 2 shows the partial densities of states of ZnO. From this figure, We can say that the presence of density of states peaks in the valence band region is mainly due to the 3d orbital of the zinc element (Zn) and the p orbital of the oxygen (O), while the small peaks observed within the conduction band region are essentially due to the p orbital of the zinc (Zn) and the participation of s and p orbitals of the zinc (Zn) and (O) Respectively. Therefore, d orbital of zinc and p orbital of oxygen are the cause of the presence of the density of the orbital in the valence band region but the contribution of d orbital is predominant.

We can also see the emergence of bonding level near the Fermi level at energy of -1.8 eV and also an anti-bonding level near to energy of 2 eV, which makes the possibility of electron transmission from the valence band to the conduction band if the oxide is exposed to external stimulation such as light.

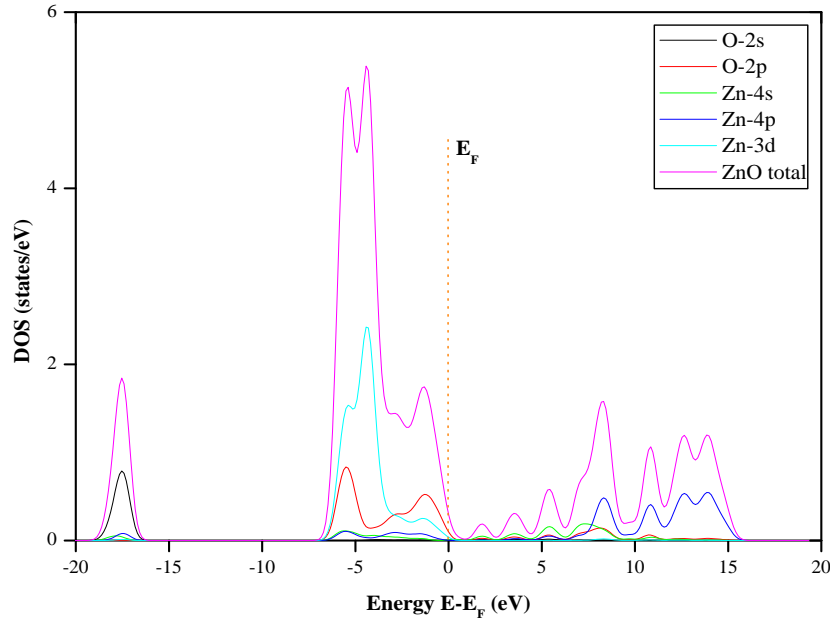


Fig.2. Partial DOS (states/eV).

3.4 Optical Properties

3.4.1 Real and Imaginary parts Of Dielectric Function

Optical properties play an active role in the understanding of the nature of material and provide a clear picture for the usage of a material in optoelectronic devices. It is generally known that the interaction of a photon with the electrons in the system can be described in terms of time dependent perturbations of the ground-state electronic states. Transitions between occupied and unoccupied states are originated by the electric field of the photon. The optical response of a material to the electromagnetic field at all energy levels can be described by means of complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ as:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

Where, $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are real and imaginary part of the dielectric function. Real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$, means the dispersion of the incident photons by the material, while the imaginary part of the dielectric function, $\varepsilon_2(\omega)$, corresponds to the energy absorbed by the material. There are two contributions to complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$, namely intraband and interband transitions. The contribution from intraband transitions is influential only for

metals. The interband transitions can be further divided into direct and indirect transitions [20,32]. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is calculated from the contribution of the direct interband transitions from the occupied to unoccupied states and the calculation is associated with the energy eigen value and energy wave functions, which are the direct output of band structure calculation.

Figure 3 shows the plot of real and imaginary part of dielectric function. The imaginary part of the dielectric tensor can be computed by the knowledge of the electronic band structure of the solid. The imaginary part of the dielectric function, as displayed, indicate that there is no optical adsorption in the low-energy region (0-0.65 eV) for both polarizations but for further energies, there is optical adsorption and strong anisotropy in the optical spectra.

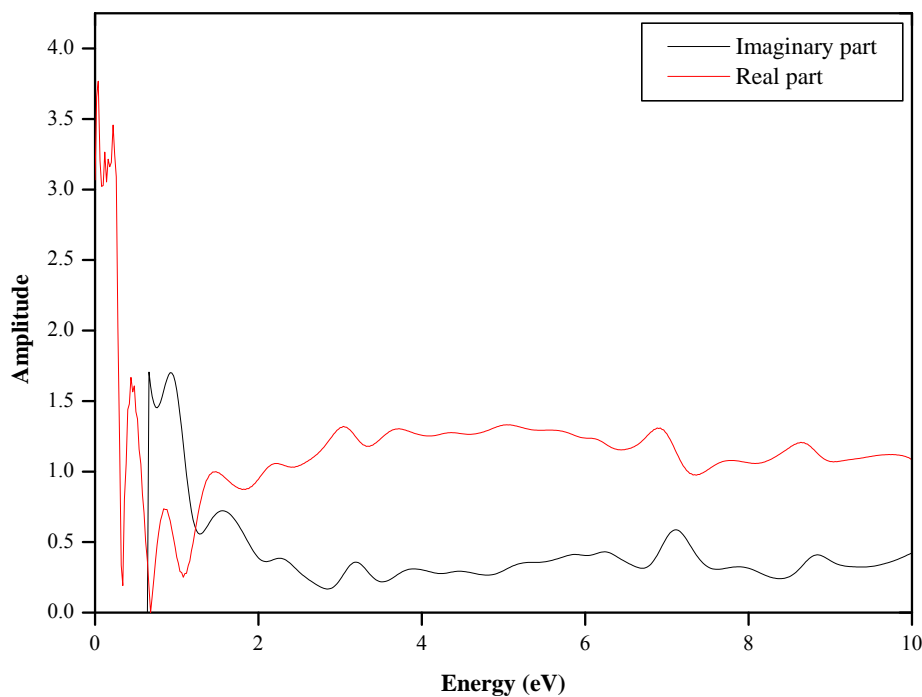


Fig.3. Plot of real and imaginary part of dielectric function.

3.4.2 Reflectance And Absorption

The reflectance and absorption values of the ZnO have been calculated. Figure 4 shows that the reflectance values increase with wavelength in the range of [1130 nm-1500] until reaches its highest value at wavelength 1200 nm, It also decrease to reaches very small values of approximately 4% of the value of the beam received within the visible rang. The same Figure

shows the absorption of this oxide, which is similar to that found by V. Jan-Christoph Deinert [2933], where the absorption of radiation for this oxide is high in infrared region and reaches its maximum in the range of [1350 nm-1200]. This makes the ZnO suitable for use as an infrared detector and at the same time as conductor if the absorbed energy of these wavelengths is greater than its gap energy. Then, their values decrease to a wavelength of 950 nm and rise a little in a small wavelength range, afterward it regresses again.

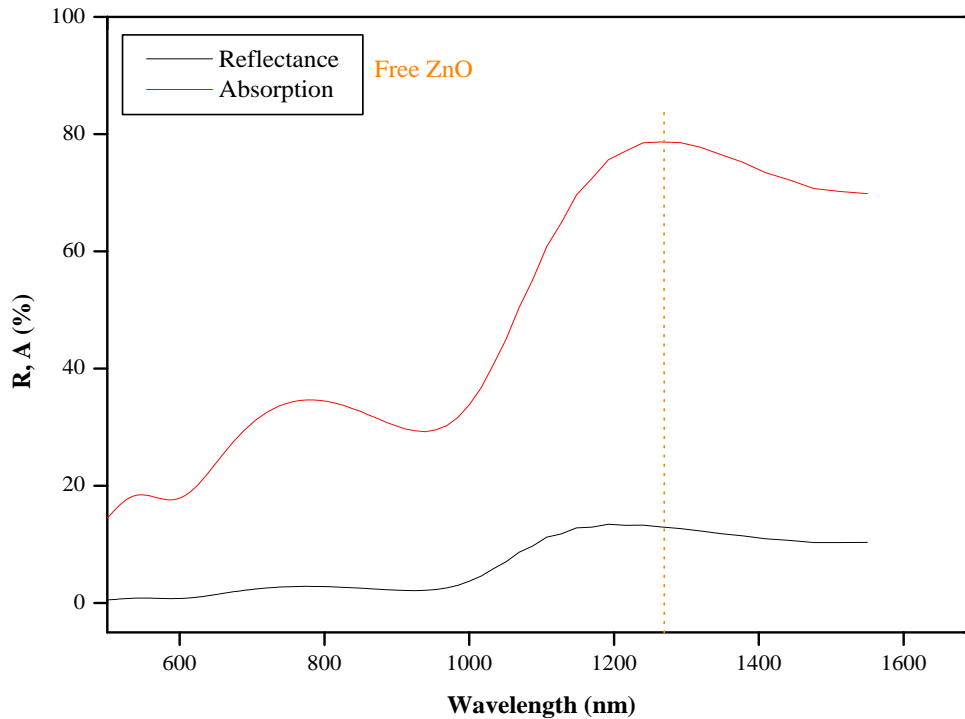


Fig.4. Absorption and reflectance as a function of the wavelength of ZnO.

4. CONCLUSION

Structural, electronic, and optical properties of the ZnO are studied using first principle DFT methods. The calculated lattice parameters and internal coordinates are in agreement with the experimental results. The band structure shows ZnO have direct band with value 0.65 eV. The movement of electrons near Fermi level shows mainly due to the 3d orbital of the zinc (Zn) and the p orbital of the oxygen (O). These electronic and dielectric properties of ZnO nanostructure can be useful for the applications in microelectronics and optoelectronic devices.

5. REFERENCES

- [1] Lee J.Y, Choi Y.S, Kim J.H, Park M.O, Im S. Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications. *Thin Solid Films*. 2002, 553,403-404.
- [2] Fouad O.A, Ismail A.A, Zaki Z.I, Mohamed R.M. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity. *Appl. Catal.B: Environ.*, 2006,62(1), 144-149.
- [3] Rao J, Yu A, Shao C, Zhou X. Construction of Hollow and Mesoporous ZnO Microsphere: A Facile Synthesis and Sensing Property. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012,4 (10), 5346-5352.
- [4] Ali A.M, Ismail A.A, Najmy R, Al-Hajry A. Annealing effects on zinc oxide-silica films prepared by sol-gel technique for chemical sensing applications. *Thin Solid Films.*, 2014,558 378-384.
- [5] Tena-Zaera R, Katty A, Bastide S, Levy-Clement C. Annealing Effects on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO/CdSe Core-Shell Nanowire Arrays. *Chem. Mater.*, 2007,19 (7), 1626-1632.
- [6] Qin Y, Wang X, Wang Z.L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging. *Nature.*, 2008,451 (7180), 809-813.
- [7] Lepoutre S, JulianLopez B, Sanchez C, Amenitsch H, Lindend M, Grosso D. Nanocasted mesoporous nanocrystalline ZnO thin films. *J.Mater. Chem.*, 2010, 20 (3), 537-542.
- [8] Dulub O, Boatner L.A, Diebold U. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) surfaces. *Surf. Sci.*, 2002, 519, 201-217.
- [9] Meyer B, Marx D. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Phys. ReV B.*, 2003, 67, 035403.
- [10] Tasker P.W. The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1979, 12 (22), 4977-4984.
- [11] Dulub O, Diebold U, Kresse G. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn. *Phys. ReV. Lett.*, 2003, 90(1), 016102-4.
- [12] Wander A, Schedin F, Steadman P, Norris A, McGrath R, Turner T.S, Thornton G, Harrison N.M. Stability of Polar Oxide Surfaces. *Phys. ReV. Lett.*, 2001, 86, 3811.
- [13] Staemmler V, Fink K, Meyer B, Marx D, Kunat M, Gil Girol S, Burghaus U, Wo'Il Ch. Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 106102.

- [14] Harbeke G .Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications (Springer-Verlag, Berlin, 1985), pp 244-314.
- [15] Chopra K.L, Das S.R. Thin-Film Solar Cells (Plenum Press, New York, 1983), pp 67-88.
- [16] Hartnagel H.L, Dawar A.L, Jain A.K, Jagadish C. Semiconducting Transparent Thin Films (IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995).
- [17] Van Pol F.C.M, Blom F.R, Popma Th.J, R.F. planar magnetron sputtered ZnO films I: structural properties. Thin Solid Films., 1991, 204, 349-364.
- [18] Blom F.R, Van Pol F.C.M, Bauhvis G, Th. J.A. Popma R.F. planar magnetron sputtered ZnO films II: Electrical properties Thin Solid Films., 1991, 204(2), 365-376.
- [19] Baranski P, Klotchkov V, Potykevich I. Electronique des Semiconducteurs (Mir, Moscou, 1978).
- [20] Ellmer K, Mientus R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. Thin Solid Films., 2008, 516(14), 4620-4627.
- [21] Tsuda N, Nasu K, Fujimori A, Siratori K. Electronic Conduction in Oxides (Springer, Berlin-Heidelberg, 2000).
- [22] Sánchez- Portal D, Ordejón P, Artacho E, Soler J.M. Density functional method for very large systems with LCAO basis sets, Int. J. Quant. Chem., 1997, 65(5), 453.
- [23] Paolo Giannozzi. Quantum-ESPRESSO Oisa Community Project for High-quality Quantum-simulation Soft ware, Based on Density-functional Theory. [http:// www. Quantum-espresso.org](http://www.Quantum-espresso.org) and <http://www.pwscf.org>.
- [24] Perdew J.P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, Phys.Rev.Lett., 1996,77, 3865-3868.
- [25] Troullier N, Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys.Rev B., 1991, 43,1993-2006.
- [26] Bates C.H, White W.B, Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. Science., 1962,137(3534), 993.
- [27] Schleife A, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F. First-principles studies of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. Phys. Rev B., 2006, 73, 245212-13.
- [28] Srivastava A, Tyagi N. Pressure Induced Phase Transition and Electronic Properties of 1d ZnO Nanocrystal: AN AB INITIO Study. J. Phys. World Scientific., 2012,11(5),1250035.

- [29] Mokadem A, Bouslama M, Benhelal O, Assali A, Ghaffour M, Chelahi Chikr Z, Boulenouar K, Boubaia A. Investigation of the electron structure of ZnO by the GGA and mBJ calculations associated with the characterization techniques AES and EELS .J. Phys. World Scientific., 2014, 28(11), 1250035-11.
- [30] Ul haq B, Afaq A, ahmed R, naseem S. A comprehensive DFT study of zinc oxide in different phases.Int. J. Mod. Phys C., 2012, 23(6), 1250043-10.
- [31] Camargo-Martínez J.A, Baquero R. The band gap problem: the accuracy of the Wien2k code Confronted, 2013,59, 453-460.
- [32] John R, Padmavathi S. Ab Initio Calculations on Structural, Electronic and Optical Properties of ZnO in Wurtzite Phase. Crystal Structure Theory and Applications. 2016, 5(2), 24-41.
- [33] Jan-Christoph Deinert V. Zinc Oxide Surfaces and Interfaces: Electronic Structure and Dynamics of Excited States, Theses PhD, (2016).

PHASE STABILITY, ELECTRONIC AND OPTICAL BEHAVIOR OF PbS, PbSe AND PbTe COMPOUNDS

Y. Megdoud^{1,2*}, R. Mahdjoubi^{1,2}, L. Tairi¹, H. Bendjedou¹, S. Ghemid¹ and H. Meradji¹

¹Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria.

²Laboratoire LESIMS, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria.

ABSTRACT

Ab initio calculations based on density functional theory using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) have been carried out to find the structural stability of different crystallographic phases, the electronic and optical properties of PbS, PbSe and PbTe compounds. The zinc blende (B3), rock salt (B1) and CsCl (B2). crystal structures are considered and the exchange and correlation potential is treated by the generalized-gradient approximation using the Perdew– Burke–Ernzerhof parameterization. Moreover, the modified Becke-Johnson (mBJ) scheme is also applied to optimize the corresponding potential for the band structure calculations. Results show that the rock salt phase is the stable structure in the ground state adopted by PbS, PbTe and PbSe compounds. Moreover, the band structure calculations reveal a semiconductor behavior for all the compounds. The dielectric function, reflectivity, Refractive index and absorption coefficient are calculated to investigate the optical properties.

Keywords: Ab initio, FP-LAPW, Structural stability, band structure and optical properties

Adresse email : yousramegdoud@gmail.com

1. INTRODUCTION

During the past decades, the lead chalcogenides, PbX (X = S, Se and Te) have been a subject of a great amount of theoretical and experimental studies, motivated by their importance in

infrared technology, and more recently, because of their utility in laser technology and as thermoelectric materials. The PbX compounds are narrow direct gap semiconductors (group IV–VI), which crystallize at ambient conditions in the cubic NaCl structure. The lead salts exhibit properties which are unusual, relative to other semiconductors. Compared for example, with the usual III–V compounds, these IV–VI chalcogens present non-typical electronic and transport properties, such as higher carrier mobilities, higher dielectric constants, narrow band gaps and positive temperature coefficients (Cowley 1965; Dalven 1973; Murase 1980) [1]. These properties make them potential candidates for different technological applications. They have been used in thermoelectronic, optoelectronic or spintronic devices, especially in long wavelength imaging (Hummer et al 2007) [2], infrared diode lasers (Preier 1979) and in thermophotovoltaic energy converters (Zogg et al 1994) [3]. The semiconductors PbS, PbSe and PbTe show a small direct gap at the L point of the Brillouin zone. In contrast to most of the semiconductors, this gap decreases with hydrostatic pressure (Andreev 1968; Besson et al 1968; Martinez 1973) and increases with temperature (Tauber et al 1966; Andreev 1968; Martinez 1973) [4]. Although, considerable progress has been made concerning theoretical description of the structural and electronic properties of lead chalcogenides compounds, there is a real lack of knowledge of their thermal properties. An accurate description of thermal properties of solids is crucial, since, it plays a significant role in determining various material properties. To the best of our knowledge, there are no theoretical reports on the thermal behaviour of these compounds in the literature.

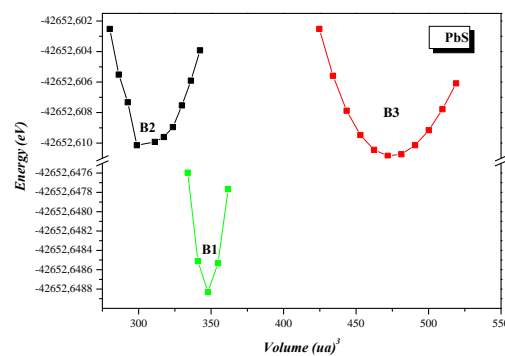
2. COMPUTATIONAL METHOD

The calculations were performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [5] within the frame work of the DFT [6, 7] as implemented in the WIEN2K code [8], which is one of the most efficient method of simulating and calculating the ground state properties of crystalline materials [9]. The exchange-correlation potential for the structural properties was calculated by the generalized gradient approximation (GGA) based on Perdew et al. [10], while for the electronic properties, the Becke-Johnson (Mbj) scheme [11] was applied. In the FP-LAPW method, the wave function, charge density and potential are expanded differently in two regions of the unit cell. Inside the non-overlapping spheres around each atom of radius RMT (muffin-tin radius), spherical harmonic expansion is used and in the remaining space of the unit cell, a plane wave basis set is chosen. The convergence parameter, RMTkmax which controls the size of the basis sets in these calculations, was set to 8. RMT denotes the smallest atomic sphere radius and kmax gives the

magnitude of the largest k vector in the plane wave expansion. The charge density was Fourier expanded up to $G_{\max} = 14$ (Ryd) $^{1/2}$ and the maximum l quantum number for the wave function expansion inside the atomic spheres was confined to $l_{\max} = 10$. The muffin-tin radius was assumed to be 2.0, 2.0, 2.2 and 2.0 atomic units (a.u.) for the Pb, S, Se and Te atoms, respectively. A mesh of 47 special k -points for these binary compounds was taken in the irreducible wedge of the Brillouin zone. Both the plane wave cut-off and the number of k -points were varied to ensure total energy convergence.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The first step of our calculations was to study the phase stability of the PbS, PbSe and PbTe compounds. It was demonstrated theoretically that for binary solids there extends a dense spectrum of as yet undiscovered polymorphs lying in an energetically narrow range above their phase ground states, with very small total energy differences between different polymorphs [12–16]. The diverse range of materials considered indicates that this is likely to be a general phenomenon. Motivated by these findings, several possible structural phases including the rock-salt (B1), cesium chloride (B2), zinc blende (B3). The full coordinates of atoms related to all optimized structures are given in Fig1. We show the calculated total energies per formula unit at different values of the unit cell volume for all the phases studied in this work. Our GGA calculations show that the rock-salt (NaCl) structure is the ground state stable phase adopted by PbSe, PbTe and PbS compounds with the lowest calculated total energy at zero pressure. Our results are in accordance with several experimental studies [16–20] and previous theoretical results whose calculations are based on the GGA approximation [21,22].



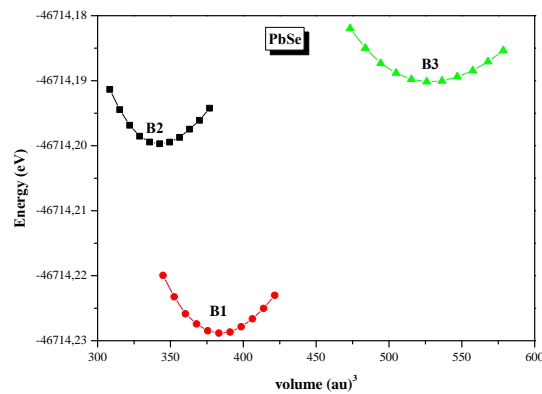
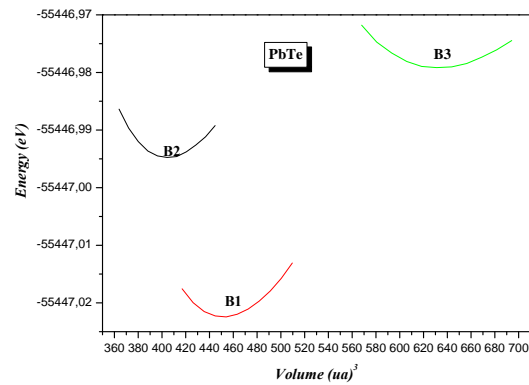


Fig.1 Total energy as a function of the volume calculated in the zinc blende phases (B3), NaCl (B1) and CsCl (B2) for the PbS, PbTe and PbSe compounds.

3.2. ELECTRONIC PROPERTIES

We have studied in this part the electronic properties of the binary compounds. In solid physics, energy bands give the possible energies of an electron in function of the wave vector k . From the dispersion equation $E(k)$ which represents a very important property in the case of semiconductors, these electronic properties include band structures, gap energies (E_g), state densities. In our study, we calculated the energy bands of binary compounds PbTe, PbSe and PbS along the lines of high symmetry of the first Brillouin zone, in using both approximations (WC-GGA) and (mbj). The band structures obtained for each compound by the use of two approximations have almost the same pace, this is why only the curves obtained using the

(WC-GGA) are shown in Fig (2) and (3). Therefore, PbSe, PbS and PbTe have an indirect gap in the direction (L \rightarrow L).

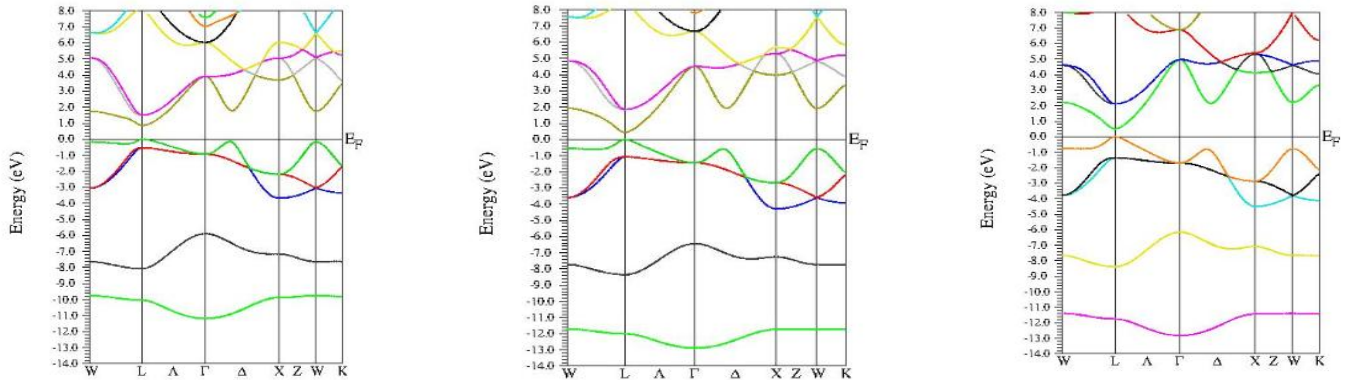


Fig2. Band structure of the PbS, PbTe and PbSe compounds in the NaCl structure using the WC-GGA in NaCl phase.

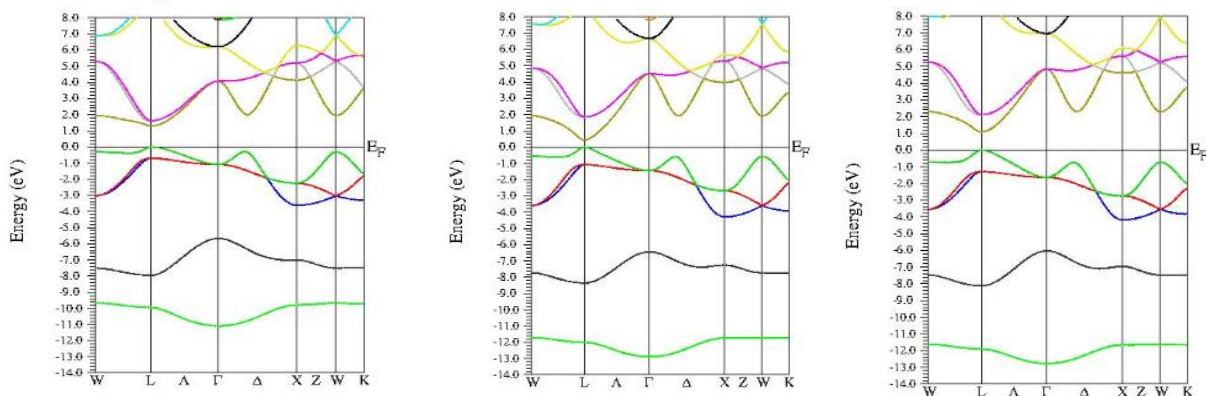


Fig3. Band structure of the PbS, PbTe and PbSe compounds in the NaCl structure using the mbj in NaCl phase

3.3 OPTICAL PROPERTIES

The optical properties in solid state physics describe the interaction of electromagnetic radiation with a material and induce polarization effects as well as the displacement of conduction electrons. These processes constitute the optical response of the material and can be characterized by the dielectric function $\epsilon(\omega)$ which plays an important role in the study of the optical properties. We have studied and determined in this section the optical properties of our compounds PbX (X= S, Se and Te) understanding of the nature of these compounds and to give a clear idea of its applications in optoelectronic devices.

The complex dielectric function linearly connects the electric field $E(\omega)$ to displacement $D(\omega)$ by the equation:

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad (1)$$

The dielectric constant $\varepsilon(\omega)$ is a complex function in the case of a field dynamic [23-26]. This function is the sum of two components: $\varepsilon_1(\omega)$ component or real part and $\varepsilon_2(\omega)$ component or imaginary part such as:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ is connected to the polarization, and the imaginary part depends on the electronic transition at the origin of absorption. The two real and imaginary parts of the dielectric function can be obtained from the Kramers-Kronig relations [27,29]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (4)$$

where ω is the light frequency and P is the main value of the Cauchy integral.

Among the optical properties that describe the interaction of light with the medium, finds the complex refractive index. Knowledge of the refractive index of semiconductors is important in the design and analysis of heterostructured lasers and other semiconductor waveguiding devices [33]. This quantity $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ can be obtained from the knowledge of both real and imaginary function of the dielectric function, and these can be written according to the refractive index n and the extinction coefficient k as follows:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (6)$$

Where the actual refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient, which is also called the attenuation index $k(\omega)$, can be given by the following two relations [30,31]:

At low frequency ($\omega = 0$) and from the relation (III-9), we obtain the following relation:

$$n(\omega) = \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \quad (7)$$

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\epsilon_1}{2} \quad (8)$$

In the calculations of the optical properties of PbX by approximation (WC-GGA), we used the equilibrium mesh parameter and a number of 1500 k-points in the Brillouin area, because the computation of these properties requires a large number of corresponding eigenvalues to eigenvectors.

$$n(0) = \epsilon^{1/2}(0) \quad (9)$$

The calculation results of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function in the range of energy from 0 to 25 eV for these binary compounds are illustrated in Figure (3-7). The analysis of these spectra shows that the behavior of $\epsilon_2(\omega)$ is almost similar for all four compounds, and the first critical points of the dielectric function that corresponds to the fundamental absorption thresholds start at about 3.14, 2.19, 1.15 and 1.07 eV for PbS, PbSe and PbTe respectively. The origin of these points is due to the optical transition between the highest valence band and the lowest conduction band. Thus, we notice next to the fundamental peak the main peaks that reflect the maximum absorption, are located 6.12, 5.04, 5.35 and 4.45 eV. These peaks characterize the transitions (Lv-Lc)

From the calculated results of the real part of the dielectric function, we have determined the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ which is a larger quantity and given by the lower limit of the energy of $\epsilon(\omega)$. The values of the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and of the static refractive index $n(0)$ obtained for the compounds PbX). The comparison with the theoretical data available in the literature was also made. Note that the calculated values of $\epsilon_1(0)$ and $n(0)$ are in good agreement with other theoretical works.

The evolution of these spectra shows that the values of the refractive index of the PbS, PbTe, PbSe compounds reach a maximum value at the energies 5.34, 4.86, 5.18, 2.63 eV, respectively.

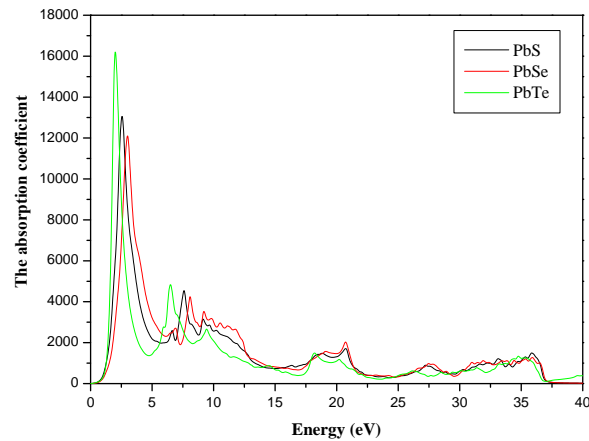


Fig3. The variation of the absorption coefficient as a function of energy for the compounds PbS, PbTe and PbSe.

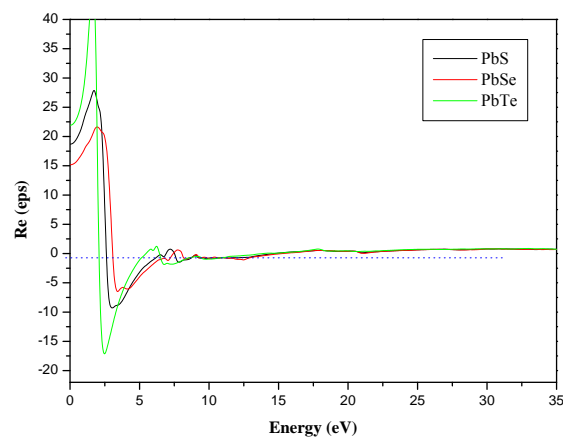


Fig4. Variation of the real part of the dielectric function according to the energy for compounds PbS, PbSe and PbTe.

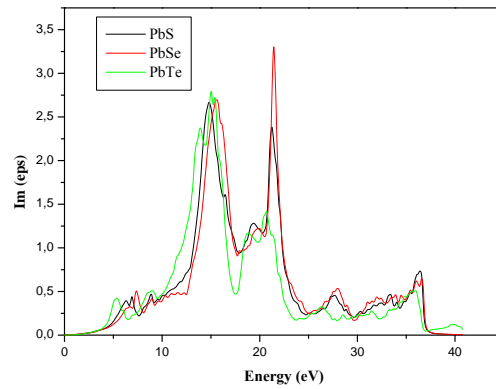


Fig5. Variation of the imaginary part of the dielectric function as a function of energy for the compounds PbS, PbSe and PbTe.

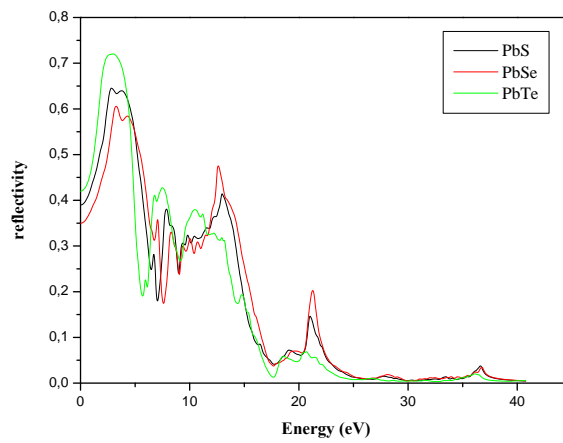


Fig6. The variation of the reflectivity as a function of the energy for the compounds PbS, PbSe and PbTe.

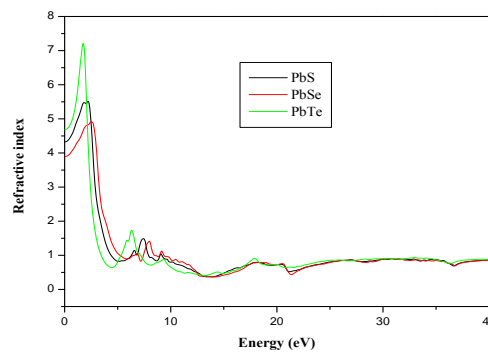


Fig 7. Refractive index variation as a function of energy for compounds PbS, PbSe and PbTe.

4. CONCLUSION

Employing the FP-LAPW method within the DFT in the framework of GGA and mBJ, we have studied the phase stability, pressure-induced phase transition, structural and electronic properties of the PbS, PbSe and PbTe compounds. A summary of our results is as follows: at zero pressure, the Rocksalt NaCl phase is found to be the most stable for PbSe, PbS and PbTe compounds. The calculated structural properties in our work are in good agreement with the available data and our band gaps, using GGA are lower than the experimental ones. The band gaps calculated with the mBJ functional are much better than the GGA and are closer to the experimental results.

5. REFERENCES

- [1] Ahuja R et al 1996 Phys. Rev. B54 10419.
- [2] Albanesi et al 2000 Phys. Rev. B61 16589.
- [3] Anderson O K 1975 Phys. Rev. B42 3060.
- [4] Andreev A A 1968 J. Phys. C4 50.
- [5] Anderson OK. Linear methods in band theory. Phys Rev B. 1975;12:3060–3083.
- [6] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. Phys Rev. 1964;136:864–871
- [7] Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys Rev A. 1965;140:A1133.
- [8] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, et al. WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna; 2008.
- [9] Wong KM, Alay-e-Abbas SM, Fang Y, et al. Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. J Appl Phys.2013;114:034901.
- [10] Perdew JP, Burke S, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett. 1996;77:3865–3868.
- [11] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with semi local exchange-correlation.
- [12] Schon JC. Enthalpy landscapes of the earth alkaline metal oxides. Z Anorg Allg Chem. € 2004;630:2354–2366.
- [13] Doll K, Schon JC, Jansen M. Structure prediction based on € ab initio simulated annealing for boron nitride. Phy Rev B. 2008;78:144110.

- [14] Zwijnenburg MA, Bromley ST. Structural richness of ionic binary materials: an exploration of the energy landscape of magnesium oxide. *Phys Rev B*. 2011;83:024104–024109.
- [15] Zwijnenburg MA, Illas F, Bromley ST. Apparent Scarcity of low-density polymorphs of inorganic solids. *Phys Rev Lett*. 2010;104:175103.
- [16] Zachariasen W. On the crystal structure of magnesium-telluride. *Z Phys Chem*. 1927;128:417–420.
- [17] Klemm W, Wahl K, Anorg Z. Note on magnesium telluride. *Allg Chem*. 1951;266:289–292.
- [18] Kuhn A, Chevy A, Naud MJ. Preparation and some physical properties of magnesium telluride single crystals. *J Cryst Growth*. 1971;9:263–265.
- [19] Parker SG, Reinberg AR, Pinnell JE, et al. Preparation and properties of $Mg_x Zn_{1-x} Te$. *J Electrochem Soc*. 1971;118:979–983.
- [20] Waag A, Heinke H, Scholl S, et al. Growth of $MgTe$ and $Cd_{1-x} Mg_x Te$ thin films by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*. 1993;131:607–611.
- [21] Li T, Luo H, Greene RG, et al. High pressure phase of $MgTe$: stable structure at STP. *Phys Rev Lett*. 1995;74:5232–5235
- [22] Goko € —————glu G, Durandurdu M, Gulseren O. First principles study of structural phase stability of wide-gap semicon- € ductors $MgTe$, MgS and $MgSe$. *Comput Mater Sci*. 2009;47:593–598.
- [23] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104, (1956) 1760.
- [24] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [25] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [26] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, (1926) 547.
- [27] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [28] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [29] A.Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B* 370 (2005) 35.
- [30] S. M. Hosseini. *Physica B* 403 (2008) 1907.
- [31] D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, C.A. Burrus, R.D. Feldman, R.F. Austin, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 4 (1992) 949

ETUDE DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LE VERRE RENFORCE PAR DOUBLE ECHANGE IONIQUE

L. YOUNES¹, M. HAMIDOUCHE²

¹Institut d'optique et mécanique de précision, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie.

²Unité des matériaux émergents, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie.

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié les contraintes résiduelles induites par le procédé de double échange ionique du verre silico-sodo-calcique. Nous avons varié le temps d'immersion du premier échange ionique (simple échange : 20h, 30h et 40h). Ces échantillons ont subi un traitement de double échange ionique pendant 10min. Nous avons indenté les échantillons avec une charge de 5N, en utilisant un dispositif d'indentation instrumenté dont l'indenteur est de type Vickers. Les empreintes obtenues sont visualisées à l'aide d'un microscope optique équipé de deux filtres polarisants. Une opération de traitement d'images a été effectuée à l'aide d'un logiciel de traitement d'images. Il apparaît que le champs des contraintes résiduelles d'indentation est en relation directe avec la concentration de l'oxyde de potassium et l'oxyde de sodium en surface.

Mots clés : verre, double échange ionique, indentation instrumenté, contrainte résiduelle, photoélasticimétrie.

Author Correspondence, e-mail: Leila_optique@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

1.1. Les contraintes résiduelles

Depuis que l'homme a commencé à fabriquer et à utiliser des produits verriers, il a appris à prendre des précautions afin de réduire les risques de rupture des articles faits de cette matière

fragile. Notamment, il faut contrôler les contraintes résiduelles qui sont généralement présentes dans les articles en verre [1], soit lors de la fabrication ou suite à des traitements. Tout processus de fabrication ou de façonnage d'un verre se traduit par des gradients de température très grands causant ainsi des contraintes résiduelles. Dans certains cas, des contraintes résiduelles de compression sont introduites intentionnellement pour améliorer les performances mécaniques afin d'empêcher la propagation des fissures superficielles [2]. Parmi ces procédés l'échange ionique, qui consiste à immerger les objets en verre, préalablement chauffés, dans un sel alcalin fondu. Pendant le temps d'immersion, les ions alcalins à la surface du verre sont échangés par diffusion avec ceux du sel fondu [3]. L'échange d'ions alcalins plus volumineux tels que les ions K^+ ($r=1.33 \text{ \AA}$) à partir d'un bain KNO_3 fondu avec des ions comparativement plus petits Na^+ (0.98 \AA) du verre. Ce traitement thermo-chimique a lieu à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du verre. La diffusion du potassium dans le verre engendre une forte compression superficielle. Habituellement, le verre casse en raison des contraintes de tension appliquées agissant sur les défauts de surface. Par conséquent, l'introduction d'une forte compression superficielle renforce le verre [4].

Le double échange ionique, réalisé par SGLAVO [5,6], se révèle comme le meilleur procédé conduisant à d'importantes contraintes de compression juste au-dessous de la surface du verre, plutôt qu'à la surface. Dans la première étape de ce procédé, des ions de potassium d'un bain de sel fondu sont échangés par des ions de sodium dans le verre. Dans la deuxième étape, une partie du potassium introduit à la surface du verre est remplacée par un échange d'ions de sodium.

1.2. Mesure des contraintes résiduelles

Une variété de techniques a été utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles, chaque méthode à ses limites. Par exemple, les rayons X ou les techniques de diffraction des neutrons ne peuvent être appliquées efficacement que pour les matériaux cristallins. Les méthodes électriques sont limitées dans leur capacité de distinguer les contraintes résiduelles de la contrainte totale. Les méthodes basées sur la biréfringence ou la photoélasticité sont limitées aux matériaux transparents [7].

La photoélasticimétrie fut développée au début du vingtième siècle par E. G. Coker et L.N.G. Filon [8]. Elle a été largement utilisée pour déterminer expérimentalement l'état des

contraintes en situation réelle. Cette technique de mesure a été appliquée à diverses situations de l'analyse des contraintes [9]. La technique de photoélasticimétrie est fondée sur la physique des ondes lumineuses et la biréfringence de certains matériaux [2]. Cette biréfringence peut être étudiée en analysant la façon dont la polarisation de la lumière est transformée après son passage à travers le matériau [8].

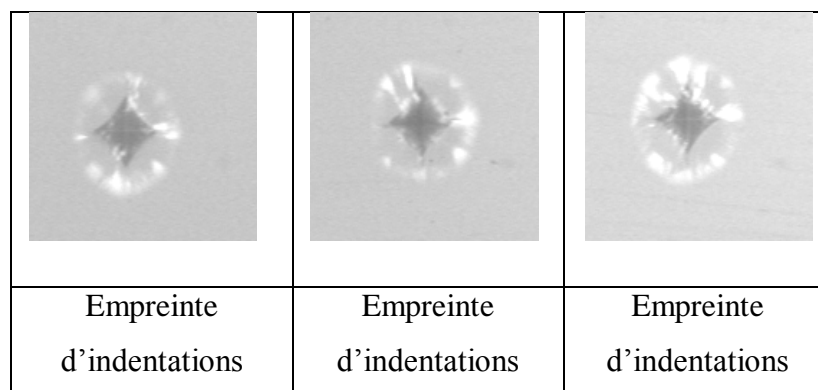
2. RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude des contraintes résiduelles d'indentation par photoélasticimétrie nécessite la réalisation des empreintes Vickers. Pour l'observation, nous avons utilisé 2 filtres polarisants qui sont mis perpendiculairement, alors que l'échantillon est placé entre les deux. L'observation a été effectuée à l'aide d'un microscope optique en transmission, muni d'un appareil photo.

L'opération de traitement d'images a été faite en utilisant un logiciel approprié. Ces images sont traitées dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 480 nm et 500 nm selon les couleurs observées autour de l'empreinte.

- Les contraintes induites par le simple échange ionique

La figure 1 présente des empreintes d'indentation créée avec une charge 5 N juste après indentation sur des verres traités par le simple échange ionique pendant 20h, 30h et 40h, observée par le microscope optique avant et après le traitement des images des différents types des échantillons traités. On remarque que les isochromes obtenus sur les différents verres traités (simple échange) ont une relation directe avec les champs de contraintes de compression induites. Lorsque le champs de compression augmente les isochromes augmentent.




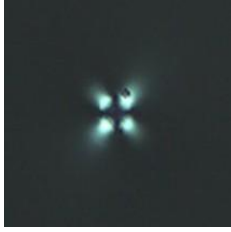




obtenues sur le verre traité pendant 20h (gross 20X)	obtenues sur le verre traité pendant 30h (gross 20X)	obtenues sur le verre traité pendant 40h (gross 20X)
		
Photos d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 20h	Photos d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 30h	Photos d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 40h
		
Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 20h	Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 30h	Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 40h

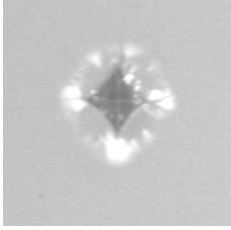
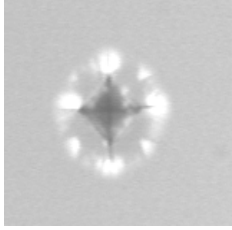
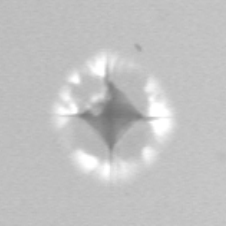

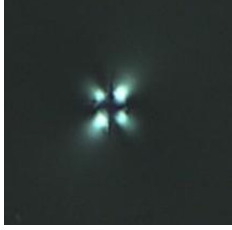

Fig.1. Empreintes d'indentation, photos et isochromes obtenus sur le verre traité par le simple échange ionique à différents temps d'immersion et indentés avec une charge de 5N.

Lorsque la surface du verre contient une teneur élevée en potassium, les contraintes seront importantes; ce qui induit des contraintes résiduelles d'indentation moindres c'est le cas de

l'échangé effectué pendant 20h. Quand le temps d'échange est long et la température du traitement est proche de T_g du verre, on note la possibilité du phénomène de relaxation des contraintes de compression malgré que la concentration du potassium est importante comme dans le cas de temps d'échange 30h et 40h.

- Les contraintes induites par le double échange ionique

La figure 2 présente des empreintes d'indentation, photos et isochromes traités, obtenus avec une charge de 5N sur des verres traités par double échange ionique pendant 10min.

		
Empreinte d'indentations obtenues sur le verre traité pendant 20h10min (gross 20X)	Empreinte d'indentations obtenues sur le verre traité pendant 30h10min (gross 20X)	Empreinte d'indentations obtenues sur le verre traité pendant 40h10min (gross 20X)
		
Photos d'une empreinte crée par une charge 5N sur un verre traité pendant 20h 10min	Photos d'une empreinte crée par une charge 5N sur un verre traité pendant 30h	Photos d'une empreinte crée par une charge 5N sur un verre traité pendant 40h




	10min	10min
		
Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 20h 10min	Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 30h 10min	Isochrome d'une empreinte créée par une charge 5N sur un verre traité pendant 40h 10min

Fig.2. Empreintes d'indentation, photos et isochromes obtenus sur le verre traité par le double échange ionique pendant 10 min avec une charge de 5N.

Ces verres ont déjà subi un traitement de simple échange ionique pendant 20h, 30h et 40h. On remarque que les isochromes obtenus sur du verre traités par le double échange augmentent grâce à l'augmentation des contraintes de tension.

La figure 3 présente l'évolution des contraintes de compression superficielles induite par une charge d'indentation 5N des échantillons traité par le simple échange (20h,30h,40h) et le double échange ionique pendant 10min. Pour le simple échange ionique, on note que les contraintes de compression causées ont une relation directe avec le temps de maintien lors du traitement thermochimique du verre. Lorsque le temps de maintien augmente, la diffusion des ions K^+ augmente. Lorsque le temps de l'échange est allongé, l'influence de la température de traitement ($480^{\circ}C$). En effet, les contraintes deviennent moindres à cause du phénomène de relaxation des contraintes de compression sous l'effet du flux visqueux du verre pouvant se produire à cette température proche de T_g .

le double échange ionique a pour conséquence de réduire partiellement la concentration des ions K^+ à la surface du verre produite par la première tremp. Les ions K^+ de la surface sont remplacés par des ions de Na^+ . Ceci réduit la compression en surface causée par le premier

échange ionique. On remarque que la diminution des contraintes de compression en surface, dans le cas du double échange, a une relation directe avec la présence du potassium lors du premier échange (dans le premier échange, la teneur en potassium est élevée implique que dans le deuxième échange les contraintes de compression seront moindres).

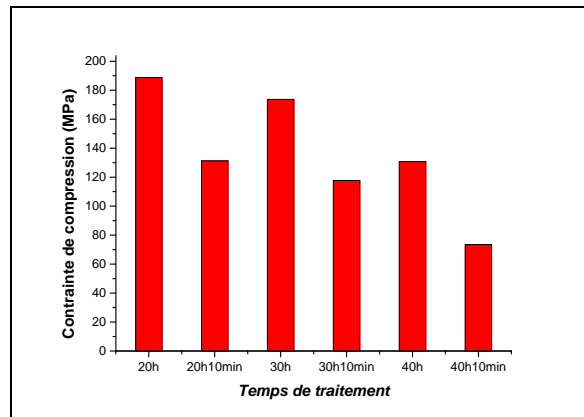


Fig.3. Evolution des contraintes de compression superficielles induite par une charge d'indentation 5N des échantillons traité par le simple (20h,30h,40h) et le double échange ionique pendant 10min.

3. EXPERIMENTAL

A l'aide d'une tronçonneuse à meule diamantée, nous avons coupé tous les échantillons à partir de la même plaque de verre plat silico-sodo-calcique. Ce dernier est fabriqué par flottage par l'entreprise méditerranéen float glass MFG, filiale de CEVITAL (Algérie). Les dimensions des échantillons sont (50x12x4) mm³. Sa composition chimique en pourcentage massique, obtenue par spectromètre fluorescence X (Element analysis by WDXRF Spectroscopy, marque: Rigaku, ZSX primusseries, Japan) est: SiO₂: 71,8%, Na₂O: 13%, CaO: 9,01%, MgO: 4.46%, Al₂O₃: 0,85%, K₂O: 0,64%, F₂O₃: 0,082%, SO₃: 0,14%. Ses principales caractéristiques physiques sont : Module d'élasticité: 72 GPa, coefficient de Poisson : 0,22, dureté Vickers: 4,7 GPa, ténacité: 0,74 MPa √m, densité: 2,5 g/cm³. Sa température de transition vitreuse (T_g) est de 590 °C (mesurée par analyse thermique différentielle de type SDT-Q600). Tous les échantillons ont été recuits afin de relaxer les contraintes résiduelles. Le recuit a été effectué à 530 °C durant 30 min, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min alors que la vitesse de refroidissement est de 3 °C/min jusqu'à l'ambiante.

Le simple échange ionique a été réalisé en chauffant les échantillons de verre à une température de 480 °C, puis on les immerges dans un bain de sels fondu de nitrate de potassium (KNO_3), à la même température (dans le four) durant 20h, 30h et 40h. En sortant les échantillons du bain de KNO_3 , ils refroidissent dans le four avec une vitesse de 1 °C/min. Une deuxième échange (le double échange ionique) a été réalisée dans un bain d'un mélange de nitrate de sodium NaNO_3 (1part) et potassium KNO_3 (1,8 part) c'est-à-dire ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) à une température de 400°C. Le maintien est de 10 min. Les contraintes de compression induite par chaque temps d'immersion est calculé en utilisant la formule de Marshall et Lawn:

$$\sigma_r = \frac{\left(\frac{P}{C^{3/2}} - \frac{P}{C_0^{3/2}} \right) \sqrt{\pi} K_{IC}}{2mC^{1/2} \left(\frac{P}{C_0^{3/2}} \right)}$$

Avec: P: la charge appliqué, C: demi longueur des fissures radiales (verre traité), C_0 : demi longueurdes fissures radiales (verre non traité), K_{IC} : ténacité, m : constante.

4. CONCLUSION

A partir de ces résultats expérimentaux, on peut conclure que :

Le simple échange ionique, réalisé avec un temps de maintien 20h, induit un maximum de contraintes de compression par rapport aux autres temps de maintien 30et 40h.

la température du simple échange ionique (480°C) est proche de la température de transition T_g du verre, les temps de traitements allongés réduisent les contraintes de compression sous l'effet de la relaxation de ces contraintes.

les contraintes de compression en surface dans le cas du double échange ont une relation directe avec la présence du potassium lors du premier échange.

La photoélasticimétrie est un moyen efficace de visualisation des champs de contraintes résiduelles.

6. REFERENCES

[1]Aben.H et al.Photoelasticity of glass.Springer-Verlag Berlin Heidelberg.1993.19-50

- [2] CHUCHAI A. KENNETH J. Anusavice. JOHN J Mecholsky Jr. Residual stress in glass : Indentation crack and fractography approaches. J. Dental Materials. 2009. 25. 1453-1458
- [3] René G. Ion exchange for glass strengthening. Materials Science and Engineering B. 2008. 149. 159-165
- [4] Arun K V. Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. Int. J. of Applied Glass Science. 2010. 131-142. Doi: 10.1111/j.2041-1294.2010.00010.x
- [5] SGLAVO V, LARENTIS L. Flaw-Insensitive Ion-Exchanged Glass: I, Theoretical Aspects. J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84(8). 1827-1831
- [6] SGLAVO V. Flaw-Insensitive Ion-Exchanged Glass: II, Production and Mechanical Performance. J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84 (8). 1832-1838
- [7] BREMAND F. Photoélasticimétrie plane . Atelier Photomécanique, Laboratoire de Mécanique des solides. Saint-Etienne. 2004. 6-12 . 1-33
- [8] Ayatollahi m r. Nejatti m. Experimental evaluation of stress field around the sharp notches using photoelasticity. J. Materials and Design. 2010. 32. 561-569.
- [9] Brugger G., Penjalbert P. Simon P. Photoélasticité. 25 Septembre 2003

EFFECT OF DENSITY AND TEMPERATURE PROFILE OF He GAS IN INTERFEROMETER METHOD USING LASER He-Ne

S. ASKRI^{1,2}, M. Lemerini¹ and A. K. Ferouani^{1,3}

¹ LPT, Université A. Belkaid, Faculté des Sciences, Département de
Physique, 13000, Tlemcen, Algérie.

² Département de physique, Faculté Sciences exactes, Université Echahid Hamma
Lakhdar d'El Oued, Algérie,

³ Ecole Supérieure des Sciences Appliquées. BP 165 RP Bel Horizon 13000 Tlemcen, Algérie

ABSTRACT

This work presents an optical diagnosis using interferometer method (Fig.1) using laser He-Ne. The density and the temperature are visualized by studying the interferograms of He (helium) gas medium subjected to a stationary DC (Corona Discharge) at atmospheric pressure [1-2]. The density is extracted from the phase shifting introduced by the studied medium, and the temperature is deduced from the ideal gas law. The refractive index is related to the density through the Gladstone–Dale equation [3]. The experimental set up that we have applied here is assumed to be cylindrically symmetric and the distance between electrodes, equals 10 mm. The obtained results show that the rate variation of the density increase from 10 to 45% and the temperature is varying between 300 to 500 K in all the space.

Keywords: keywords; keywords; keywords; keywords; keywords.

S. ASKRI, e-mail: askrisouha@gmail.com

1. INTRODUCTION

A corona discharge is a process by which a current develops from a high potential electrode so as to create plasma around this electrode. Despite their shortcomings, corona discharge systems have many applications ranging from environmental cleanup processes to solid-state

fans. The plasma diagnostics could be achieved by observing effects resulting from physical processes. In determining parameters of different types of plasma, it may not be appropriate to use material probes, as they may perturb the plasma. Raman scattering techniques sound, Absorption spectra, infrared spectra, ultra-sonic velocity electromagnetic wave probing, were all used to measure gas evolution in plasma. Most of the interferometry methods are based on measuring the change in the refractive index [1-2]. As temperature increases, the density and the refractive index decreases accordingly and the relationship between these parameters can be expressed by the Gladstone–Dale equation [3].

The situation is more complicated for a mixed gas because they not have the same refractive index, and they may not vary in the same way when temperature changes. However, it is believed that the Gladstone–Dale equation can still be applied by considering an individual Gladstone–Dale coefficient for each species in this case [4].

A possible method for determining the profile of temperature and density is well known by boltzmann plot [5]. It is thus possible to determine this thermodynamic temperature by using the refractive index variation introduced by the hot gas in the ambient air. This is done by using a Mach-Zehnder interferometer with a widened laser beam.

Recently, many advanced optical methods have been developed to measure the temperature of such an object. Among the different techniques, we can differentiate those giving the temperature at a point or in a restricted localized area of the reacting flow such as Raman scattering [5], LIF [6], spectroscopy [7], Rayleigh scattering [8], and CARS [9], and those measuring the complete spatial temperature distribution such as holographic interferometry [10], as well as the interferometric finite fringe method [11]. The last ones are all based on the same principle: determination of the spatial refractive index distribution using a laser interferometric technique coupled to knowledge of the studied gas composition. The temperature distribution is then deduced from the refractive index distribution [12].

In the present study, the mach-zehnder interferometry method is successfully developed to analyse and diagnose a helium gas medium subjected to corona discharge. We want to deduce especially the mapping of the refractive index, the density and the temperature.

1.EXPERIMENTAL SET-UP

Figure 1 shows the configuration of the Mach–Zehnder interferometer which has been used in the experimental study. A frequency stabilized He-Ne laser, with a wavelength λ of 632.8 nm and an output power of 10 mW, provides a linear polarized beam for the measurements.

First, a He–Ne laser beam was expanded to obtain a beam larger than the discharge. The expanded beam was divided into a probe beam and a reference beam with a beam splitter, which is the first element of the Mach-Zehnder interferometer. The probe beam passes through the medium being studied and the reference beam through ambient gas helium. Each beam is reflected into the second beam splitter by mirrors and recombined in this beam splitter and recorded on the CCD camera, connected to a Computer. The discharge system, used here, involved two stainless steel electrodes, a point electrode and a plane electrode. The curvature radius for the point electrode was 150 μm and for the plane diameter was 25 mm. The inter-electrode distance was set at 10 mm. To feed this system, a high-potential generator was used with a tension of 30 kV and a current of 0.6 mA for the point electrode. The current-stabilized generator was connected to the discharge by the intermediary of a 25 M Ω resistance. Helium gas coming from the He source cylinder was measured using a manometer, and the residual pressure in the vacuum chamber was lower than 10^{-4} mbar.

The finite fringe method needs to have fringes without the discharge. The introduction of a different medium with a temperature or density gradient (corona discharge) in the path of the probe beam changes the phase distribution of this beam and causes a deformation of the fringes.

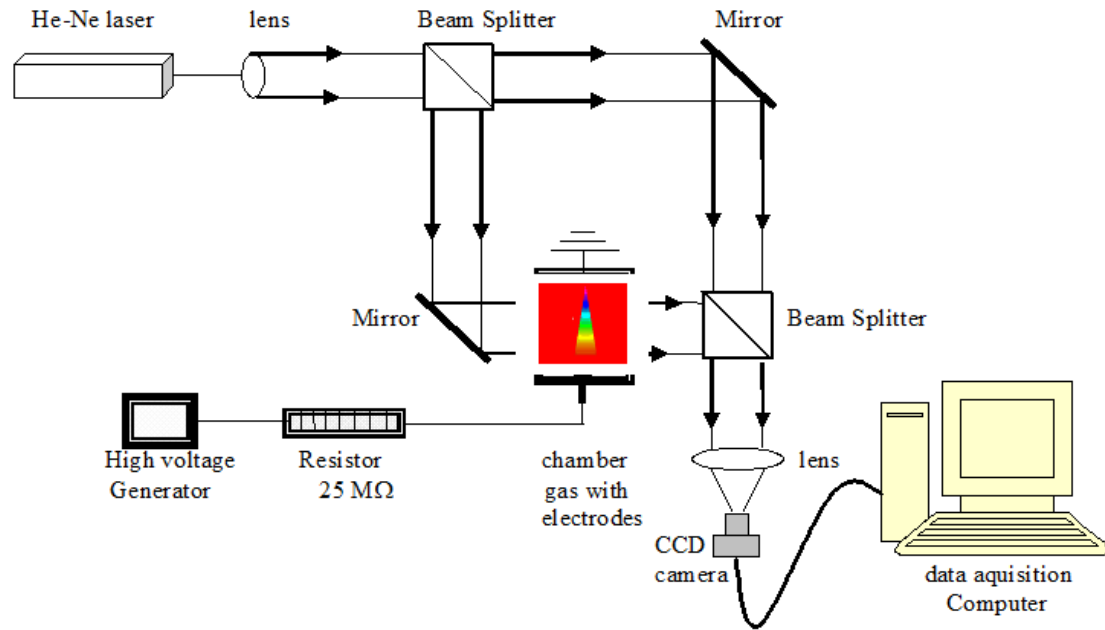


Fig 1. Interferometer method using laser He-Ne

2. THE INTERFEROMETRIC FINITE FRINGE METHOD

The interferograms were recorded using a CCD camera from a screen (figure 1). For each of them, the distribution of the intensity of the interference field can be expressed as :

$$I(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos(\varphi(x, y)) \quad (1)$$

where $I(x, y)$ is the intensity of the interference field at the point (x, y) , $a(x, y)$ is the function that characterizes the mean intensity and $b(x, y)$ is the function that determines the modulation of the interference signal. The phase values $\varphi(x, y)$, can then be determined by several methods [10]. When the light wave generated from a coherent light source passes through a corona discharge, the phase information of the light wave varies according to the variation of the refractive index of the discharge. The extent of this change, compared with the light beam in the reference state, is determined by the refractive index field and its length. To calculate the density and temperature, first the refractive index field within the discharge is calculated from the Abel inversion [10].

$$dk(x, y) = \frac{2}{\lambda} \int_y^R \frac{n(x, y) r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (2)$$

Where λ wavelength, R is study ray, r discharge ray and y coordinate each point.

The index variation is reply of neutral density varying. In our case, it is Gladstone-Dale relation which allows us to calculate the refractive index of neutral particle:

$$n - 1 = N_n ((1 - \alpha) C_n + \alpha C_i) + n_e C_e \quad (3)$$

n being the index of refraction of the medium, N_n density of the neutrals, n_e density of the electrons, α the ionization level, C_n , C_i , C_e are the constants of Gladstone and corresponding respectively to the population of the neutrals, the ions and the electrons. In our case, the ionization level is very weak and thus the contribution of the particles charged is negligible. The variation of the optical way of the pencils of light is thus due only to the variation of the density of the neutrals species. The relation of Gladstone-Dale becomes then:

$$n - 1 = \rho C_g \quad (4)$$

The value of C_g depend to the wavelength. In our case, and $C_g = 1.96 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}$

relation (4) can be also written according to the wavelength λ , dephasing $\Delta\Phi$ between the fringes and the length L of the way of the beam inside the disturbed medium :

$$n - 1 = \frac{\lambda \Delta\Phi}{2\pi L} \quad (5)$$

using the relation (5) one determines the index of refraction of the medium, then one calculates starting from the equation (4) the density of neutrals N_n . The refractive index is then related to the temperature through the Gladstone -Dale equation and the ideal gas law:

$$T = T_0 \frac{P (n_0 - 1)}{P_0 (n - 1)} \quad (6)$$

Hence, the temperature distribution is calculated from (6), where T_0 and n_0 are the reference temperature and the reference refractive index of the ambient air, respectively. $T_0 = 293 \text{ K}$, and $P_0 = 1 \text{ atm}$.

3. RESULTS

Figure 2, 3 and 4 show respectively interferogram without application of corona discharge, interferogram with application of corona discharge and interferometric image which represent the difference between interferogram with and without application of corona discharge of helium gas, the interelectrode distance equals 10 mm and applied voltage 25kV.

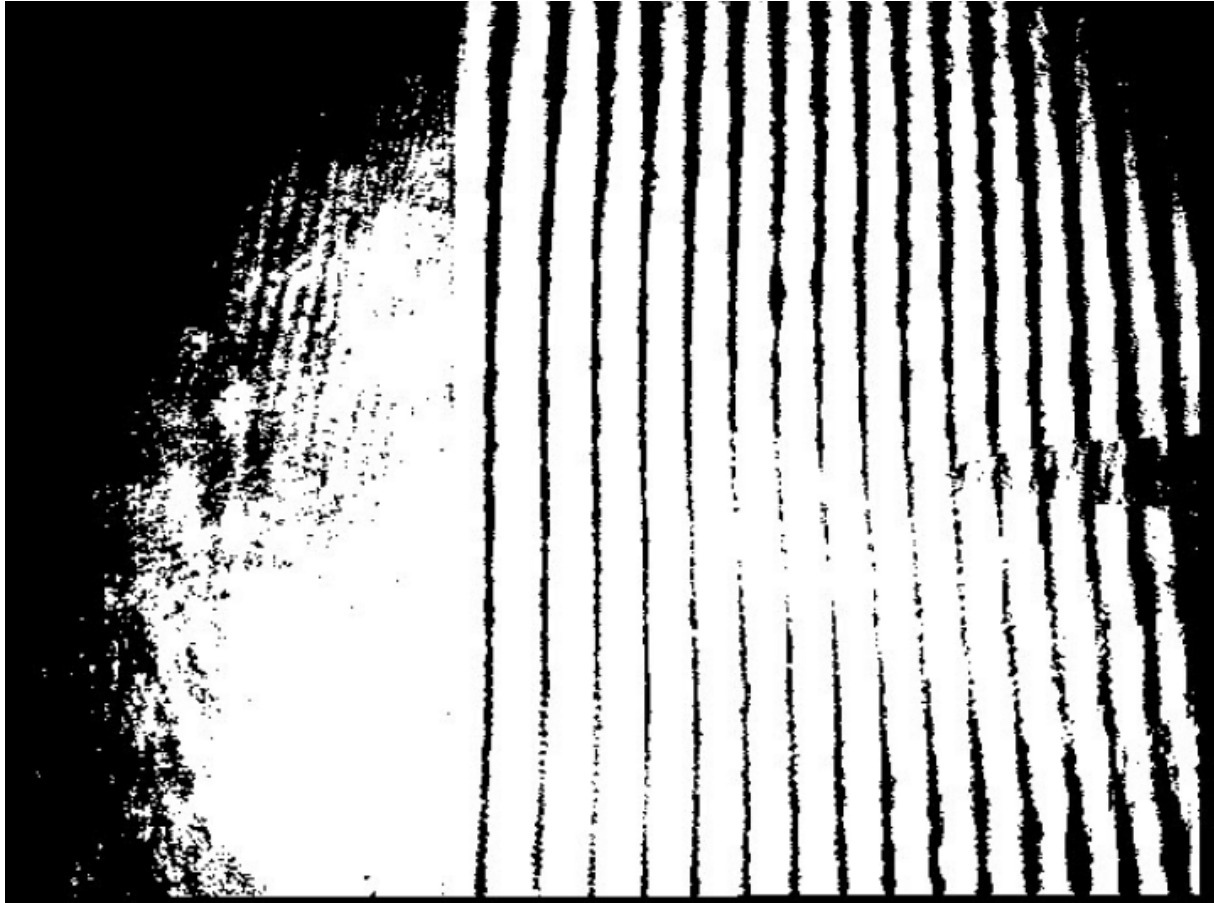


Fig 2. Interferogram of helium gas without application of corona discharge.

(interelectrode distance = 10 mm - pressure = 1 bar - temperature = 293K)

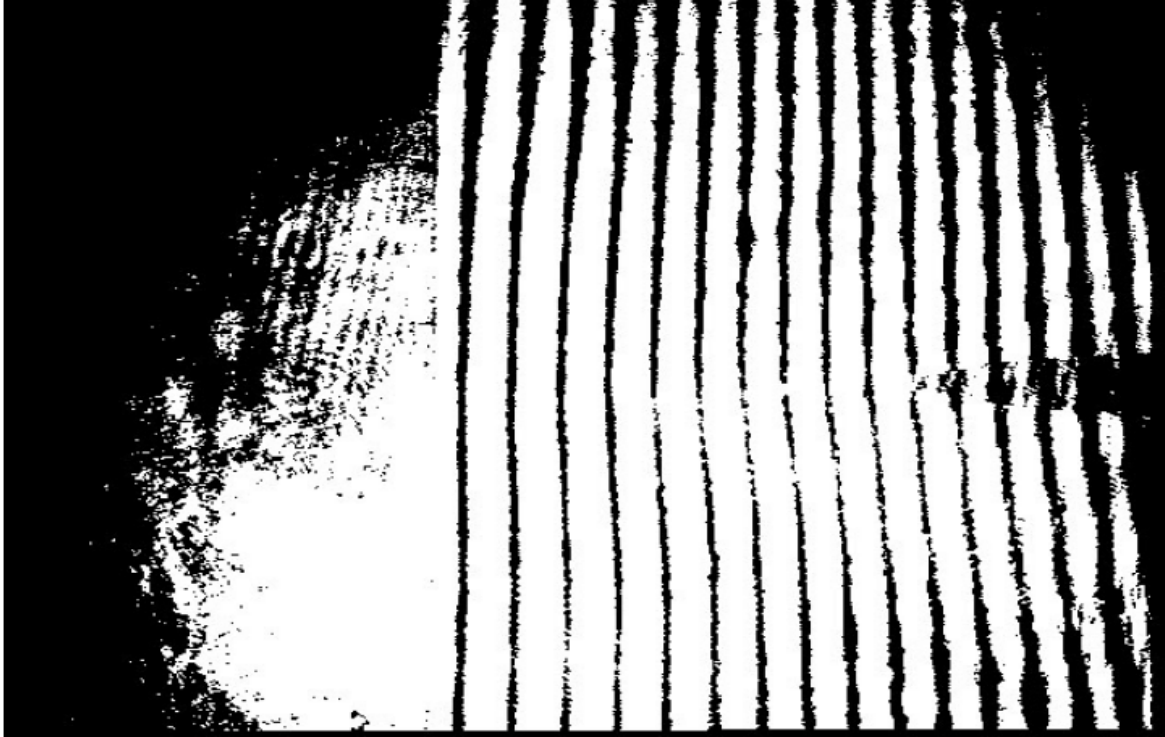


Fig 3. Interferogram of helium gas with application of corona discharge
(interelectrode distance = 10 mm- pressure = 1 bar - temperature = 293K)

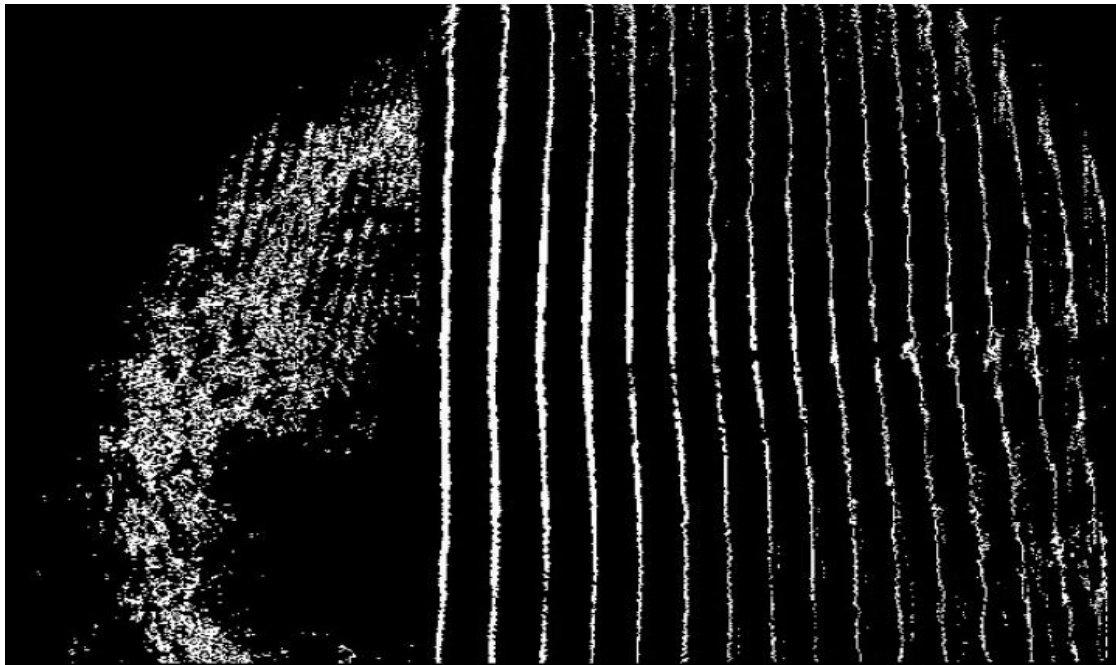


Fig 4. interferometric image of helium gas which represent the difference between the two interferograms obtained in Fig.2 and Fig.3, (interelectrode distance = 10 mm- pressure = 1 bar -temperature = 293K)

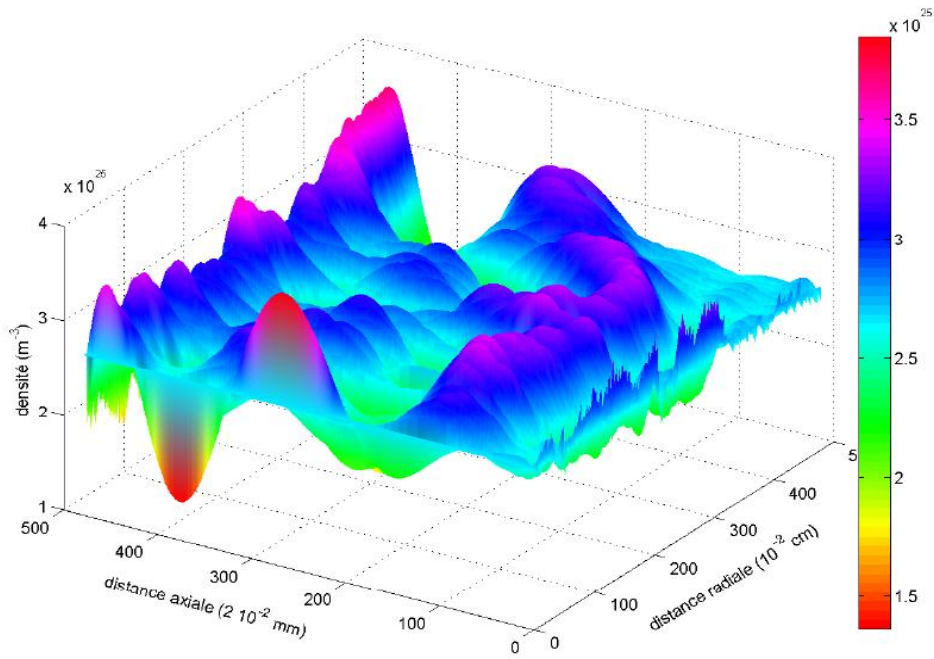


Fig 5. map of the helium density

(distance point plane = 10 mm-pressure = 1 bar -temperature = 293K)

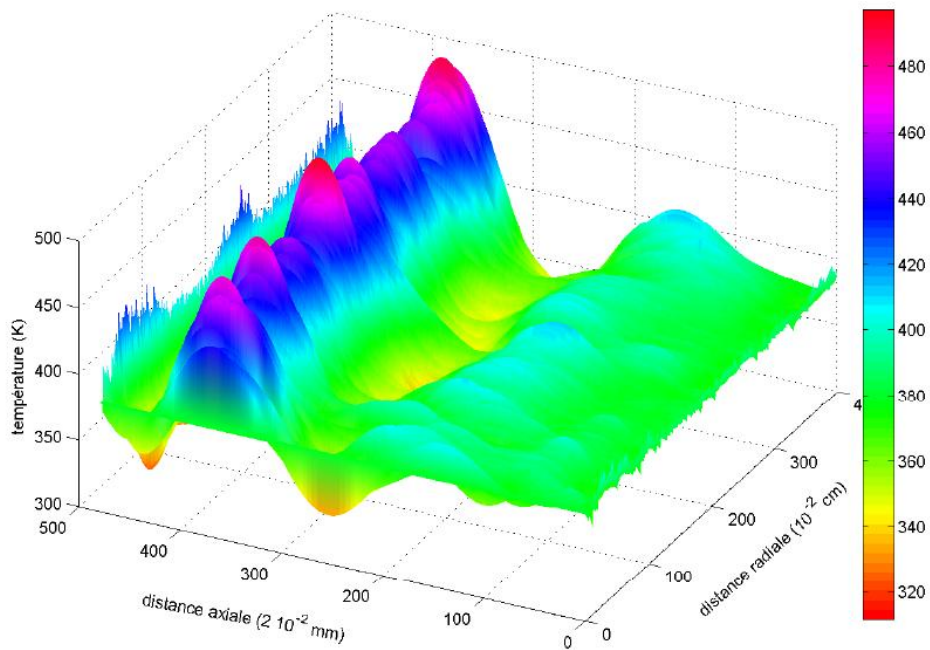


Fig. 6. map of the helium temperature

(distance point plane = 10 mm-pressure = 1 bar -temperature = 293K)

Image 5 and 6 represent respectively the cartography of refractive index, density and temperature of helium gas subjected to corona discharge. These images are obtained by a local numerical code which is based on Pearce method, Abel transformation and Gladstone – dale equation. We observe clearly on these images the effect of the discharge on the helium gas.

Indeed, in the discharge point plane the energy transferred by the charged particles to neutral particles causes an increase of temperature. So, the pressure in the center of the discharge increases substantially, and when it becomes high enough a shock wave is formed and expands radially. This causes a strong depopulation neutral in the heart of the discharge. this decrease leads to an increase of the reduced field and therefore to an increase in electron and causing overheating neutral, and thus a depopulation becomes, the accuracy of the calculated temperature is about 10 in the gap, apart in the vicinity of the point electrode and near the plane where the movement of neutral particles is perturbed.

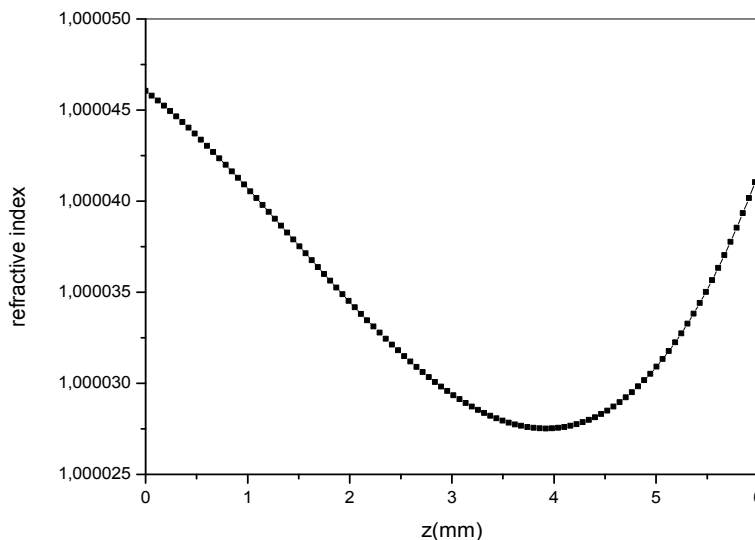


Fig. 7. axial profile of the helium refractive index at 760 Torr

Figure 7 shows spatial distribution of refractive index of helium gas along the axis when a voltage of 25 kV has been applied to the discharge electrode. The refractive index first decreases from the point until $z=4$ mm due to a energy transfer from electron, then increases until the cathode.

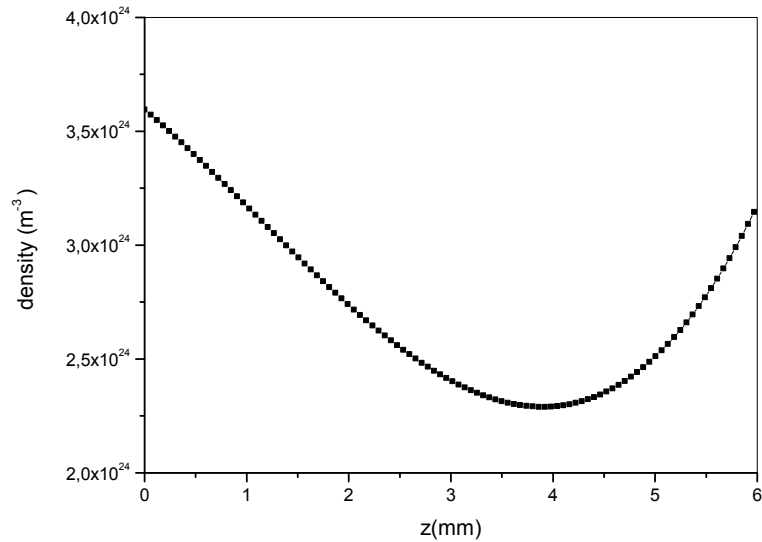


Fig.8. axial profile of the helium density at 760 Torr

Figure 8 shows spatial distribution of density helium gas along the axis when a voltage of 25 kV has been applied to the discharge electrode. The density first decreases from the point until $z=4$ mm due to the presence of the space charge which reduces the electric field in the intreelectrode space the rate of decrease is close to 10%;

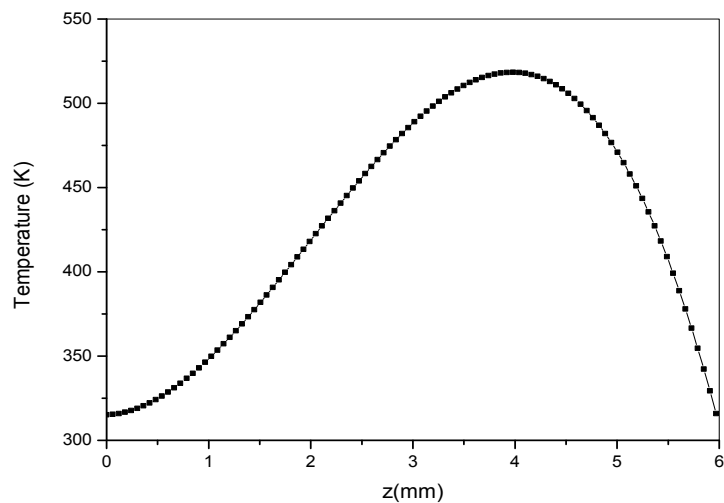


Fig. 9. axial profile of the helium temperature at 760 Torr

In Figure 9 we have represented the spatial distribution of temperature helium gas along the axis. The maximum temperature was observed on axis and was about 520 K. This evolution is

due to the local transfers of energy (of charged particles/neutral particles) which are not negligible even in the weak-current fields. Under such conditions of high pressures, where electrons are strongly collisional, the neutral gas is not only one more source of the charged particles, but it also intervenes with the general dynamics of the discharge. The temperature profile in the medium created by the discharge is slightly different. The maximum temperature (520 K), again appearing at the same place ($r = 0$, at $z = 4$ mm from the point).

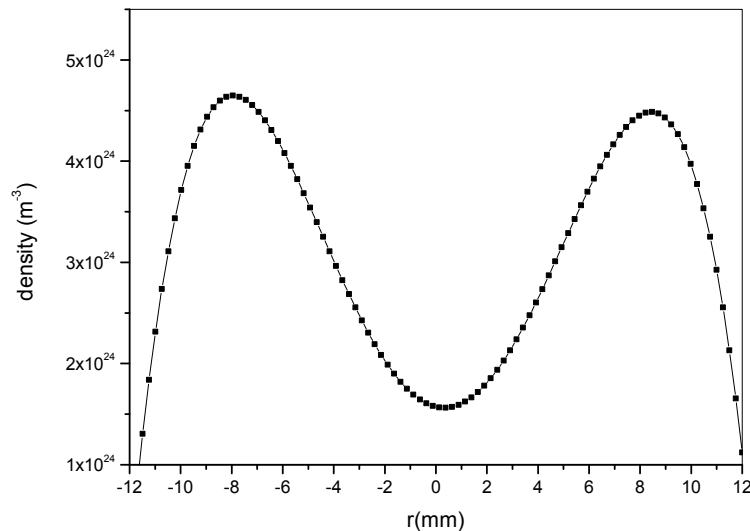


Fig.10. radial distribution of the helium density

(760 Torr - $z=3$ mm)

Figure 10 shows radial distribution of density helium gas when a voltage of 25 kV has been applied to the discharge electrode. We observe the wave propagation caused and created by corona discharge.

4. CONCLUSION

Indeed, in the discharge point plane the energy transferred by the charged particles to neutral particles causes an increase of temperature. So, the pressure in the center of the discharge increases substantially, and when it becomes high enough a shock wave is formed and expands radially. This causes a strong depopulation neutral in the heart of the discharge. this decrease leads to an increase of the reduced field and therefore to an increase in electron and causing overheating neutral, and thus a depopulation becomes .

The accuracy of the calculated temperature is about 10 in the gap, apart in the vicinity of the point electrode and near the plane where the movement of neutral particles is perturbed.

The density first decreases from the point until $z=4$ mm due to the presence of the space charge which reduces the electric field in the interelectrode space the rate of decrease is close to 10%.

The temperature profile in the medium created by the discharge is slightly different. The maximum temperature (520 K), again appearing at the same place ($r = 0$, at $z = 4$ mm from the point).

In general, this work shows the applicability of the Mach-Zehnder interferometry to analyse and diagnose any gaseous medium subjected to a corona discharge. We have obtained in particular a cartography of the index refraction, the density and the temperature distribution in all the space between the point and the plane. The calculations were based on earlier Gladstone-Dale relation using the Abel inversion. We have found that the helium temperature varying between 293 and 520K and density between 1.5×10^{24} and $4.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Thus the interferometry has a future application in controlling conditions of preparing advanced materials using a discharge method, or mapping chemical reactions, or Carbon nanotube manufacturing, where temperature control is an important factor.

5. REFERENCES

- [1] Shakher, C. and Nirala, A. K. A review on the refractive index and temperature profile measurements using laser-based interferometric techniques *Opt, Laser Eng.*, 1999, 31, 455–491.
- [2] Bechtel J.H. Temperature measurements of the hydroxyl radical and molecular nitrogen in premixed, laminar flames by laser techniques., *Applied Optics* ,1979, 18(13),2100–2106.
- [3] Mayinger, F., Feldmann, O. *Optical Measurements: Techniques and Application*. 2nd ed.. Berlin: Springer; 2001.
- [4] Gardiner, W.C, Hidaka, Y., Tanzawa T. Refractivity of combustion gases. *Combustion and Flame*, 1981, 40,213–219.
- [5] Drake, M. C. and Rosenblatt, G. M, Flame temperatures from Raman scattering *Chem. Phys. Lett.*, 1976 44(2), 313–316.

- [6] Daily, J. W. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames Prog., Energy Combust. Sci., 1997, 23(2) 133–199.
- [7] Rabat, H. and Izarra, C. check of OH rotational temperature using an interferometric method. J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, 37, 2371–2375.
- [8] Pitz, R. W, Cattolica, R., Robben, F. and Talbot, L. Temperature and density in a hydrogen—air flame from Rayleigh scattering Combust. Flame, 1976, 27, 313–320.
- [9] Eckbreth, A. C. and Hall, R. J., CARS thermometry in a sooting flame Combust. Flame, 1979, 36, 87–98.
- [10] Vest, C. M. Holographic Interferometry, New York: Wiley, 1979.

EMISSION VISIBLE DES IONS Er^{3+} INCORPORÉS DANS LA MATRICE CRISTALLINE SrF_2

S. Djellab ^{1,*}, M. Diaf ²

¹ Département de Physique, Faculté des Sciences, Université 20 août 1955 - Skikda, Skikda, Algeria.

² Laboratory of Laser Physics, Optical Spectroscopy and Optoelectronics (LAPLASO), Badji Mokhtar Annaba University, POB 12, 23000, Annaba, Algeria

RESUME

Les paramètres Judd-Ofelt (JO) Ω_t obtenus pour la matrice $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ sont : $\Omega_2= 1.226$, $\Omega_4= 1.106$ et $\Omega_6= 1.951$ (en 10^{-20}cm^2) avec un écart $\delta_{\text{rms}}= 0.251 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Ces paramètres donnent ensuite accès aux propriétés radiatives des ions Er^{3+} incorporés dans SrF_2 comme les probabilités de transitions radiatives et les durées de vie radiatives des principaux multiplets émetteurs des ions Er^{3+} . L'émission Stokes, dans le domaine visible, de la matrice $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ a été élucidée et les spectres de déclin de fluorescence sont enregistrés pour mesurer les durées de vie de fluorescence des niveaux émetteurs.

Mots clés: Erbium, spectre d'absorption, théorie de Judd-Ofelt, émission Stokes, déclin de fluorescence.

Author Correspondence, e-mail: djellab_sihem@yahoo.fr , s.djellab@univ-skikda.dz

1. INTRODUCTION

La recherche scientifique sur les ions luminescents de terres rares (TR^{3+}) se concentre sur leurs propriétés optiques car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet [1-8]. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications : comme les luminophores de la télévision, les scintillateurs à usage médical ou scientifique et les matériaux lasers.

Le choix de la matrice hôte est une étape primordiale pour développer l'efficacité des sources laser . Les matériaux de type MF_2 , où M est élément alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), ou du Cd,

ont des énergies de phonons faibles [9], cette particularité aide à minimiser la partie des transitions non-radiatives.

Notre travail est consacré à l'étude des propriétés radiatives des ions Er^{3+} incorporer dans une matrice cristalline SrF_2 , en utilisant la théorie de Judd-Ofelt (JO). Le principal but de cette étude est de sonder des émissions dans le domaine spectral visible. L'ion Er^{3+} est caractérisé par une large gamme de raies d'émission allant de l'UV au proche infrarouge en passant par de fortes émissions dans le domaine visible telles que le bleu, le vert et le rouge qui sont les principales couleurs de la lumière blanche. Ces émissions correspondent aux transitions $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$, respectivement.

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1. Mesure d'absorption

Le spectre d'absorption d'un monocristal SrF_2 dopé par des ions Er^{3+} d'épaisseur 3.6 mm respectivement avec une concentrations de $2.67 \times 10^{20} \text{ ion.cm}^{-3}$ est enregistré à température ambiante dans le domaine spectral de 300 à 1800 nm. Cette matrice est isotrope, donc un seul spectre d'absorption est enregistré en lumière non polarisée. Le spectre est divisé en deux domaines : le domaine infra-rouge de 770-1670 nm (fig. 1-a) et le domaine UV-Visible de 300 à 650 nm (fig. 1-b). Le domaine Infra-rouge est caractérisé par les transitions entre le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ est les niveaux excités $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$. Le domaine UV-Visible correspondant à l'absorption à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les différents multiplets proche UV-Visible des ions Er^{3+} ($^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

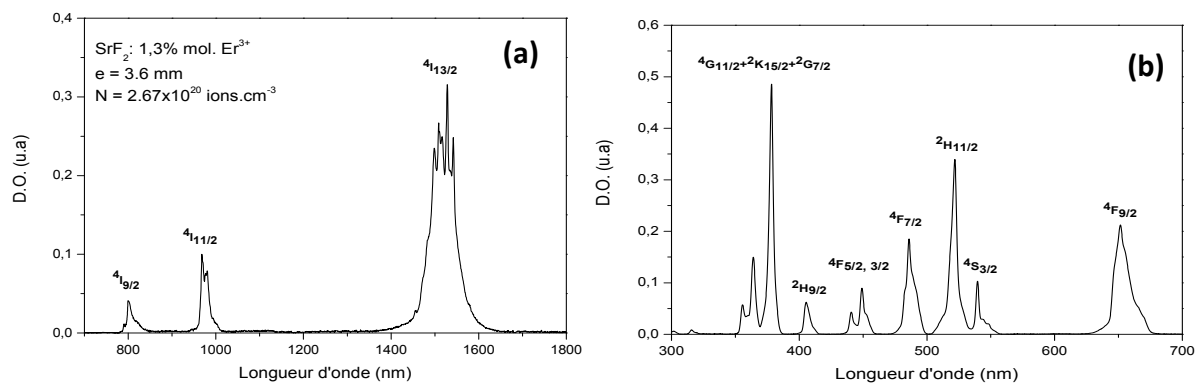


Fig.1. Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ (1.3% mol.)

(a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

2.2 Analyse de Judd-Ofelt

Nous avons exploité les spectres d'absorption en utilisant la théorie de Judd-Ofelt (plus de détails sur la théorie de Judd-ofelt voir les références [10-13]) pour mesurer expérimentalement, en premier lieu, les forces de transitions dipolaires électriques. L'ajustement de ces forces de transitions moyennant les paramètres phénoménologiques Ω_i dits de JO permet de calculer les forces de transitions.

Les forces de transition dipolaires magnétiques et électriques des transitions à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ vers les différents multiplets excités ($^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$) de l'ion Er^{3+} dans les matrices SrF_2 sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Forces de transition dipolaires magnétiques ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE}{}^{mes}$) et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE}{}^{cal}$) de $SrF_2 : Er^{3+}$

SrF ₂ : 1.3 % Er ³⁺					
Transition → $^4I_{15/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	($S_{JJ'}^{DM}$) (10 ⁻²⁰ cm ²)	($S_{JJ'}^{DE}{}^{mes}$) (10 ⁻²⁰ cm ²)	($S_{JJ'}^{DE}{}^{cal}$) (10 ⁻²⁰ cm ²)	$S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE}$ (10 ⁻²⁰ cm ²)
$^4I_{13/2}$	1517.3	0.7052	3.1622	2.9467	0.2155
$^4I_{11/2}$	977.1	0	0.7008	0.8108	0.1100
$^4I_{9/2}$	811.1	0	0.3539	0.1861	0.1678
$^4F_{9/2}$	654.1	0	1.5373	1.5257	0.0116
$^4S_{3/2}$	542.2	0	0.3265	0.4444	0.1179
$^2H_{11/2}$	520.9	0	1.492	1.494	0.0020
$^4F_{7/2}$	487.4	0	1.0015	1.3896	0.3881

Les paramètres JO (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6) ont été déterminés en tenant compte des 7 transitions et a donné les valeurs suivantes : $\Omega_2 = 1.226$, $\Omega_4 = 1.106$ et $\Omega_6 = 1.951$ (en 10⁻²⁰ cm²) avec un écart quadratique moyen $\delta_{rms} = 0.251 \times 10^{-20}$ cm².

Tableau 2. Probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans SrF_2

Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	$A_{DE} (s^{-1})$	$A_{DM} (s^{-1})$	$\beta \%$	$\tau_{rad} (ms)$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1517.3	115.50	31.09	100	6.822
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	977.1	138.87	0	84.68	6.098
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	2744.0	18.29	6.84	15.32	
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	812.0	66.65	0	56.25	8.44
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1746.8	50.34	0	42.48	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	4806.4	0.69	0.80	01.26	
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	654.1	1045.36	0	89.99	0.861
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1149.6	44.9	0	03.86	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1978.4	63.01	4.76	05.83	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	3362.4	1.26	2.36	00.31	
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	542.2	13335.98	0	67.44	0.505
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	843.8	540.95	0	27.31	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1218.4	39.31	0	01.98	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1632.2	63.97	0	03.23	

$\rightarrow^4F_{9/2}$	3171.8	0.67	0	00.03	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520.9	1688.42	0	89.65	0.531
$\rightarrow^4I_{13/2}$	793.3	60.93	47.76	05.77	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	1115.8	30.32	6.16	01.94	
$\rightarrow^4I_{9/2}$	1453.2	44.26	0.54	02.38	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	2559.3	4.75	0.10	00.26	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	13252.8	0.02	0	0.0009	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	487.4	2876.75	0	83.95	0.292
$\rightarrow^4I_{13/2}$	717.9	240.98	0	07.03	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	972.4	158.84	0	04.64	
$\rightarrow^4I_{9/2}$	1219.0	128.83	9.34	04.01	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	1912.2	2.72	9.46	00.36	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	4817.8	0.01	0	0.0004	
$\rightarrow^2H_{11/2}$	7562.0	0.52	0	00.02	

Les probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétique, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportés dans le tableau 2. Les durées de vie radiatives des niveaux $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ sont 6.822, 6.1, 0.861, 0.505, 0.531 et 0.292 ms respectivement avec de grandes valeurs des rapports de branchement de transition associées à ces niveaux vers le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ où les valeurs obtenues sont respectivement : 100, 85, 90, 67, 90 et 84%.

2.3 Emission visible de la matrice SrF_2 : 1.3% Er^{3+}

Le spectre d'émission à température ambiante des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 , sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ et dans le domaine $400 - 700 \text{ nm}$ est présenté sur la fig.2. Nous pouvons distinguer deux bandes d'émission :

- Une bande d'émission verte avec 2 pics intenses à 528 et 540 nm correspondant aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$ vers le niveau fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$. Ces niveaux sont probablement peuplés par transfert d'énergie non radiatif (relaxation multi-phonons) du niveau directement pompé ${}^4\text{G}_{11/2}$.
- Une bande d'émission rouge de faible intensité correspond à la transition ${}^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$.

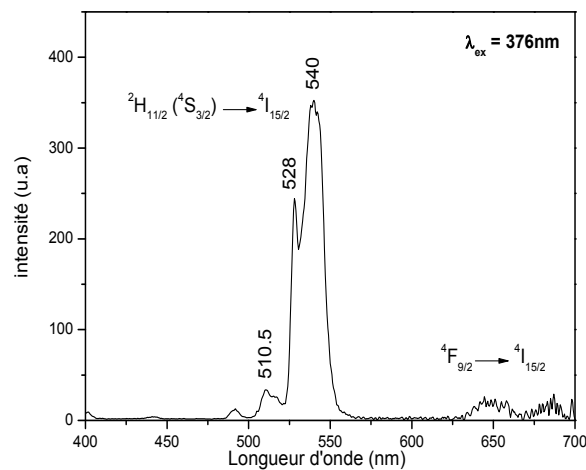


Fig. 2. Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$

2.4 Coefficient de gain optique

Nous pouvons estimer le coefficient de gain $G(\lambda)$ à une longueur d'onde λ par la formule [14] suivante : $G(\lambda) = N[\beta \sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{\text{abs}}(\lambda)]$

où $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à la longueur d'onde λ , N étant la densité total d'ions erbium et β est l'inversion de population définie comme $\beta = N_2/N$ [15]

La fig.3 présente la courbe de gain en fonction la longueur d'onde λ de la matrice SrF_2 : 1.3 % Er^{3+} dans le domaine de $500 - 570 \text{ nm}$. Le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% pour $\lambda = 528 \text{ nm}$.

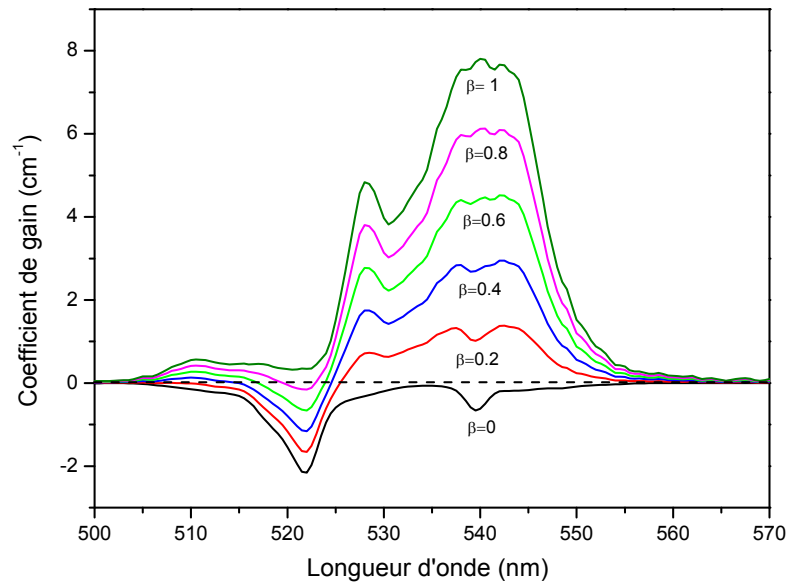


Fig. 3. Coefficient de gain de la matrice $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{Er}^{3+}$

2.5 Déclin de fluorescence

Les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de $\text{SrF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ ont été enregistrés entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$, et ils sont présentés sur la fig.4.

Nous avons enregistré la courbe de déclin de l'émission verte (${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) (Fig. 5). L'émission verte montre un déclin exponentiel traduit par la relation suivante $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ avec une durée de vie mesurée de $\tau_{\text{exp}} = 0,056 \text{ ms}$.

La durée de vie mesurée à partir de la courbe de déclin de la fluorescence lorsqu'il est combinée avec la durée de vie radiative calculée permet le calcul du rendement quantique radiatif par la relation : $\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$ [16].

Le rendement quantique radiatif η est égal à 72.8%. Cette valeur du rendement quantique révèle que la matrice SrF_2 un bon candidat pour un émission laser verte.

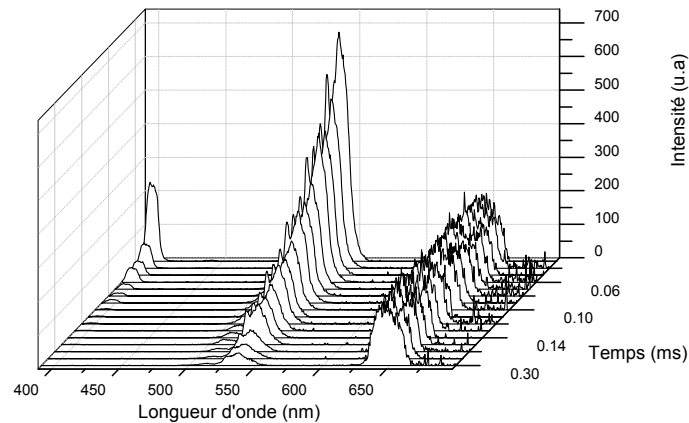


Fig.4. Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux

$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ sous excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$

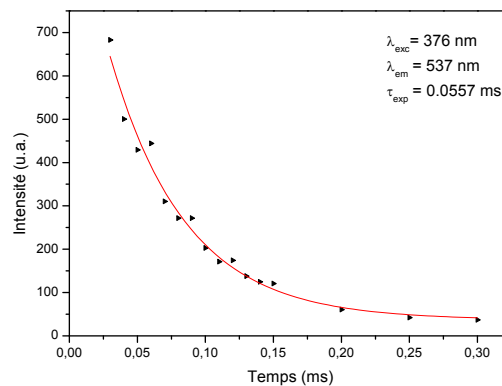


Fig.5. Courbe de déclin de fluorescence du niveau vert de $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$

3. EXPERIMENTAL

La méthode utilisée pour la croissance de l'échantillon est la méthode de Bridgman. Nous avons enregistré le spectre d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 de VARIAN. Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B dans le domaine spectrale 200-900 nm.

4. CONCLUSION

Nous avons mené une étude des propriétés radiatives des ions Er^{3+} diluées dans la matrice SrF_2 . En premier lieu, l'analyse Judd-Ofelt a donné les paramètres phénoménologiques Ω_t dits de JO. Ces paramètres donnent ensuite accès aux propriétés radiatives de la matrice $\text{SrF}_2:1.3\% \text{Er}^{3+}$ principalement les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents multiplets des ions Er^{3+} . Le spectre d'émission Stokes des ions Er montrent une forte intensité d'émission verte et une très faible émission rouge. La durée de vie mesurée de l'émission verte est de $\tau_{\text{exp}} = 0,056$ ms avec un rendement quantique radiatif η de 72.8%.

6. REFERENCES

- [1] Kaminskii A A 1996 Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Schemes (Boca Raton, FL: CRC)
- [2] Krauss G, Lohss S, Hanke T, Sell A, Eggert S, Huber R and Leitenstorfer A 2010 Nature Photon. 4 33
- [3] Koechner W 1996 Solid State Laser Engineering (New York: Springer)
- [4] Ranin R M 1997 Erbium-Doped Fiber Lasers (New York: Springer)
- [5] C. Li, J. Liu, S. Jiang, S. Xu, W. Ma, J. Wang, X. Xu, L. Su, Opt. Mater. Express 6 (5) (2016) 1571.
- [6] J. Šulc, M. Němec, R. Švejkar, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.V. Osiko, Opt. Lett. 38 (17) (2013) 3406.
- [7] C. Labbe, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorg e, M. Thuau, Opt. Commun. 209 (13) (2002) 193.
- [8] J. Yin, Y. Hang, X. He, L. Zhang, C. Zhao, J. Gong, Opt. Lett. 37 (1) (2012) 109.
- [9] Hayes W., Crystals with the Fluorite Structure, Clarendon, Oxford, 1974
- [10] Judd B R Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [11] Ofelt G S J. Chem. Phys. 37 (1962) 511
- [12] S. Djellab, M. Diaf, K. Labbaci, L. Guerbous, Phys. Scr. 89 (2014) 045101
doi:10.1088/0031-8949/89/04/045101.
- [13] F. Bendjedaa, M. Diaf, E. Boulma, S. Djellab, L. Guerbous, J.P. Jouart, J. Alloys. Compounds 693 (2017) 48
DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.155

- [14] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, *Optical Materials* 21 (2003) 743
- [15] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, J. Alloys. *Compounds* 123 (2000) 300
- [16] V.K. Rai, S.B. Rai, *J. Solide Stat. Commun.* 132 (2004) 647

LES VERRES ACTIFS

BEGGAS AZZEDDINE*, **REHOUMA FERHAT**

Laboratoire. LEVRES, Université Echahid Hamma Lakhdar, Eloued, 39000, Algerie

*beggasazz@gmail.com, (213) (0)6 68 15 90 93

RESUME

Dans le domaine des télécommunications optiques le besoin en composants actifs est très important pour réaliser des liaisons toutes optiques. Ces composants remplacent les composants électroniques caractérisés par une bande passante limitée. Ces amplificateurs optiques peuvent être réalisés par la technologie verre. Les verres utilisés sont dopés aux ions terres rares. Depuis les années quatre-vingt plusieurs verres ont été développés, dopés avec différents types d'ions terres rares. Une synthèse des travaux effectués dans ce domaine a été faite concernant les paramètres spectroscopiques d'ions terres rares dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera le produit ($\sigma_{em} \cdot \tau_{ad}$). Il paraît que les verres silicates dopés erbium donnent les meilleures performances pour la réalisation des composants actifs dans le domaine de l'optique.

Mots clés : Verres actifs, amplificateurs optiques, terres rares, verres.

Introduction

Dans le domaine des télécommunications optiques le besoin en composants actifs est très important pour réaliser des liaisons toutes optiques. Ces composants peuvent être réalisés par la technologie verre. Depuis plusieurs années, les recherches se sont tournées vers l'utilisation des verres actifs en optique, notamment pour deux applications phares que sont les amplificateurs optiques et les lasers [1]. Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares. Les propriétés des verres actifs pour l'optique intégrée dépendent à la fois de la nature du matrice hôte et de l'ion dopant. Les verres sont souhaitables pour les éléments optiques en raison de leur très bonne

transparence ainsi de leur bonne durabilité chimique aux sels et à l'eau [2]. Les ions terres rares ont été choisis pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes. Ces ions terres-rares présentent de nombreuses transitions radiatives allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. De plus, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population. Ces composants actifs remplacent les composants électroniques caractérisés par une bande passante limitée ainsi le signal lumineux doit être converti en signal électronique pour être amplifié puis reconverti en signal lumineux. Le débit de ces lignes est limité par la rapidité de composants électroniques des amplificateurs. Pour les amplificateurs optiques l'énergie nécessaire à l'amplification est obtenue sous forme de lumière par un rayonnement laser de pompe [3]. De plus, la bande passante dans un amplificateur optique n'est plus limitée par l'électronique et peut atteindre plusieurs centaines de gigahertz. Dans les verres dopés terre rares pour application amplificateur et laser, la concentration, l'environnement du terre rare ainsi que sa répartition au sein du verre sont déterminants. Il est possible de modifier ces paramètres en ajustant sur la composition de la matrice vitreuse ainsi que sur les conditions de fabrication.

Solubilité des ions terres rares dans les verres

Particulièrement pour la fabrication d'amplificateurs optiques intégrés, une forte amplification est nécessaire, par conséquent un niveau élevé de dopants optiquement actifs doit être réalisé. Or à forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares, ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des amplificateurs. Cela signifie que les ions ne doivent pas seulement être incorporés dans la matrice hôte de manière arbitraire, mais ils ne doivent pas former de clusters [4] car l'émission dans ces clusters est quasiment inexistante. Pour la plupart des applications la concentration en dopant utilisée dans les verres est faible [5] car lorsque l'on augmente cette concentration, la durée de vie diminue [6]. Les ions de terres rares sont liés aux atomes d'oxygène non-pontant dans la matrice vitreuse, donc pour augmenter la solubilité de terres rares dans un verre d'oxyde il faut augmenter le nombre d'oxygène non pontant. La structure du verre est responsable de la plus ou moins grande solubilité de terres rares [7].

Les verres actifs

Les travaux publiés sur le sujet des verres actifs sont très nombreux. Cependant, ce travail ne peut pas citer tous les auteurs ayant contribué aux travaux sur le sujet en question. On a synthétisé plusieurs travaux concernant les paramètres spectroscopiques d'ions erbium (Er), ytterbium (Yb) et le néodyme (Nd) dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates. Les résultats sont illustrés dans les tableaux ci-dessous.

Erbium Er⁺³

Pour sa transition $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$, cet ion a été choisi pour l'amplification dans la région de 1.5 μ m, dans la bande C (1.530 - 1.570) μ m. Qui est au centre de la troisième fenêtre des télécommunications et qui correspond à la longueur d'onde d'atténuation minimum des fibres optiques de silice. Pour obtenir cette émission, il est préférable d'exciter soit à 1480 nm soit à 980 nm. Une excitation à 1480 nm présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission, il est préférable d'utiliser l'excitation à 980 nm [8].

Erbium Er et / ou Ytterbium Yb

L'ion Yb⁺³ est un système simple à deux niveaux d'énergie qui possède un niveau absorbant entre 960nm et 1000nm. Après absorption à 980nm, il y aura un transfert d'énergie de l'ion Yb⁺³(niveau F5/2) vers l'ion Er⁺³ (niveau I13/2) sans perte notable d'énergie.

Néodyme Nd

Le néodyme pompé à 800 nm émet dans plusieurs longueurs d'onde dont les principales sont : 1300 nm, 1060 nm, et 860 nm. La longueur d'onde 1300 nm coïncide avec le second minimum d'atténuation.

I- Verres silicates

Ion	λ_a (nm)	σ_a (cm ²)	λ_e (nm)	σ_e (cm ²)	λ_e (nm)	σ_e (cm ²)	λ_e (nm)	T_g (°C)	n
Er	975-	0.095-	1480-	0.43-	1530-	0.44-	3.40-14.9	30	1.46
	980	0.68	1536	0.79	1550	1.08		0	
Yb	975-	1.80	-	-	977	0.67	0.7-1.2	1	

Nd	-	-	-	-	1038-	0.90-	0.137-	75	1.88	
					1076	4.74	1.090			3
					1325-	0.31-	0.327-			
					1366	0.82	0.926			
Er+Y	973-980	0.11-3.43	-	-	1534-	0.57-	4.1- 8.71			
b					1544	0.70				

II- Verres phosphates

Ion	λ_a (nm)	σ_a (cm ²)	λ_a (nm)	σ_a (cm ²)	λ_e (nm)	σ_e (cm ²)	σ_{ns}	T_g (°C)	N
Er	975-980	0.176-0.25	1515-1524	0.57-1.01	1500-1550	0.389-1.115	2.13-9.58	290	1.48
Yb	946-977	0.20-1.34	-	-	975-1026	0.369-1.32	0.7-2.0	1	2.29
Nd	-	-	-	-	1052-1064-1323-1324	2.00-6.48-0.89-1.13	0.17-0.53-0.32-0.356	608	
Er+Y	970-980	0.10-1.51	-	-	1533-1550	0.48-1.00	6.8-9.18		
b									

III- Verres fluorophosphates

Ion	λ_a (nm)	σ_a (cm ²)	λ_a (nm)	σ_a (cm ²)	λ_e (nm)	σ_e (cm ²)	σ_{ns}	T_g (°C)	N
Er	973-980	0.215-0.67	1516-1534	0.58-1.87	1516-1536	0.52-1.86	6.48-11.03	200	1.45
Yb	975-977	0.14-	-	-	975-1005	0.59-	0.73-1.28	1	

		0.175				1.07		46	1.59
								2	
Nd	-	-	-	-	1049- 1061 1300- 1327	1.70- 6.68 0.30- 1.45	0.14-0.498 0.262- 0.461		
Er+Y b	970-975	0.55-0.68	-	-	1500- 1530	0.52- 0.95	7.4-12.6		

Paramètres utilisés

σ_a , σ_e : Les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée respectivement, qui traduisent la probabilité d'absorption ou d'émission de photon.

τ : La durée de vie radiative, c'est le temps moyen pendant lequel les ions restent dans l'état métastable.

n : L'indice de réfraction (589.3nm).

T_g : Température de transition vitreuse au-dessus de laquelle le verre solide devient visqueux et peut être mis en forme.

λ_a , λ_e : Longueurs d'onde d'absorption et émission respectivement.

D'après cette synthèse on peut citer les remarques suivantes

La structure de verre affect d'une manière importante les propriétés spectroscopiques des ions terres rares. Un faible indice est préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée et la durée de vie radiative [9]. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Bi_2O_3 est importante [9], donc la durée de vie radiative diminue. Il est à noter que la section efficace est augmentée en utilisant plusieurs formateurs plutôt qu'un seul [10]. Le Phosphore augmente l'énergie maximale de vibration du réseau, il conduit donc à la diminution de la durée de vie non-radiative des niveaux les plus rapprochés. La substitution de SiO_2 par Bi_2O_3 dans la structure d'un verre silicate diminue l'énergie de phonon du verre, car ($E_{ph}(\text{SiO}_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{ph}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 500 \text{ cm}^{-1}$) par conséquent, la durée de vie radiative augmente. Tandis que l'addition de B_2O_3 dans un verre oxyfluoride silicate diminue

considérablement la durée de vie, cette diminution due à l'énergie de phonon élevée de B_2O_3 (1500 cm^{-1}), en comparant avec le silicate (1100 cm^{-1}), et phosphate (1200 cm^{-1}) donc la présence de B_2O_3 dans un verre silicate dopé Er provoque une relaxation multi-phonon rapide de $I_{13/2}$ vers $I_{15/2}$ [11]. Il est à noter que l'influence de l'indice du verre sur la durée de vie est beaucoup plus importante que l'influence de l'énergie de phonon du verre [9]. L'adjonction de l'antimoine Sb dans un verre silicate abaisse T_g et T_c (Température de cristallisation), mais augmente l'indice de réfraction considérablement jusqu'au (1.88) [12]. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Sb_2O_3 est importante [13], ce qui minimise la section efficace d'émission stimulée. Dans ce verre une séparation de phase est possible et les ions TR seront préférentiellement incorporés dans la phase riche en Sb_2O_3 [11]. Des verres à haute teneur en SiO_2 , en raison de leurs fortes liaisons covalentes Si-O-Si, permettent l'incorporation de faibles quantités d'éléments TR (500 ppm) [13]. L'incorporation de GeO_2 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, et augmente l'indice de réfraction, il a été observé que pour un verre silica-germanium dopé erbium la section efficace d'absorption à 980 nm est plus que le double que celle de la silice pure [14]. L'addition de Al_2O_3 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, minimise les pertes à la longueur 1550 nm et minimise l'atténuation dans ces guides d'ondes d'aluminosilicate [15]. Dans ce verre la section efficace d'émission augmente, tandis que l'énergie de phonon diminue avec la formation de liaison Al-O-Si [15]. La durée de vie du verre phosphate est moins élevée que celle du verre silicate à cause du groupe hydroxyle OH^- , ainsi le verre silicate a des propriétés mécanique et thermique mieux que le verre phosphate [16]. L'addition de B_2O_3 au verre phosphate améliore les propriétés mécanique et thermique de ce dernier, sans montrer l'effet quenching concentration [16]. Le fluor a été utilisé comme correcteur négatif d'indice, en liaison avec le phosphore pour obtenir un verre optiquement semblable à la silice, mais de température de fusion beaucoup plus basse [17]. Dans les verres aluminophosphates alcalins dopé erbium les sections efficaces d'absorption et d'émission augmentent quand le rayon atomique d'alcalins augmente dans l'ordre Li-Na-K [18]. Dans le but d'obtenir des verres réunissant les avantages des verres phosphates simples à cation alcalin (ceux-ci ont une bande de fluorescence étroite mais une médiocre stabilité chimique) [19], et ceux des verres à cation bivalent alcalino-terreux, (excellente stabilité chimique), des verres mixtes comportent un grand nombre de composants, ont été préparés, ces verres ont une très bonne stabilité chimique [19]. Le verre oxyfluorure aluminosilicate dopé Er^{+3} présente une bonne stabilité chimique et un facteur de mérite plus important que celles de

fluorosilicate et le verre ZBLAN [20]. Le comportement spectral du verre fluorophosphate sont intermédiaires entre le comportement de verres phosphate et fluoré [21]. Le dopage du verre fluorophosphate sulphate par le neodyme montre d'excellentes propriétés spectroscopiques par rapport aux verres phosphate et fluorophosphate purs, le Sulphate augmente considérablement la section efficace d'émission [22]. Pour le verre fluorophosphate (RF - RF₂ - AlF₃ - Al(PO₃)₃), il présente une bonne stabilité thermique quand les teneurs de RF et RF₂ soient les mêmes avec un grand nombre de composants RF et RF₂ sont inclus [23]. Tandis que l'introduction de PbF₂ et NaF avec des teneurs convenables dans un verre fluorophosphate augmente la stabilité thermique, l'introduction de PbF₂ diminue l'énergie de phonon légèrement [23].

Dépendance du gain avec la section efficace d'émission et la durée de vie de l'état excité

L'amplification étant due essentiellement au phénomène d'émission stimulée donc la section efficace d'émission σ_{em} doit être la plus grande possible. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée. La durée de vie de l'état excité (τ_{rad}), est également importante car plus elle est longue, plus l'inversion de population est facile à réaliser. D'autre part, elle représente la capacité du matériau à stocker l'énergie. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera donc le produit ($\sigma_{em} \cdot \tau_{rad}$), appelé le facteur de mérite [9, 24]. Les sections efficaces d'émission dépendent plus de la matrice que de l'ion. De même, les durées de vies, il est donc difficile de prendre en compte ces deux paramètres dans le choix de l'ion [25].

Comparaison

D'après ces résultats on peut dire que pour :

L'émission à 1.5 μ m

-Les verres fluorophosphates dopés Er sont caractérisés par une durée de vie importante, une section efficace d'émission importante et température de transition vitreuse très basse, ce qui impose de travailler à faibles températures. Ces verres sont fragiles chimiquement et mécaniquement.

-Les verres phosphates dopés Er ont une durée de vie et une section efficace d'émission moins importantes que celles des verres fluorophosphates. En revanche sa température de transition est un peu élevée que celle de fluorophosphates.

-Les verres silicates dopés Er ont une durée de vie le plus élevée et une section efficace d'émission comparable avec celle du phosphate, et un peu moins élevée que celle du fluorophosphate. La température de transition est suffisamment élevée. Ils ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

L'émission à 1.3 μm

Quatre ions terres rares ont une émission possible vers 1300 nm: Nd^{+3} , Pr^{+3} , Sm^{+3} et Dy^{+3} .

Le couple (phosphate-néodyme), donne les meilleurs performances pour l'amplification à 1300 nm car les verres phosphates dopés Nd ont un facteur de mérite maximal plus élevé que celui des verres silicates dopés Nd. Plusieurs travaux ont été publiés sur des structures à base de praséodyme estiment que le praséodyme constitue probablement l'avenir de l'amplification à 1300 nm [26].

Conclusion

Les verres silicates dopés erbium ont des propriétés spectroscopiques plus intéressantes et ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Il paraît que ce couple donne les meilleures performances pour la réalisation des guides d'ondes actifs dans le domaine de l'optique intégrée pour l'amplification dans la région de 1.5 μm . Le couple (phosphate-néodyme) donne les meilleurs performances pour l'amplification à 1300 nm.

Références

- [1] J.S. Hayden, D.S. funk, D.L. Veasey, P.M. Peters and N.A. Sanford, « Active materials for integrated optic applications », Part of the SPIE Conference on optical devices for fibre communications, Vol. 3847, pp. 186-196, Boston, Massachusetts, sept. 1999.
- [2] J. Barton et C. Guillemet. Le verre science et technologie (2005)
- [3] Chun-Xiao Liu, Bo Peng, Wei Wei, Shu Cheng, Wei-Nan Li, Hai-Tao Guo, Yuan Shen, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 295 (2013) 85–88
- [4] B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, "Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass", Comptes rendus-Chimie, 5 (12), 2002, p. 865.
- [5] Michel J. F. Digonnet, Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, Marcel Dekker, Inc, Standford, California, 2001.

- [6] O. K. DEUTSCHBEIN, C. C. PAUTRAT, I. M. SVIRCHEVSKY, Les verres phosphates nouveaux matériaux laser, *Revue de physique appliquée*, Tome 2, 1967, Page 29
- [7] M. J. Weber, J. I. Lynch, D. H. Blackburn, D. J. Cronin, Dependence of stimulated emission cross section of Yb⁺³ on host glass composition, *IEEE, J. Quantum Elect*, Vol. QE19, 1983, 10.
- [8] P. C. Pecker, N. A. Ollsson, J. R. Simpson, Erbium doped Amplifier
- [9] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, G. Wang, L. Hu, Z. Jiang, Effect of Bi₂O₃ on spectroscopic properties of Er⁻-doped lead oxyfluorosilicate glasses for broadband optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347 (2004) 197-203.
- [10] X. Zhou, H. Toratani, Evaluation of spectroscopic properties of Yb⁺³ doped glasses, *Phy. Rev*, Vol. 52, 1995, 22.
- [11] S. Shen, A. Jha, The influence of F⁻ ion doping on the fluorescence (4I_{13/2} → 4I_{15/2}) line shape broadening in Er⁺³ doped oxyfluoride silicate glasses, *Optical Materials* 25 (2004) 321-333.
- [12] B. J. Chen, G. C. Righini, M. Bettinelli, A. Speghini, A comparison between different methods of calculating the radiative lifetime of the 4I_{13/2} level of Er⁺³ in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322, (2003), 319-323.
- [13] D. DOROSZ, Rare earth ions doped aluminosilicate and phosphate double clad optical fibres, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical sciences*, Vol. 56, 2008, 2
- [14] G. Canat, Conception et réalisation d'une source impulsionnelle à fibre dopée Erbium-Ytterbium milli joule de grande brillance spectrale, thèse doctorat, l'école nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, (2006).
- [15] S. Tanabe, T. Hanada, Local structure and 1.5 μm quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 101-105.
- [16] A. F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, Yb⁺³ Er⁺³ codoped LaLiP₄O₁₂ glass: a new eye-safe laser at 1535 nm, *Journal of Alloys and Compounds*, 300.301, (2000), 123-130.
- [17] L. Zhang, N. K. Chen, L. Hu, High Er⁺³ concentration low refractive index fluorophosphate glass for evanescent wave optical amplifiers, *J. Physica B* 403, (2008) 3470-3472.
- [18] A. Renuka Devi, C. K. Jayasankar, Optical properties of Er⁺³ ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er⁺³ ions in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197, (1996), 111-128.

- [19] O. K. Deutschbein, C. C. Pautrat, I. M. Svirchevsky, Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, *Revue de physique appliquée*, Tome 2, 1967, 29.
- [20] A. Kermaoui, F. Pellé, Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{+3} -doped Phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 469, (2009), 601-608.
- [21] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J. L. Adam, Optical properties of Nd-doped fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998), 455-460.
- [22] S. Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, Specific features of photo and thermoluminescence of Tb^{+3} ions in $BaO.M_2O_3$ ($M = Ga, Al, In$). P_2O_5 glasses, *Journal of Luminescence*, 127, (2007), 637-644.
- [23] M. Liao, H. Sun, L. Wen, Y. Fang, L. Hu, Effect of alkali and alkaline earth fluoride introduction on thermal stability and structure of fluorophosphate glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 98, (2006), 154-158.
- [24] M. Liao, Z. Duan, L. Hu, Y. Fang, L. Wen, Spectroscopic properties of Er^{+3} / Yb^{+3} codoped fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence*, 126, (2007), 139-144
- [25] J. H. Choi, M. Alfred, M. Ashot, G. Shi Frank, W. Van Der Veer, Fluorescence and Nonradiative Properties of Nd^{3+} in Novel Heavy Metal Contained Fluorophosphate Glass, Hindawi Publishing Corporation, *Advances in OptoElectronics*, 39892, 2007, 8 .
- [26] Y. C. Ratnakaram, A. Viswanadha, R. Bull Mater, Correlation of radiative properties of rare earth ions (Pr^{+3} and Nd^{+3}) in chlorophosphate glasses. 01 and 05 mol%

EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF NiO:ZnO THIN FILMS

L. Herissi^{a,b,*}, L. Hadjeris^a, S. Azizi^a, N. Attaf^c

^a *Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité,
larbi Ben M'Hidi University - Oum El Bouaghi, Algeria*

^b *Larbi Tebessi University - Tebessa, Algeria*

^c *LCMI, Mentouri University - Constantine, Algeria*

* *hlabidi12@gmail.com*

Abstract

Figure I.1 *(ZnO)_{1-x}(NiO)_x thin films were prepared onto glass substrates by spray ultrasonic technique from zinc acetate dihydrate and nickel chloride hexahydrate solutions dissolved in distilled water. Substrate temperature, solution concentration, Nozzle-substrate distance and spray time were kept constant during all deposition process at 300°C, 0.05 mol/l, 7 cm and 15 min, respectively, with different values of x (x varies from 0.00 to 0.15). The annealing of these films were under air for 1 hour, at different annealing temperatures (300 °C, 400 °C and 500 °C). The aim of our work is to study the influence of nickel concentration and the annealing on the optical and electrical properties of (ZnO)_{1-x}(NiO)_x thin films.*

The deposited films were transparent in the Vis-NIR region, well adherent to the substrates, they have a present surface roughness and two structural phases (ZnO and NiO) for $x > 0.00$. With the increase of the annealing temperature, it was found that the Urbach energy decreases and the two optical gap values obtained are increased from 3.17 eV to 3.26 eV for the zinc oxide and from 3.45 eV to 3.66 eV for nickel oxide. At $T_R = 500$ °C, it is observed that there is a high electrical conductivity ($1.5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$) at $x = 0.15$.

Keywords : *(ZnO)_{1-x}(NiO)_x thin films, Spray ultrasonic, Annealing temperature, Optical properties, Electrical conductivity.*

INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF $Y_3Al_5O_{12}$ NANOCERAMICS DOPED 50% Ho^{+3}

I.Ianez¹, B.Rekik¹, M.Derbal¹.

¹LASICOM Laboratory, Faculty of Sciences, Saad Dahleb Blida 1 University.

ABSTRACT

The cubic garnet is one of the most important categories of materials. Essentially it dedicated to the field of Optics: Yttrium Aluminum Garnet (YAG) representing a host of good choice matrix. In this research work, we made the synthesis by reaction in the solid state; to get high powder (YAG) ceramics quality doped 50% with trivalent holmium ions. Deep phonon vibrational studies on optical properties by IR spectroscopy and Raman of the compound $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) doped 50% Ho^{+3} presented by the spectra IR and Raman sets or the characteristic IR absorption bands of bonds M - O (M = Y, Al) and active modes of internal vibration associated with the different frequencies of the material YAG: 50% Ho^{+3} are confirmed through the spectra of IR and Raman of the YAG respectively [1.2].

Keywords: cubic garnet; trivalent holmium; phonon vibrational studies; FT-IR; Raman.

Author Correspondence, e-mail: imanelanez@mail.com

1. INTRODUCTION

$A_3Al_5O_{12}$ Cubic Garnet materials have become the great choice for the development of new materials that are very favorable to optical applications, especially laser visualization, these host matrices have the desired characteristics: (physico-chemical, mechanical, optical, thermal ...) Yttrium Garnet Aluminum (YAG) is the famous known example because of its hardness and good conductivity, etc... . The structure of doped or not doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) material

belongs to space group Ia3d and crystallizes in a cubic system with a cell parameter of 12 Å, the elemental cubic cell contains eight form patterns (160 atoms). In this cubic structure, all the oxygen is identical to the number of 96 atoms per unit cell. Yttrium occupies the dodecahedral positions (24 atoms per unit cell) while the aluminum ions are found in two different octahedral sites (16 atoms per unit cell) and tetrahedral (24 atoms per unit cell) [3].

In order to broaden the scope and spectroscopic properties of $Y_3Al_5O_{12}$, it is generally doped with trivalent rare earth ions. The new one in this study is the doping of this cubic garnet matrix $Y_3Al_5O_{12}$ by 50% of the trivalent holmium ions, so there is a preferential site for the Ho^{3+} doping ion, it is the dodecahedral sites in substitution of the Y^{3+} ions, to have after a scintillation material instead of having a laser effect.

In this paper, we will expose, and discuss the optical spectra found by infrared and Raman spectroscopy of YAG ceramics doped 50% Ho^{3+} nanocrystals manufactured by the solid-state reaction method.

2. Experimental processes

The Powder $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics doped 50% with the holmium ions are elaborated (YAG: 50% Ho^{3+}) by the solid state reaction method. High purity compounds were used for the synthesis: Yttrium oxide (99.99%), Aluminum oxide (99.99%), with the doping oxide it is the Holmium one (99.99%) are well prepared and mixed thoroughly in an agate mortar, cold pressed at 4000 kg cm^{-2} into rectangular pellet of 30 mm in length and 0.3 mm^2 in section. and are maintained at a synthesis temperature of 1450°C during a long time, about dozens of hours in the following reaction The samples were synthesized by the solid state reaction accordingly to the following chemical equation:



After the preparation and elaboration of YAG, powders ceramics, doped with 50% Ho^{3+} , the prepared pellets shown in fig .1 were ground once more for further measurements. we launched the studies of characterizations by the X-ray patterns which they were obtained with a Bragg-Brentano Bruker D8 Advance diffractometer working with the Cu Ka radiation, thanks to a backward monochromator, then we also detailed the optic studies of characterization by the Infrared spectroscopy using a JASCO-4100 FTIR Fourier Transform Spectrometer as KBr pellets in the $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ region, and Raman Spectroscopy using a Horiba JobinYvonAramis where it was recorded at room temperature using a micro-

spectrometer Horiba Jobin-Yvon ARAMIS for excitation by 473 nm and 633 nm lines with a He Cd UV laser and He-Ne laser respectively.

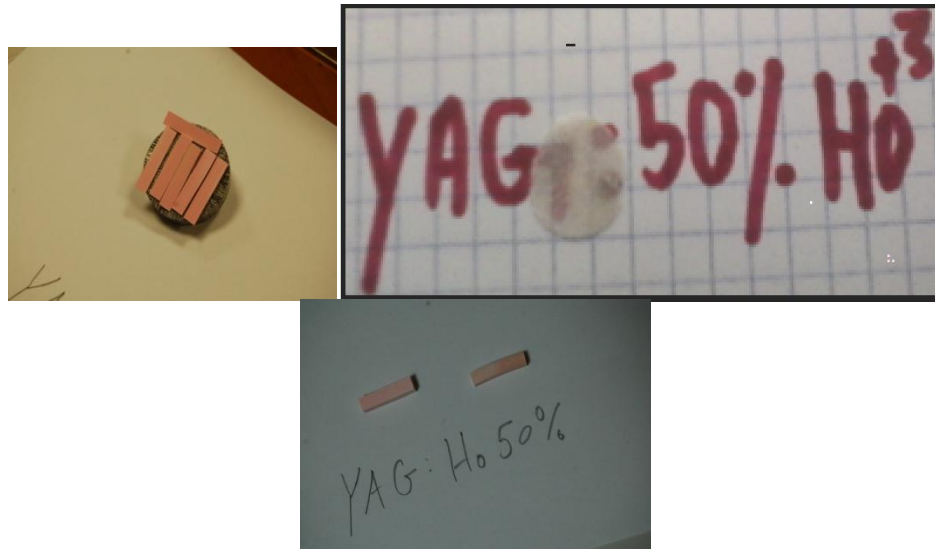


Figure 1: Photos of powder samples of YAG doped 50% Ho⁺³

2. Results and Discussion

XRD experimental patterns were used to calculate density, lattice parameters and crystallite size in the nanoceramis .The structural study by X-ray diffraction was carried out, **Fig. 2** shows the X-ray diffraction pattern on YAG doped 50% Ho⁺³ synthesized.

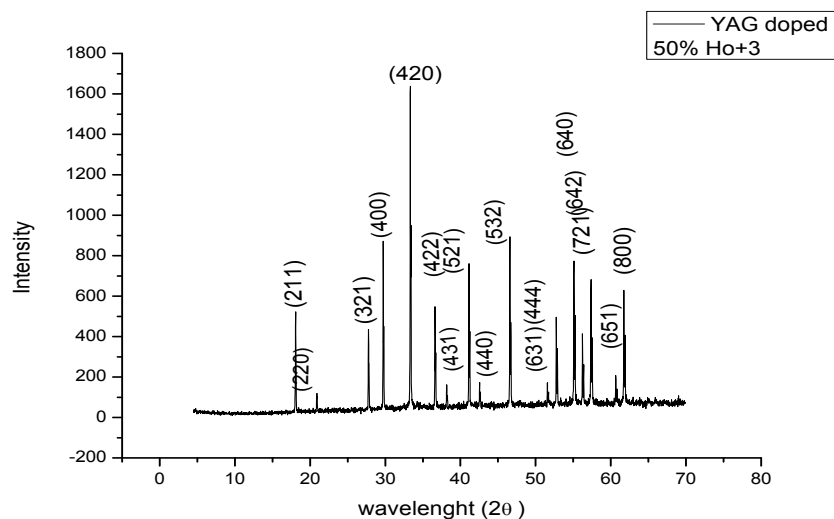


Figure 2: DRX diffractogram of 50% Holmium-doped Y₃Al₅O₁₂.

From the identification of the X-ray diffractogram peaks of Ho^{+3} doped YAG and the Bragg condition: ($2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$), we confirmed that the pure garnet phase which this material crystallizes in a cubic structure with a cell parameter, ($a = 12 \text{ \AA}$).

For the YAG which crystallized in cubic systems and O_h space group, the group theory predicts $3A1g + 5A2g + 8Eg + 14T1g + 14T2g + 5A1u + 5A2u + 10Eu + 18T1u + 16T2u$ Brillouin zone center modes where it predicts 25 Raman active modes only **the (3 A1g+8 Eg,+14T2g)** and 17 IR active modes of **T1u** symmetry. [4], for that reason there have been phonon vibrational studies IR and Raman to better understand the structures (bonds types, vibrational modes associated in a different frequencies ,...) of the YAG doped 50% Ho^{+3} .

The FTIR spectrum of YAG doped 50% Ho^{+3} (**Fig. 3**), deviated by two intervals, the first interval is started from 500-1000 cm^{-1} , we find here the appearance of the different modes of vibrations (stretching, bending) associated with the different frequencies **515, 569,696, 513, 724, and 789 cm^{-1}** , also the different types of bands M-O (M = Y, Al), of the host matrix $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ elements, for the second range, it is started from 1000 cm^{-1} to the end of the spectrum, here we obtained to others types of vibrations, these are external vibrations like H-O, C-H ect ...

The Raman spectra (**Fig. 4**) of YAG doped with 50% Ho^{+3} excited with 633 and 573 nm represent the Raman bands characteristic associated with the different frequencies similar to those of the YAG published in the literature, Raman spectra of YAG nanocrystals powder and ceramics are similar to the spectrum of a single crystal also. These well resolved and intense bands **372, 462, 596, 647, 721, and 835 cm^{-1}** are marked on (YAG: 50% Ho^{+3}) corresponding stretching, bending modes with others external vibrations.

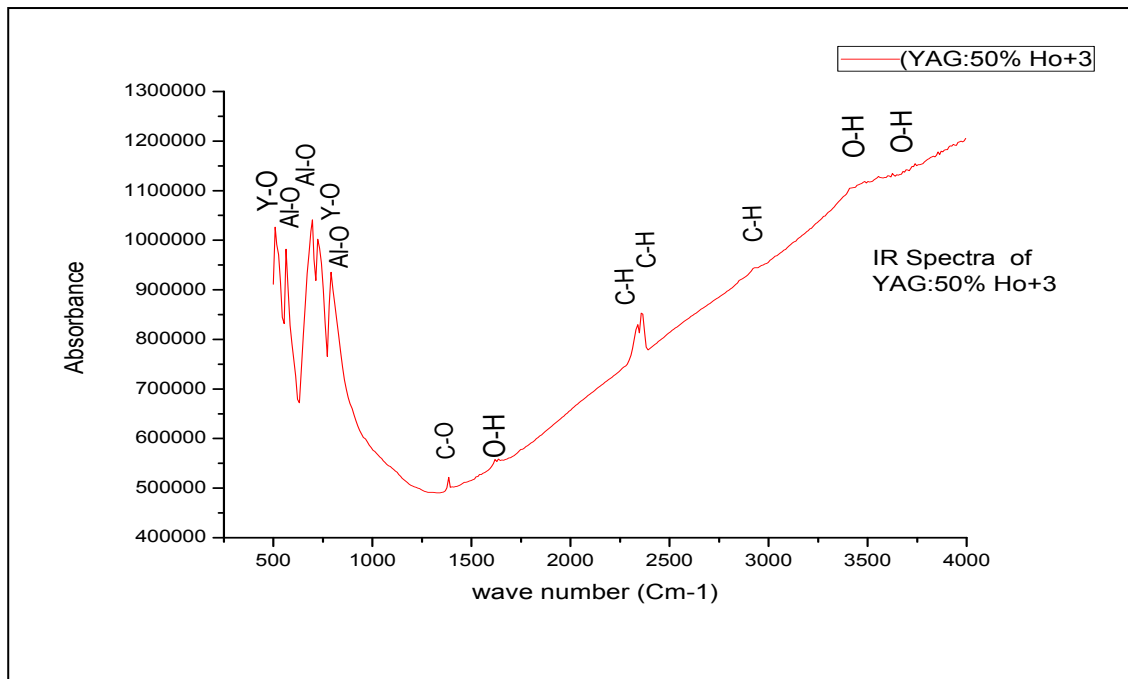


Figure 3: FTIR spectrum of YAG: 50% Ho⁺³

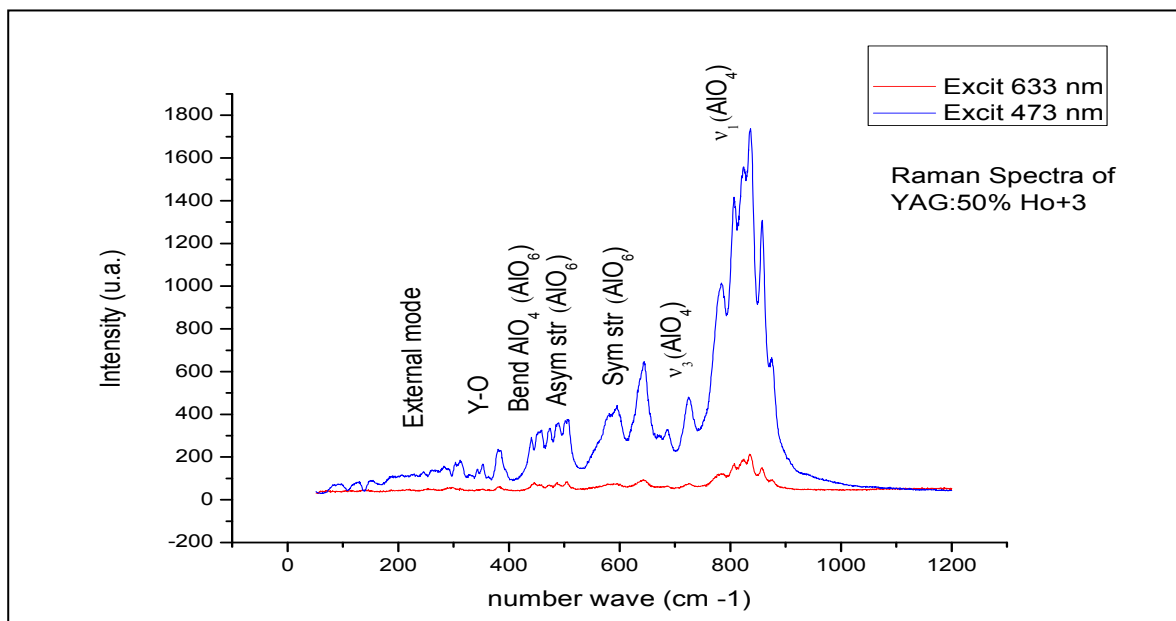


Figure 4: Raman spectra of YAG: 50% Ho⁺³

The **table 1** in bellow summarizes all the results represented by all the frequencies and the identification of the vibration modes obtained.

Table 1 Vibrational Assignment of at 50% H³⁺ doped YAG powder

YAG:50 % Ho+3	Positions of bands (cm-1)	Vibration modes [1,2,5,6]	YAG:50 % Ho+3	Positions of bands (cm-1)	Vibration modes [1,2]
IR Bands	515.785	Y-O	Raman Bands	835.820	ν_1 AlO4
	569.098	Asy.stretching AlO6		721.890	ν_3 AlO4
	696.111	Sym.stretching AlO6		647.263	Sy.Stret (AlO6)
	738.448	Stretching Y-O		596.019	Asy.str (AlO6)
	790.978	AlO4		462.688	Bend AlO4 (AlO6)
IR Bands	1384.486	C-O	Raman Bands	372.636	Y-O
	1649.487 [3000- 3600]	O-H		[82.089- 309.950]	External mode
	2370.008 ;2900	C-H			

4. CONCLUSION

In this work, we have studied and characterized by IR and Raman spectroscopy the optical properties of Y₃Al₅O₁₂ powder doped 50% with trivalent holmium ions by the solid-state reaction method. The results by structural analysis (XRD) carried out on the powders Y₃Al₅O₁₂: 50% Ho⁺³ confirmed the existence of the pure garnet phase. So the analysis carried out by IR absorption spectroscopy and Raman scattering on this new material ceramic (YAG: 50% Ho⁺³) demonstrated the presence of the absorption bands at well-determined frequencies by several comparing with published frequencies to identified and proved the crystal structure.

5. REFERENCES

- [1]: A.Lukowiak, R.J.Wiglusz, M.Maczka, P.Gluchowski, W.Strk, IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramis, Institue of low temperature and structure Research,Polish academy of sciences,P.O.Box 1410,50-950 Wroclaw2, Poland.
- [2]: M. Thirumavalavan, J. Kumar, F. D. Gnanam and P. Ramasamy, Vibrational Spectra of Y3Al5O12 Crystals Grown From Ba - and Pb – Based Flux Systems, Crystal Growth Centre, Anna University, Madras 600 025, India1985, Infrared phys. Vol. 26, No. 2, pp. 101-103, 198.
- [3]: G. Menzer, Die Kristallstruktur von Granat, Zeitschrift für Kristallographie 63 (1926) 157-158.
- [4]:K.Papagelis and S.Ves. Journal of Applied physics94, 6491(2003);AIP <http://dx.doi.org/10.1063/1.1623328>.
- [5]: D.Singh, S.Kadyan, S.Bhagwan.2017. J Mater Sci: Mater Electron (2017) 28:13478–13486. DOI 10.1007/s10854-017-7187-9.
- [6]: M.Malinowski, Z.Frukacz,M.Szuflinska, A.Wnuk,Optical transtitions of Ho+3 in YAG,Journal of Alloys and compounds 300-301(2000)389-394, PII: S0925-8388 (99)007707.

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES ET OPTO-ÉLECTRONIQUES DE COUCHES MINCES DE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

S.Tata^{1*}, L.Laidoudi^{1,2}, R.Cherfi¹, L.Chabane¹, A.Rahal¹

¹ Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, 16111 Alger, Algérie

² Ecole supérieure des sciences de l'aliment et des industries agroalimentaires
Avenue Ahmed Hamidouche, route de Beaulieu, El Harrach 16200-Alger

Resumé

Notre travail rentre dans le cadre des caractérisations optiques et opto-électroniques des couches minces à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Les couches ont été déposées à une température de porte substrat égale à 300 °C, par pulvérisation DC assistée d'un magnétron, sur plusieurs types de substrats compatibles avec les techniques de caractérisations utilisées. La spectrophotométrie UV-visible-IR a permis de déterminer l'épaisseur des couches, leur gap optique ainsi que leur indice de réfraction statique. Les jonctions Schottky (Au/a-Si :H) ont été caractérisées par la technique surface Photo-Voltage (SPV), qui permet d'estimer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, paramètre clé pour des applications photovoltaïques. Les résultats obtenus ont montré que les films élaborés sont photoconducteurs, et que les paramètres obtenus sont du même ordre que ceux rencontrés dans la littérature.

Mots clés : Couches minces, photoconductivité, technique SPV, longueur de diffusion, pulvérisation cathodique en continu.

Author Correspondence, e-mail: soniatata_pg@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Parmi les raisons et avantages ayant motivé l'intérêt porté au silicium amorphe hydrogène (a-Si:H), la possibilité de le déposer sur de grandes surfaces en couches minces [1] ou sur des surfaces non planes, avec un faible coût de fabrication, essentiellement dû à des températures de dépôt relativement faibles, sont les premières motivations des chercheurs et

industriels [2-7]. Ce matériau et ses alliages font l'objet d'un grand nombre de travaux sur le plan fondamental ainsi que sur le plan technologique [8,9] dans les domaines de l'optoélectronique [10-12] la microélectronique [13-15], la détection [16] ...etc. Ces matériaux peuvent être élaborés par diverses techniques. Toutes les études entreprises montrent que les propriétés du matériau dépendent fortement de la technique d'élaboration elle-même mais aussi des conditions de préparation. L'amélioration de la qualité du matériau passe par la réduction de sa densité de défauts dans le gap et l'augmentation de sa sensibilité à la lumière lorsque l'application visée est le photovoltaïque. En effet, ce matériau, déposé dans certaines conditions, peut être très photoconducteur. Cette propriété peut aussi être utilisée pour la caractérisation du matériau. De nombreux chercheurs ont utilisé les techniques opto-électriques sur les films désordonnés et semi-désordonnés ainsi que sur des dispositifs à base de ces films. Parmi ces techniques nous nous intéresserons dans ce travail à la méthode surface photo voltage (SPV) et à ses conditions de réalisation sur des structures Schottky à base de silicium amorphe hydrogéné a-Si :H.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les couches de silicium amorphe hydrogène (a-Si:H) ont été déposées à une température du porte-substrat de 300 °C, par pulvérisation DC assistée d'un magnétron, sur plusieurs types de substrats compatibles avec les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail. Une série d'échantillons est préparée à des débits de H₂ variant entre 0,3 et 2,8 sccm. Les autres paramètres de dépôt sont maintenus constants. Le débit d'argon est de 6,4 sccm et la pression totale est maintenue à $1,5 \times 10^{-3}$ mbar.

La technique la plus souvent utilisée pour mesurer l'épaisseur, le gap optique et de l'indice de réfraction statique (n_s) des couches de a-Si :H est la spectrophotométrie UV-visible-IR. Cette technique conduit à la détermination du coefficient d'absorption (α) dans le domaine énergétique 1,8 eV - 2,2 eV.

Les mesures SPV (Surface Photo-Voltage) et I-V-T (courant-tension- température) sur diode Schottky nécessitent la réalisation d'un dispositif Schottky formé d'un substrat en silicium monocristallin fortement dopé (c-Si (n^+)) comme contact arrière et d'un contact Schottky par évaporation d'un film mince semi-transparent d'or (25 nm) au-dessus de la structure a-Si: H /c-Si (n^+). Le schéma des échantillons étudiés dans cette configuration

(configuration sandwich) est présenté sur la **Fig.1**. Les contacts électriques et thermiques sont assurés par la laque d'argent.

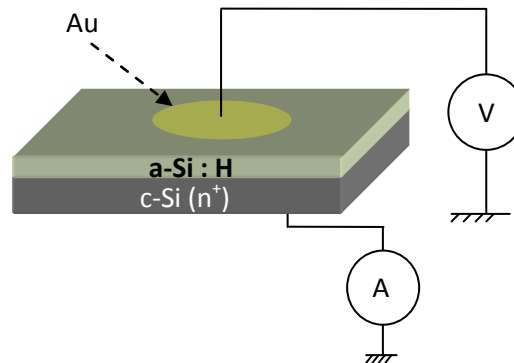


Fig.1. Configuration des jonctions étudiées.

La SPV se base sur la mesure de la réponse spectrale en tension de l'échantillon en circuit ouvert ($V_{OC}(\lambda)$), lorsqu'il est soumis à un flux de lumière monochromatique $\phi(\lambda)$. L'ajustement du flux de lumière incident à différentes longueurs d'onde pour une tension de circuit ouvert constante $V_{oc}(\lambda) = V_{OC\ SPV} = \text{cste}$, permet d'avoir une relation linéaire entre le flux ajusté ($\phi_{SPV}(\lambda)$) et la profondeur de pénétration du faisceau déterminée comme l'inverse du coefficient d'absorption, ce dernier étant déterminé à partir du spectre de transmission. Cette relation entre $\phi_{SPV}(\lambda)$ et $1/\alpha(\lambda)$ peut s'écrire d'après [17, 18] :

$$\phi_{SPV}(\lambda) \propto \left(\frac{1}{\alpha(\lambda)} + L_p \right) \quad (1)$$

L'extrapolation de la partie linéaire de $\phi_{SPV}(1/\alpha)$ permet de déterminer la longueur de diffusion des minoritaires L_p .

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Transmission optique

Dans cette partie, sont présentées les résultats obtenus par les mesures de transmission optique.

Dans la **Fig.2**, nous représentons l'évolution du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie ($h\nu$) de l'onde incidente. Le coefficient d'absorption représenté dans cette figure, est déterminé dans la zone de forte absorption du spectre de transmission optique.

Les valeurs des paramètres obtenus par les mesures de transmission optique sont résumées dans le **tableau 1**.

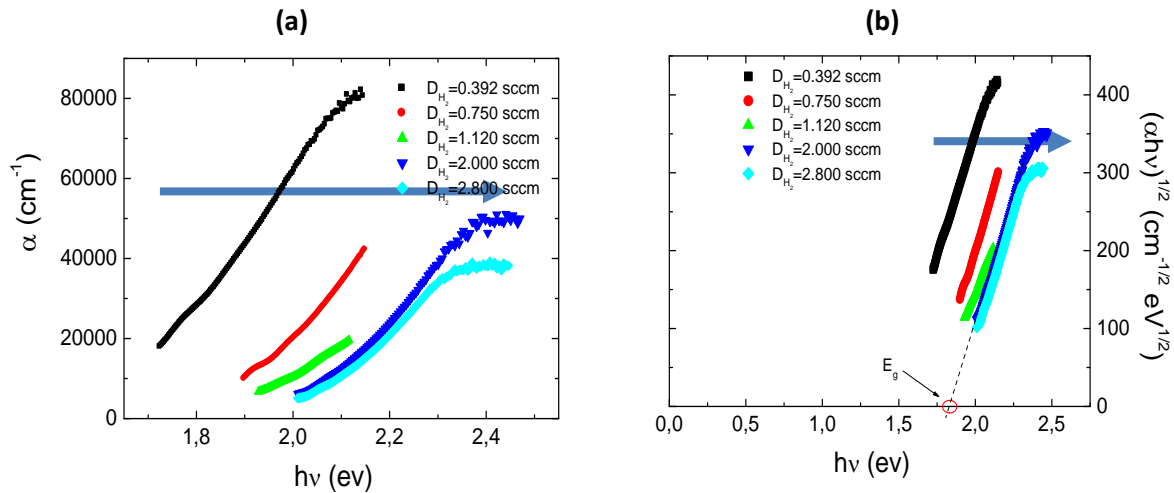


Fig.2. Evolution du coefficient d'absorption déterminé par transmission optique en fonction de $h\nu$ pour les échantillons déposés à différents débits d'hydrogène.

Tableau.1. L'épaisseur d , l'indice de réfraction statique n_s et le gap optique E_g des échantillons déposés à différents débits d'hydrogène.

Echantillons	D_{H_2} (sccm)	d (μm)	n_s	E_g (eV)
aSiH1	0,392	0,980	3,48	1,44
aSiH2	0,750	1,439	3,12	1,70
aSiH3	1,120	1,675	2,87	1,70
aSiH4	2,000	1,797	2,85	1,86
aSiH5	2,800	2,286	2,97	1,87

Nous remarquons que l'augmentation du débit d'hydrogène induit un déplacement du front d'absorption vers les hautes énergies de photons. Ce déplacement traduit l'élargissement du gap optique. Un exemple de la détermination de ce dernier (E_g) suivant la relation de Tauc ($(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_g)$ [19]) est présenté dans la **Fig.2(b)**. Il s'agit d'extrapoler la partie linéaire de la caractéristique $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ vers l'axe des énergies.

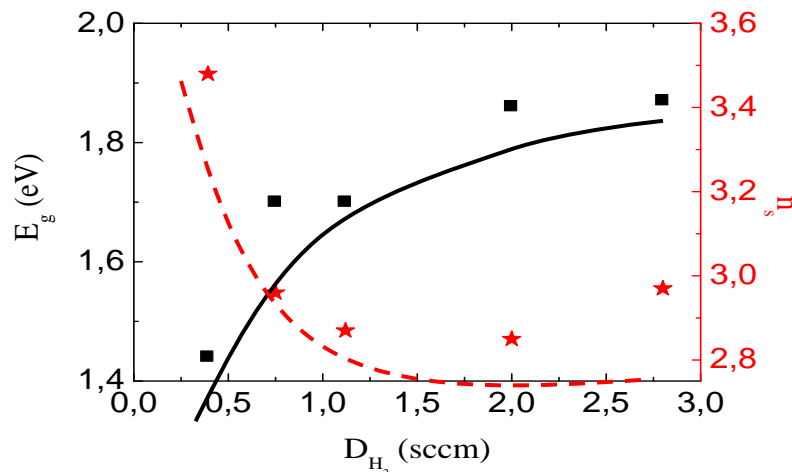


Fig.3. Variation du gap optique E_g et l'indice de réfraction statique n_s en fonction de débit d'hydrogène.

La **Fig.3** montre une augmentation de E_g en fonction du débit de l'hydrogène (D_{H_2}). Cette évolution est due à une modification de la densité d'états dans le matériau en fonction du contenu en hydrogène [20,21]. La figure (**Fig.3**) montre aussi l'évolution de l'indice de réfraction statique n_s en fonction de D_{H_2} . Nous observons une diminution de n_s de **3,48** à **2,8**. Les évolutions de E_g et de n_s sont liées à la compensation des liaisons pendantes par l'hydrogène ainsi qu'à la relaxation du matériau. Cette dernière provoque une réorganisation de la densité d'états aux voisinages des bords de bandes (de conduction et de valence) [22, 23]. La diminution de l'indice de réfraction traduit la diminution de la compacité du matériau [21, 24].

3.2 Caractérisations opto-électriques des jonctions Au/a-Si:H/c-Si (n^+)

Dans cette partie, sont présentées les caractéristiques courant-tension (I-V), sous obscurité et sous lumière à $T=40^\circ\text{C}$, des jonctions Au/a-Si:H/c-Si (n^+) qui présentent un

redressement et une tension de circuit ouvert (V_{OC}) mesurables, sous lumière blanche. Ces mêmes jonctions sont ensuite caractérisées par la technique SPV, ce qui nous permettra d'étudier la qualité photoconductrice des jonctions préparées.

Les mesures de conductivité sous obscurité (σ_d) et la photoconductivité (σ_{ph}) ont montré que la sensibilité ($S (T=40^\circ C) = (\sigma_{ph}-\sigma_d) / \sigma_d$) augmente de 2.5 à 6000 avec l'augmentation du débit de H_2 .

Les paramètres caractéristiques déterminés des I-V pour ces échantillons sont présentés dans le **Tableau 2**, ils présentent de faibles facteurs de redressement ($RR=I_{(1V)}/I_{(-1V)}$) mais des tensions (V_{OC}) mesurables comme le montre la **Fig.4**.

Tableau.2. Les paramètres caractéristiques issus des I-V sous obscurité sous lumière à $T=40^\circ C$.

ECH	D_{H_2} (mbar)	RR	V_{OC} (V)	I_{cc} (A)
aSiH1	0,392	2,63	0,02	$3,8 \times 10^{-8}$
aSiH3	1,120	4,47	0,15	$6,7 \times 10^{-7}$
aSiH5	2,800	4,94	0,35	$5,3 \times 10^{-7}$

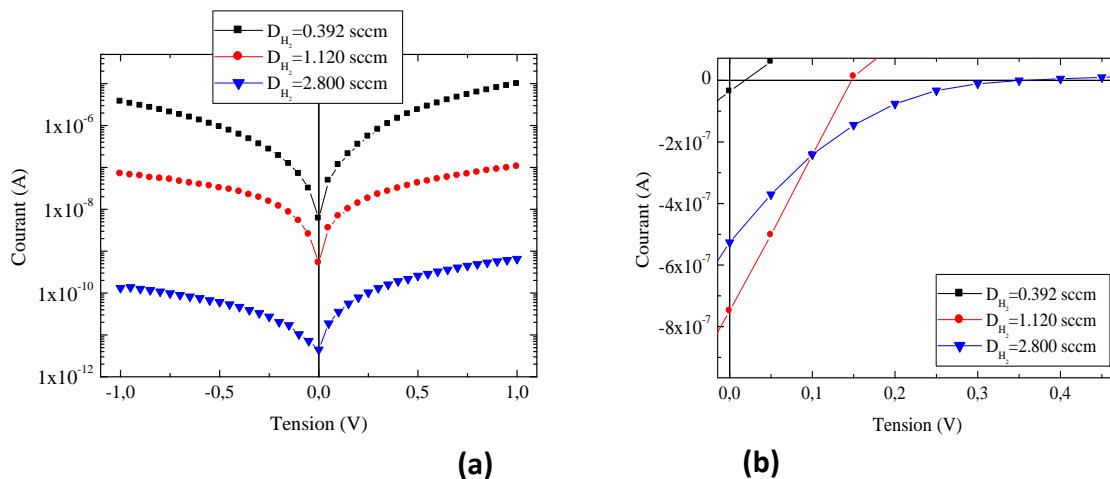


Fig.4 Les caractéristiques I-V sous obscurité **(a)** et sous lumière **(b)** à $T=40^\circ C$.

Les caractéristiques I-V de la **Fig. 4a)** montrent qu'une augmentation de D_{H_2} induit une diminution des courants direct et inverse.

Malgré leur faible redressement, les échantillons **aSiH1**, **aSiH3** et **aSiH5** se distinguent par une tension V_{OC} (**Fig.4b**), qui permet leur caractérisation par SPV. La technique SPV permet la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (L_p), qui représente un paramètre important dans la conversion photovoltaïque. Dans le cas des films de a-Si:H non-dopés, ces couches sont des semiconducteurs légèrement de type N, il s'agit donc de mesurer la longueur de diffusion des trous.

Les mesures SPV ont été effectuées à des tensions V_{OCSPV} choisies telles que le domaine de longueur d'onde correspondant à ces valeurs de tensions soit le plus large possible tout en ayant des valeurs V_{oc} aussi mesurables et stables que possible. Les valeurs de ces dernières sont reportées dans le **Tableau 3**. Il est important de signaler que nous avons réussi à appliquer la SPV malgré des faibles tensions de V_{OCSPV} (de l'ordre de 10^{-5} V) et malgré la perturbation des mesures observée (**Fig.5**).

Tableau 3: Les tensions V_{OCSPV} choisis pour chaque échantillon.

Echantillons	D_{H_2} (sccm)	V_{OCSPV} (mV)
aSiH1	0,392	0,05
aSiH3	1,120	2
aSiH5	2,800	25

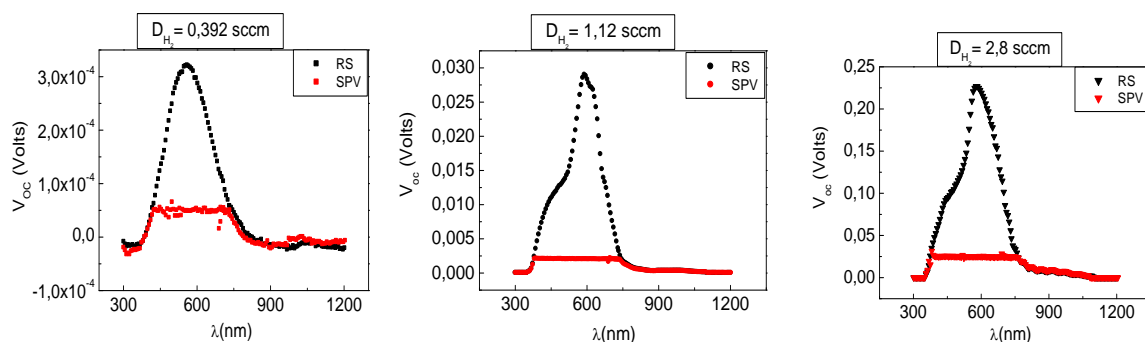


Fig.5: Les Réponses Spectrales en tension et la tension V_{OCSPV} choisis des jonctions présentent une tension de circuit ouvert.

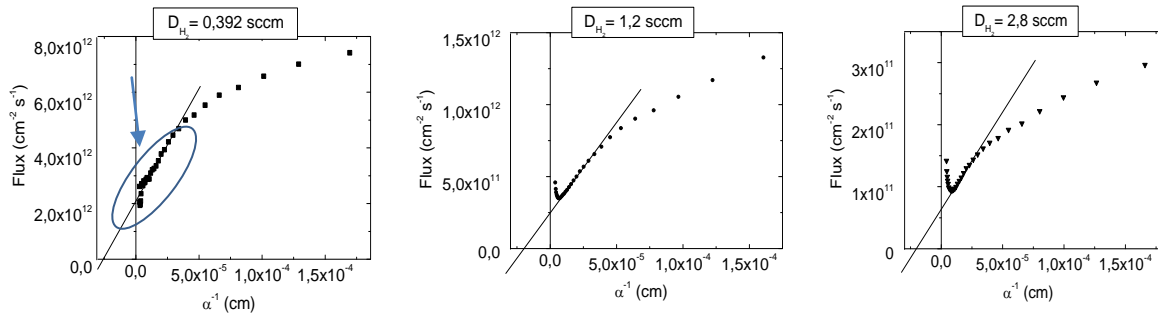


Fig.6 : Les courbes $\phi_{SPV}(1/\alpha)$ pour les échantillons déposés à différent débits d'hydrogène.

Rap

transmission optique. La variation du flux de photons (ϕ_{SPV}) en fonction de la profondeur de pénétration ($1/\alpha$), est présentée dans la **Fig.6** Nous pouvons observer que les deux échantillons déposés à des débits d'hydrogène de **1,2 et 2,8 sccm** présentent un domaine de linéarité qui permet par l'extrapolation de la courbe $\phi_{SPV}(\lambda)$ et $1/\alpha(\lambda)$ une estimation de L_p . Les longueurs de diffusions obtenues sont données dans le **tableau 4**, elles sont de même ordre que les longueurs de diffusion rencontrées dans la littérature, pour des films minces de a-Si:H élaborés par d'autres chercheurs [18, 25]. D'autre part ces mesures montrent que si la valeur de V_{oc} est trop faible (0,02V pour l'échantillon **aSiH1** ($D_{H_2}=0,392$ sccm)) la zone de linéarité est perturbée rendant la valeur de L_p moins précise (impossible). Nous pouvons néanmoins avoir une estimation de L_p de $0.25\mu m$.

Tableau 4: Les longueurs de diffusion apparentes (L_p) des échantillons déposés à différent débits d'hydrogène

Echantillons	D_{H_2} (sccm)	L_p (μm)
aSiH1	0,392	0.25
aSiH3	1,120	0,20
aSiH5	2,800	0,20

4. CONCLUSION

Dans ce travail nous avons pu voir l'effet de l'augmentation du débit d'hydrogène sur les échantillons de a-Si :H préparés par pulvérisation cathodique de assistée d'un magnétron. Nous avons retrouvé les résultats déjà reportés dans la littérature concernant même d'autres techniques d'élaboration à savoir que l'augmentation du contenu en hydrogène conduit à une diminution de l'indice de réfraction et un élargissement du gap résultant de la compensation des liaisons pendantes, dans le matériau par l'hydrogène et sa relaxation provoquée par la réorganisation de la densité d'états aux voisinages des bords de bandes.

Les échantillons réalisés avec ces conditions de dépôt ont présenté des propriétés de photoconduction intéressantes qui s'améliore lorsque le contenu en hydrogène augmente.

Sur trois de ces échantillons des jonctions Schottky ont été réalisées, puis caractérisées.

Les mesures électriques I-V sous obscurité et sous éclairage ont indiqué qu'elles présentent un faible redressement et une tension de circuit ouvert V_{OC} mesurable. L'application de la technique SPV est conditionnée la sensibilité à la lumière des couches, par l'apparition de V_{OC} , de sa stabilité et de sa valeur, qui ne doit pas être inférieure à $\sim 0,3$ mV.

La validité de la SPV dépend de l'apparition de la zone de linéarité entre le flux de lumière incidente (ϕ_{SPV}) et la longueur de pénétration ($1/\alpha$) du faisceau incident. Ceci nous a permis d'obtenir des longueurs de diffusion de l'ordre de apparente (L_p) de $0.2\mu m$ du même ordre que ceux obtenus dans la littérature pour d'assez bons échantillons [18, 25].

5. REFERENCES

- [1] K. S. Karim, K. Sakariya, A. Nathan. Mat. Res. Soc, (2003), 762, A20. 4.
- [2] C.Hengst ,S.B.Menzel ,G.K.Rane ,V.Smirnov ,K.Wilken, B.Leszczynska, D.Fischer and N.Prager . Materials, (2017), 10(3), 245.
- [3] Z.Q.Li, X. D.Li, Q.Q.Liu, X.H.Chen, Z.Sun, C.Liu, X.J.Ye and S.M.Huang. IOP PUBLISHING, Nanotechnology, (2012), 23, 025402.
- [4] G.Yoo, H.Lee, D.Radtke, M.Stumpf, U. Zeitner, J.Kanicki. Microelectronic Engineering, (2010), 87, 83–87.

- [5] M.N. van den Donker, A. Gordijna , H. Stiebig, F. Finge , B. Rech , B. Stannowski, R. Bartlb , E.A.G. Hamers , R. Schlatmann , G.J. Jongerden. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2007), 91, 572–580.
- [6] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L.Oberbeck, R.B. Bergmann, J.H. Werner, *Journal of Applied Physics*,(2000), 87 (5), 2639–2645.
- [7] A. Kanevce, W.K. Metzger *Journal of Applied Physics*, (2009), 105 (9), 094507.
- [8] D. E. Carlson and C. R. Wronski. *Applied Physics Letters*, (1976), (vol. 28, no. 11), 671–673.
- [9] U. Kroll, C. Bucher, S. Benagli ,I.Schonbachler , J.Meier , A.Shah , J.Ballutaud ,A.Howling , Ch.Hollenstein , A.Buchel , M.Poppeller. High-efficiency p-i-n a-Si:H solar. (2004).
- [10] M. Fortes, A. Belfar, A.J. Garcia-Loureiro. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, (2016), Volume 127, Issue 20, 9464 – 9473.
- [11] Kwang Hoon Jung, Sun Jin Yun, Seong Hyun Lee, Yoo Jeong Lee, Kyu-Sung Lee, Jung Wook Lim, Kyoung-Bo Kim, Moojin Kim, R.E.I. Schropp. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2016), Volume 145, Part 3, 368 - 374.
- [12] Yoo Jeong Lee, Seung Hyun Lee, Ruud E.I. Schropp, Kyu-Sung Lee, Jung Wook Lim, Sun Jin Yun. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2016), Volume 41, Issue 15, 6240-6246.
- [13] Jae-Seong Jeong, Yong-Huyn Kim, Chang-Kyun Park, Heon-Do Kim, Joongho Choi. *Microelectronics Reliability*, (2016), Volume 64, 640 – 645.
- [14] Jae-Seong Jeong, Yong-Hyun Kim, Chang-Kyun Park, Heon-Do Kim, Joongho Choi. *Microelectronics Reliability*, (2015), Volume 55, Issues 9–10, 1804-1810.
- [15] E. Herth, B. Legrand, L. Buchailot, N. Rolland, T. Lasri. *Microelectronics Reliability*, (2010), Volume 50, Issue 8, 1103–1106.
- [16] R. Gharbi , M. Abdelkrim, M. Fathallah, E. Tresso, S. Ferrero, C.F. Pirri, T. Mohamed Brahim. *Solid-State Electronics*, (2006), Volume 50, Issue 3, 367–371.
- [17] A. M. Goodman. *J. Appl. Phys*, (1961), 32, 2550-2552.
- [18] J. Dresner, D. J. Szostak, B. Goldstein. *Appl. Phys. Lett.* (1981), 38, 998-999.
- [19] J. Tauc. (1972). Ed. F. Abelès, North-Holland, Amsterdam.
- [20] M. H Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo. *Phys. Rev. B*, (1977), Volume 16, Issue 8, 3556-3570.

- [21] E. Bertran, J.L. Andújar, A. Canillas, C. Roch, J. Serra, G. Sardin. (1991), Volume 205, Issue 2, 140-145
- [22] H. Chen, M. H. Gullanar, W. Z. Shen. (2004). Journal of Crystal Growth, Volume 260, Issues 1–2, 91–101
- [23] M. Yamaguchi, K. Morigaki. (1999). Philosophical Magazine Part B, Volume 79, Issue 3. 387-405
- [24] J. Ristein, G. Weiser. (1985). Solar Energy Mat, Volume 12, Issue 3, 221-232
- [25] N. Beldi, J. Sib, L. Chahed, T. Smaï'l, T. Mohammed-Brahim, Z. Djebbour, J.P. Kleider ,C. Longeaud, D. Mencaraglia. Journal of Non-Crystalline Solids, (1993), Volumes 164–166, Part 1. 309-312

MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS ACTIFS LUMINESCENTS DANS LE ZnO PAR PHOTOLUMINESCENCE ET TSC

¹L. Chabane*, ¹N. Zebbar, ²Z. Zaaboub, ¹S. Tata, ¹M. Kechouane

¹ Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, 16111 Alger,
Algérie

² Laboratoire de Micro- et Opto-électronique et Nanostructure, Faculté des Sciences de
Monastir, Tunisie.

ABSTRACT

In this work, we have, experimentally, investigated the luminescence defect in ZnO thin film deposited onto crystalline Si substrate. The studied film was deposited by DC reactive sputtering technique, under (Ar + O₂) plasma at 373 K, during 1 hour and annealed at 573 K during 1 hour. The UV-Visible transmittance and ellipsometry characterisations revealed that the optical energy band gap and the film thickness are respectively, around to 3.35 eV and 50 nm. The photoluminescence spectrum measured at room temperature indicates that the deposited film presents a UV luminescence peak at 384 nm (3.21 eV). The current-potential-temperature and the stimulated current measurements indicate the presence of a shallow level with activation energy around to 0.35 eV, attributed to the interstitial zinc or oxygen vacancies.

Keywords: Zinc oxide, thin films, photoluminescence, TSC measurements, reactive sputtering.

Author Correspondence: L. Chabane, e-mail: lamia007ch@hotmail.com

1. INTRODUCTION

Jusqu'à l'heure actuelle, le développement et les besoins technologiques des dispositifs optoélectroniques (photo-luminescents et photo-détecteurs) ne cessent de croître [1, 2]. Pour pouvoir contribuer à l'amélioration d'un dispositif, il est impératif de bien comprendre le mécanisme de son fonctionnement et de pallier à ses limites, souvent dues aux processus d'élaboration. Parmi les matériaux les plus fréquemment étudiés, l'oxyde de zinc (ZnO) se

démarque par ses propriétés de luminescence très remarquables. Cependant, l'identification exacte de l'origine de ses pics de luminescence reste encore un sujet à exploiter.

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence la présence d'un défaut actif luminescent dans des films minces de ZnO déposés sur Si, par pulvérisation cathodique dc, en corrélant deux techniques de caractérisation : la photoluminescence (PL) et les Courants Thermiquement Stimulés (TSC).

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les films étudiés ont été déposés sur des substrats de silicium cristallin de type p, par pulvérisation cathodique dc, en utilisant un plasma froid d'argon (Ar) et d'oxygène (O₂).

Les spectres de photoluminescence ont été prélevés à température ambiante, en utilisant un banc de mesure optique contenant : Une diode laser (PDL-800B), Un spectromètre monochromateur de type 9030 de Scienetech et Un photodétecteur type « Single Photon Avalanche Photodiode ».

Les mesures de courants thermiquement stimulés (TSC) ont été effectuées dans un cryostat en faisant varier la température de l'azote liquide à l'ambiante (80 k - 300k). Un Keithley 617 pour la lecture du courant et un régulateur de température ont été utilisés.

2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette section nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour un échantillon déposé dans des conditions bien déterminées ($T_{\text{dépot}} = 373 \text{ K}$, $t_{\text{dépot}} = 1\text{h}$, $T_{\text{recuit}} = 573 \text{ K}$ et $t_{\text{recuit}} = 1\text{h}$) et pour lequel l'analyse des mesures de photoluminescence (PL) et de courant thermiquement stimulé (TSC) permettent de mettre en évidence l'objet visé dans ce travail. L'exploitation des spectres de transmittance UV-visible et d'ellipsométrie a montré que le gap optique et l'épaisseur du film déposé sont de l'ordre de 3.35 eV et 50 nm respectivement.

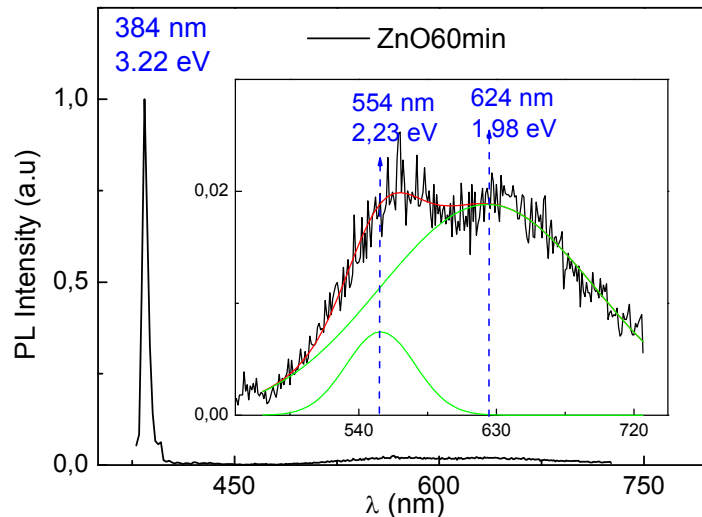


Fig.1. Spectre de photoluminescence du film de ZnO déposé pendant 1h de temps.

L'analyse du spectre de photoluminescence (PL) relevé à la température ambiante (Fig. 1), a montré que le film présente un pic à 384 nm (3.21 eV) (violet-bleu) d'une extrême faible intensité dans le visible ($I_{UV}/I_{Vis} = 50$), indiquant ainsi une très faible densité de défauts. Cet échantillon présente donc des paramètres prometteurs pour son application comme détecteur d'UV ou source photoluminescente, en soulignant qu'ils peuvent être améliorés par l'introduction d'une couche buffer entre ZnO et Si. Cependant, l'objet du travail réside dans la détermination de l'origine exacte de cette réponse (pic) caractéristique afin de la moduler et de la reproduire expérimentalement. Dans la littérature, il est rapporté que la luminescence « bleue » ou « violette » du ZnO est essentiellement due à la présence d'interstitiels de zinc ou de vacances d'oxygène [3]. Chacun de ces défauts introduit un niveau d'énergie superficiel proche de l'extrémité de la bande de conduction dans la bande interdite.

En général, la détermination de l'énergie d'activation des défauts (niveaux pièges) présents dans les films permet de les identifier. Nous avons donc complété les mesures de PL et de TSC de l'échantillon étudié (ZnO/Si) par des mesures de courant-tension-température (I-V-T). Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau1**.

Tableau 1: Paramètres caractéristiques de l'échantillon ZnO/Si: gap optique (E_g), pic de photoluminescence (Pic_{PL}), énergie d'activation du courant de saturation ($E_{a(I-V-T)}$) et énergie d'activation du pic de TSC ($Pic_{(TSC)}$).

	$E_{g_{optique}}$ (eV)	Pic_{PL} (eV)	$E_{a(I-V-T)}$ (eV)	$Pic_{(TSC)}$ (eV)
ZnO/Si	3.35	384 nm \Leftrightarrow 3.21 (eV)	0.35	191.3 K \Leftrightarrow 0.35 eV

L'analyse des mesures de TSC met clairement en évidence, à la température caractéristique 191.3 K, la présence de l'état piège situé à 0.35 eV au-dessous du bas de la bande de conduction. Ce résultat, par sa concordance parfaite, avec les résultats de mesure d'énergie d'activation du courant de saturation (0.35 eV) obtenu à partir des mesures I-V-T (non reportées ici) vient conforter la présence d'un niveau énergétique probablement responsable de la réponse UV (interstitiels de Zn (ou vacances de O) \Rightarrow bande de valence) dans les spectres de PL. L'étroitesse et la faible intensité du pic de réponse du niveau 0.35 eV révèle une très faible densité, en accord également avec les résultats de PL. Dans la littérature on attribue cette réponse à la présence d'interstitiels de zinc et de vacance d'oxygène [3].

4. CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence la présence d'un même défaut de structure électriquement actif, dans les films de ZnO, par le biais de deux techniques différentes, l'une électrique (TSC) et l'autre optique (PL). En ajustant les paramètres de dépôt de la pulvérisation dc, il y'a la possibilité de conférer aux films élaborés, des propriétés intéressantes pour leur application comme détecteur d'UV ou comme dispositif photoluminescent.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Ce travail rentre dans le cadre du projet de recherche CNEPRU, B00L02UN16042014123) (USTHB, Algérie)

6. REFERENCES

- [1] Sahai A., Goswamin N., *Ceramics International* 40, 2014, 14569–14578.
- [2] Kumar V., Ntwaeaborwa O., Swart H., *Journal of Colloid and Interface Science* 465, 2016, 295–303.
- [3] Djuriscic A. B. and Leung H., *Small*, 2, 2006, 944–961.

SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND JUDD-OFELT INTENSITY PARAMETERS OF Er³⁺ DOPED OXYCHLOROPHOSPHATE GLASSES FOR LASER APPLICATIONS

S. Amrouch^{1,2}, M.Chalal^{2,3}, A.Kermaoui³, A. Oulebsir^{2,3}, S. Zaiba^{2,3}, H. Zanane³, T. Djouama³, N. Abdedou³, O. Ziane³ and O. Lamrous¹

¹Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès(UMBB), Algérie

³Laboratoire d'Electronique Quantique, Faculté de Physique, USTHB-Alger, Algérie

ABSTRACT

A new series of Er³⁺ doped oxychlorophosphate glasses (NKAZCl) with the chemical composition based on (100-x) (NaPO₃-KH₂PO₄-Al₂O₃-ZnCl₂), with different xEr³⁺ molar ratio (0.5≤x≤2), were prepared by conventional melting quenching method. The spectroscopic properties of proposed glasses are investigated by applied Judd-Ofelt theories to calculate the oscillator strengths S_{cal}, the intensity parameters (Ω₂, Ω₄, Ω₆). The absorption and emission cross section (σ_{abs}(λ), σ_{em}(λ)) respectively, and also the optical gain cross section parameter, at 1.53μm of ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} transition of Er³⁺ ion are calculated by using Beer-Lambert law and the McCumber theory.

Keywords: Oxychlorophosphate glasses, Er³⁺, ZnCl₂, Al₂O₃, spectroscopic properties, Judd-Ofelt theory

Author Correspondence, e-mail: thiziri.samah@yahoo.com

1. INTRODUCTION

Considerable research has been conducted on Er³⁺ doped optical materials for improved quantum fluorescence performance in the visible and near infrared range [1-4]. The Er³⁺ as doping element of host matrixes, is known for its emission around the wavelength of 1.5μm

which is used in telecommunication devices. The phosphate glasses are able to embed relatively a high concentration of rare earth ions before reaching the quenching effect.

In this work we report the optic and spectroscopic properties of Er^{3+} doped NKAZCl glasses for different Er_2O_3 molar concentrations (0.5, 1 and 2% mol). An optimal composition has been obtained for this type of matrixes allowing a high fluorescence ratio at 1.53 μm . All results are compared to those of other glasses.

2. EXPERIMENTAL

Glass preparation:

The oxychlorophosphates glasses of molar compositions (100-x) ($\text{NaPO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$) with $0.5 \leq x \leq 2$, referred to as NKAZCl, were prepared by conventional melt quenching technique. The homogeneous mixture was transferred into a platinum crucible and kept in an electric furnace and then heated at 1050°C for 30min. In order to reduce the thermal and mechanical strains, the obtained glass samples were immediately introduced into the annealing furnace kept at 300°C for about 3h. The density for the prepared glasses was measured by using Archimedes principle, with distilled water as liquid-immersion.

Optical measurements :

The room temperature transmission (absorption) spectra were obtained for all samples in 190-1100nm range by using the optizen 2120UV spectrophotometer and JASCO FT/IR-4100 spectrometer in the range of 400 to 7000 cm^{-1} .

3. RESULTS AND DISCUSSION

Physical properties:

Table 1 illustrates the codes of glasses, and some physical properties of the glasses studies in the present work.

Table1 Glass codes, and physical properties of Er³⁺ doped oxychlorophosphate glasses

Codes	Density (g/cm ³)	n _d (580)	concentration N (10 ²⁰ ions/cm ³)
NKAZCl-0.5Er ³⁺	2.731	1.513	1.366
NKAZCl-1Er ³⁺	2.750	1.518	2.733
NKAZCl-2Er ³⁺	2.820	1.519	5.465

Optical properties:

The optical properties are defined as the maximum transmission window and the transparency of the different structures. The addition of ZnCl₂ and Al₂O₃ to the glasses, overcomes the hygroscopic nature of phosphates structures and increase the transparency of such as glasses (show Fig.1.).

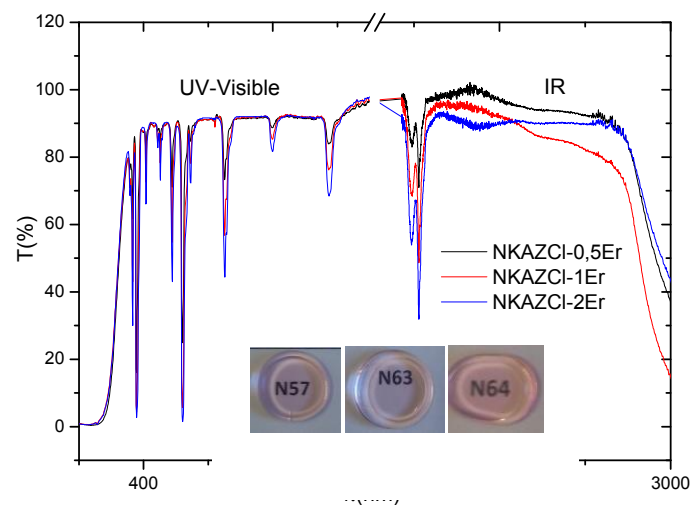


Fig.1. Transmission spectrum of NKAZCl doped Er³⁺ glasses in the region 190-3000nm

4. Spectroscopic properties of Er³⁺:

Absorption Spectrum

The absorption spectra of oxychlorophosphate glasses, doped with 0.5, 1 and 2% mol of Er³⁺ at room temperature, in the 190-1700nm wavelength range, are illustrated in Fig-2-. These spectra are composed of several absorption bands centered essentially at 6524, 10235, 12500,

15313, 18348, 19157, 20491 and 24570 cm^{-1} , corresponding to transitions from the ground state $^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ions to $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$ and $^2G_{9/2}$ excited states, respectively. The assignments of these transitions have been made on the basis of Carnall [7]. The absorption spectrum of present work is very similar to those of other reported Er^{3+} doped glass systems except for small changes in the peak position and relative intensities. This can be attributed to the nature of various ligand field of different glass matrices.

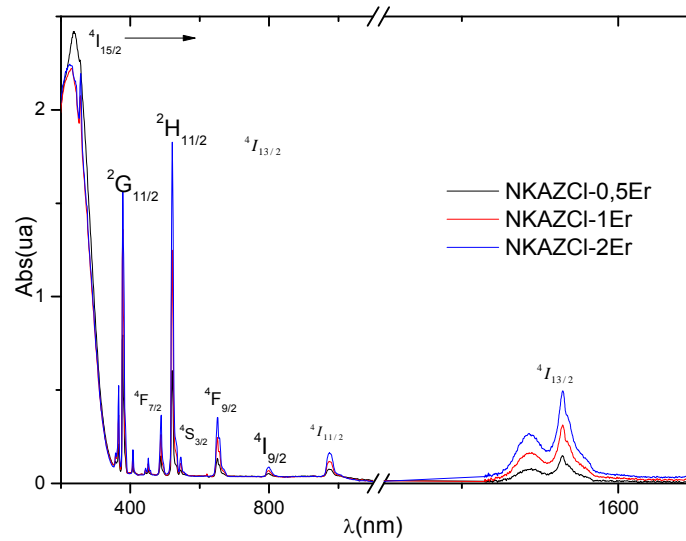


Fig.2. Absorption spectrum of NKAZCl doped Er^{3+} glasses in the region 190-1700nm

Judd Ofelt Analysis :

Judd–Ofelt analysis is applied to calculate the line strengths for electric dipole transitions between $|4f\alpha[S'L]J\rangle$ and $|4f\alpha'[S'L']J'\rangle$ states through the determination of phenomenological intensity parameters ($\Omega_t, t=2,4,6$). The procedure is based on comparison between expressions for the theoretical line strength (S_{cal}) (Eq 01), which contain the Ω_λ parameters and the experimental line strength (S_{exp}) (Eq 02) determined from the absorption spectra.

$$S_{cal} = \sum_{k=2,4,6} \Omega_k | \langle J' | U^{(k)} | J \rangle |^2 \quad [\text{Eq 01}]$$

(Where $(\Omega, t=2,4,6)$ are the host dependent JO intensity parameters and $\|U^{(k)}\|$ are the doubly reduced matrix elements of the unit tensor operator which are considered to be the independent of the host [7].)

$$S_{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \alpha(\sigma) d\sigma - S_{md} \right] \quad [\text{Eq 02}]$$

$(9n/(n^2+2)^2)$ is the Lorentz local field correction for the absorption band, N the concentration of ions / cm^3 , $\alpha(\sigma)$ the absorption coefficient in cm^{-1} , σ the wave number, n the refractive index, c the celerity of light, m and e the mass and electric charge of an electron, S_{md} the magnetic line strength.)

The experimental and theoretical line strengths obtained from the J-O analysis for the considered glasses are presented in **Table 2**. J-O intensity parameters are estimated by a least-squar fit between (S_{exp}) and (S_{cal}). The small variations in the values of root-mean-square deviation (RMS), indicate the good quality of the fit between experimental and calculated line strengths.

Table 2: Measured and calculated line strengths S ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$) of different transitions.

Transition	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	NKAZCl-0.5Er		NKAZCl-1Er		NKAZCl-2Er	
		S_{exp}	S_{cal}	S_{exp}	S_{cal}	S_{exp}	S_{cal}
${}^4I_{15/2} \rightarrow$							
${}^4I_{13/2}$	6540	1.941	1.320	2.698	1.960	2.167	1.480
${}^4I_{11/2}$	10266	0.5255	0.4510	0.5983	0.6560	0.5253	0.490
${}^4I_{9/2}$	12531	0.1754	0.2330	0.2123	0.2700	0.1788	0.23
${}^4F_{9/2}$	15360	0.9916	0.9800	1.289	1.260	1.067	1.04
${}^4S_{3/2}$	18348	0.2371	0.1690	0.2695	0.2620	0.2258	0.194
${}^2H_{11/2}$	19193	4.339	4.340	5.458	5.450	4.372	4.373
${}^4F_{7/2}$	20533	0.7875	0.6540	0.9266	0.9400	0.7505	0.725
${}^2G_{9/2}$	24570	0.2413	0.1920	0.3133	0.2890	0.2255	0.217

It observed from **Table2** that the line strength values of the hypersensitive transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ is larger than other transition. The Judd-Ofelt intensity parameters listed in **Table 3** have important values to investigate the local structure and bonding nature in vicinity of the Er^{3+} ions.

The Judd-Ofelt intensity parameters for all samples as follow the trend $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ which is similar to Er^{3+} doped phosphate and Tellurites glasses [8, 10]. The parameter Ω_2 is attributed to the symmetry of the surrounding media containing rare earth ion and a decrease in the symmetry is assigned to the increase in the Ω_2 value. Comparing our values of Ω_2 reported in **Table 3**, it is clear that the degree of covalency remains quite high as compared to chlorophosphate and oxyphosphate glasses [8-9] and very close to tellurite glasses [10]. On the other hand, the Ω_4 and Ω_6 parameters are related to the rigidity of the matrix.

The parameter $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ known as spectroscopic quality factor define the fluorescence intensity. These values are very high than NNPO and NNP30 glasses, and quite less compared with other glasses (**see table 3**).

Table3: Judd-Ofelt intensity parameters, $\Omega_{2,4,6}$ (10^{-20} cm^2), spectroscopic quality factor ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) of the different glasses samples and the root-mean-square deviation (RMS).

Samples	Ω_2	Ω_4	Ω_6	χ	RMS	
KNAZCl-0.5Er	5.13	1.20	0.75	1.59	0.093	Present work
	2	8	9			
KNAZCl-1Er	6.50	1.38	1.17	1.17	0.040	Present work
KNAZCl-2Er	5.15	1.22	0.87	1.40	0.038	Present work
	4		0			
55P ₂ O ₅ -40BaO-5Al ₂ O ₃	4.67	1.37	0.77	1.78	-	[8]
NNP0 (chlorophosphate)	3.36	0.51	1.51	0.33	-	[9]
NNP30	3.79	0.13	1.21	0.10	-	[9]
TeO ₂ -ZnO-Nb ₂ O ₅ -BaF ₂ -Er ₂ O ₃ - Yb ₂ O ₃	5.97	1.97	0.88	2.24	0.073	[10]

IR Emission properties : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition

We have calculated, absorption cross section, $\sigma_{abs}(\lambda)$, emission cross section $\sigma_{em}(\lambda)$, and optical gain cross section of the ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) laser transition using the Beer-Lambert Law and McCumber theory. Using the Judd Ofelt parameters, we have also calculated the spectroscopic parameters as : the transition probabilities A (S^{-1}), radiative life time τ (ms), and branching ratio β (%), for the transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Er^{3+} ion. It observed from **table 4** that the sample KNAZCl-1Er^{3+} has the highest value of σ_a and σ_e .

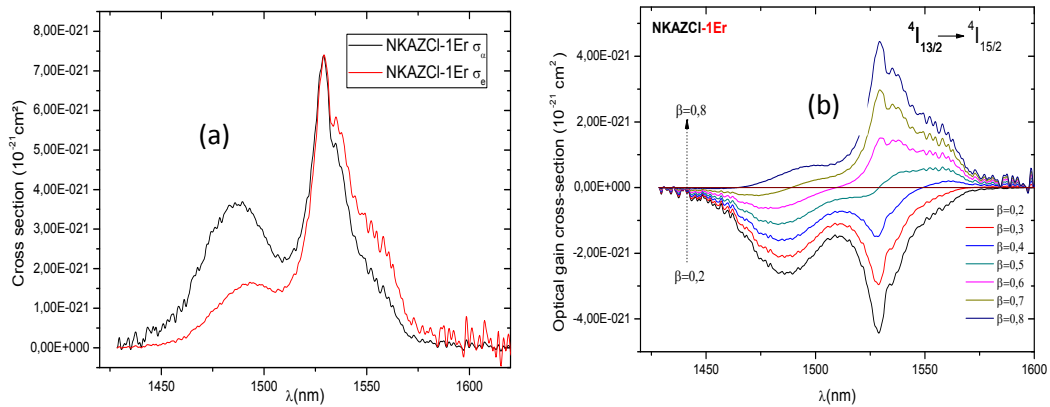


Fig.3. (a) Cross section (σ_a, σ_e), (b) Optical gain cross section of the sample NKAZCl-1Er .

Table.4. Absorption σ_a and emission σ_e cross section and transition probabilities A , radiative lifetime τ and branching ratio β (%) of Er^{3+} transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ in tellurite glasses

Samples	σ_a (10^{-21})	σ_e (10^{-21})	τ (ms)	A (S^{-1})	β (%)	
KNAZCl-0.5Er	5.88	5.86	16.01	62.46	100	Present work
KNAZCl-1Er	7.37	7.401	10.83	92.3	100	Present work

KNAZCl-2Er	6.114	6.158	14.33	69.78	100	Present work
74TeO ₂ -10CdO- 15WO ₃ -Er ₂ O ₃	6.40	6.9	-	-	-	[11]
50P ₂ O ₅ -30CaO- 12Na ₂ O-Al ₂ O ₃ - 2AgO-Er ₂ O ₃ - 4Yb ₂ O ₃	6.0	6.9	-	-	-	[12]

Fig3 (b) shows the optical gain cross section of the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) laser transition, when the inversion rate of population β (%), assumes values greater than 0.4, the emission cross section at 1530 nm becomes positive, which predicts the amplification ease of emission around this wavelength.

5. CONCLUSION

The spectroscopic properties of Er^{3+} doped oxychlorophosphate glasses were investigated by calculating the J-O intensity parameters. The magnitude of the J-O parameters follow the trend as $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ for all the glasses. It's found that the rigidity and the degree of covalency of our glasses samples remain quite high as compared to other phosphates glasses. The good spectroscopic parameters such as high quality spectroscopy factor χ , radiative transition probabilities A , branching ratio β (%), for transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and a large absorption and stimulated emission cross-sections (σ_a, σ_e), of Er^{3+} around 1530 nm in Er^{3+} doped oxychlorophosphates glasses found that this matrix are a suitable laser material for 1.53 μm . Finally, the samples KNAZCl-1Er, present a high emission parameters at 1.53 μm .

6. REFERENCES

- [1] Xiujie Shan et al, Journal of rare earths, 34 N° 9, (2016) 868.
- [2] Chen Chen et al, Optical Materials, 51, (2016) 185-189.
- [3] S.W.Yung et al, Materials Chemistry and Physics, 117, (2009)29-34.
- [4] T.Li et al, Chin .Phys, 14, (2005) 1250.
- [5] B.R.Judd, Phys .Rev ., 127, (1962)750-761.

- [6] G.S.Ofelt, J.Chem.Phys, 37, (1962) 511-520.
- [7] W.T.Carnall, H.Crosswhite, H.M.Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory, Argonne, ILLINOIS, USA, 1977
- [8] A.S.S.de Camargo et al, Solid State Commun 137(2006) 01.
- [9] Pradeesh K, et al, Optical properties of Er³⁺ doped alkalichlorophosphate glasses for optical amplifiers, optical materials, 2008, 31155-160.
- [10] A.Maaoui and al, Journal of Alloys and compounds 681(2016)115.
- [11] G. Bilir, G. Ozen, D. Tatar, M.L. Ovecoglu, Optics Communications 284 (2011) 863.
- [12] C. Ming, F. Song, Y. Yu, G. Zhang, Q. Wang, H. Yu, T. Sun, J. Tian, Optics Communications 284 (2011) 1868.

**MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE ET MESURE DES DUREES DE VIE
EXPERIMENTALES DES PRINCIPAUX NIVEAUX EMETTEURS DES IONS Er^{3+}
DANS DES CRISTAUX DE TYPE FLUORITE**

E. Boulma^{1,*}, C. Bensalem¹, M. Diaf¹, S Khiari¹, J. P. Jouart²

¹Département de Physique, Université Badji Mokhtar, BP12, 23000 Annaba, Algérie

²Laboratoire d'Energétique et d'Optique, UTAP, Université de Reims Champagne-Ardenne,
BP 1039, Reims Cedex 51 687, France

e-mail : bou_haine@yahoo.fr

RESUME

Nous nous intéressons, dans le présent travail, à déterminer les durées de vie des principaux niveaux émetteurs $^2P_{3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ et $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dopant une matrice cristalline de KY_3F_{10} avec une concentration de 1% molaire. Les études que nous avons présentées ont été effectuées en utilisant une excitation monochromatique autour de 650 nm fournie par un laser à colorant. Les mécanismes d'excitation des émissions anti-Stokes observées sont essentiellement de deux types : Le premier fait intervenir une absorption à partir d'un niveau excité et le second est dû à un transfert d'énergie entre deux ions d'Erbium. Nous rapportons aussi les résultats d'une étude de la variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la puissance d'excitation.

SUMMARY

We are interested, in the present work, to determine the lifetimes of excited levels $^2P_{3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ and $^4I_{13/2}$ of the Er^{3+} ions doped, with concentration of 1 % molar, in KY_3F_{10} crystals. This study is carried out by using a monochromatic excitation around 650 nm provided by a tunable dye laser. There are two types of the excitation mechanism of anti-Stokes: the first involves an absorption from an excited level and the second is due to energy transfer between

two ions of Erbium. We also report the results of a study of the variation of fluorescence intensity as a function of excitation power.

Mots clés : cristaux lasers ; spectroscopie ; KY_3F_{10} ; erbium

1. INTRODUCTION

La recherche dans le domaine des lasers à l'état solide, généralement dopés terre rare ou ions de transition, n'a cessé de se développer depuis la mise en évidence de l'effet laser en 1960. A partir des années 60, les études se sont orientées vers les processus d'excitation de la fluorescence anti-Stokes par transferts d'énergie [1]. De ce point de vue, le grand nombre de niveaux présents dans les ions de terres rares représente un avantage incomparable vis-à-vis d'autres ions comme ceux des éléments de transition. Jusqu'à présent, on a identifié trois mécanismes efficaces conduisant à la fluorescence anti-Stokes : l'absorption successive, le transfert d'énergie et l'avalanche de photons. Le composé KY_3F_{10} du système pseudo-binaire $KF-YF_3$ a fait l'objet de nombreuses études surtout dans les domaines spectroscopique et magnétique durant ces toutes dernières années [2-9]. Il présente un bon nombre d'avantages pour l'étude des processus optiques mis en jeu pour atteindre la gamme spectrale $1.5 - 3 \mu m$ très intéressante pour de nombreuses applications [10-13]. En effet, il est à fusion congruente à point de fusion pas très élevé donc relativement facile à synthétiser à l'état monocristallin. Il a une structure cristalline simple (cubique, de type fluorite) ayant un seul type de site pour l'ion dopant. Il a un domaine de transparence assez large ($0.2 - 8 \mu m$). De plus, il possède un champ cristallin assez fort conduisant à un éclatement élevé des niveaux d'énergie de la terre rare. Nous nous intéressons, dans ce présent travail, à l'étude dynamique de la fluorescence anti-Stokes des ions Er^{3+} insérés comme dopants dans un cristal de KY_3F_{10} en vue d'applications laser. Les ions Erbium sont connus pour leurs propriétés de luminescence car ils possèdent des spectres optiques très riches dans un long domaine électromagnétique. De plus, ils possèdent des niveaux d'énergie dits métastables (réservoir), car leur durée de vie de fluorescence est assez longue, ce qui facilite l'inversion de population. Cette propriété d'inversion de population est primordiale pour réaliser des effets lasers. Les études que nous présentons ont été effectuées températures de l'azote liquide, en utilisant une excitation monochromatique autour de 650 nm fournie par un laser à colorant.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les monocristaux de KY_3F_{10} monodopés Er^{3+} ont été synthétisés par la technique de tirage Czochralski sous atmosphère d'argon hautement purifié en utilisant un creuset de carbone vitreux. Les composés de départ à base d'yttrium YF_3 et ErF_3 ont été purifiés par une réaction de fluoration telle que celle présentée par Gesland [14]. KY_3F_{10} est un cristal isotrope dont la structure est liée à celle de CaF_2 . Les ions de terres rares trivalents substitués aux ions de Y^{3+} dans un champ cristallin local de la symétrie C_{4v} [2]. Les monocristaux obtenus sont de bonne qualité optique ne diffusant presque pas la lumière d'un laser He-Ne. L'excitation sélective des ions d' Er^{3+} était réalisée grâce à un laser accordable à colorant (Spectra-Physics 375) pompé par un laser à argon ionisé contenue. Les nombres d'ondes d'excitation s'étendent de 15150 à 15800 cm^{-1} . Le faisceau d'excitation, avec une puissance variée des quelques mW à 250 mW, a été focalisé avec une lentille de 20 cm de focale sur l'échantillon non orienté placé sur le doigt froid d'un cryostat à azote liquide. Les raies d'émission ont été sélectionnées par un monochromateur Coderg T800 à trois réseaux puis détectée par un photomultiplicateur (EMI 9558QB) refroidi à l'eau. Le laser accordable nous a permis d'exciter sélectivement chaque transition. Un calibrage donnant le nombre d'onde de laser contre la position du micromètre réglant la rotation du filtre du Lyot a été au début employé pour placer le nombre d'onde de laser autour de la valeur désirée. Le nombre d'onde du laser alors a été finement ajusté sur la transition intéressante d'ESA/GSA en optimisant l'intensité de la raie d'émission anti-Stokes / Stokes la plus fort qui obtenu de ces ESA/GSA. Le nombre d'onde de laser a été alors mesuré avec une exactitude de $\pm 1 cm^{-1}$. Un oscillographe (Tektronix TDS 210) a été employé pour enregistrer le déclin de différentes émissions et le faisceau d'excitation a été alimenté ou coupé par une cellule de Pockels. Toutes les mesures ont été effectuées à basse température (77K).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les mécanismes d'excitation des émissions anti-Stokes observées sont essentiellement de deux types : Le premier fait intervenir une absorption à partir d'un niveau excité et l'autre est dû à un transfert d'énergie entre deux ions de terres rares

3.1 Mécanisme d'absorptions successives des ions Er^{3+}

Le niveau $^4F_{9/2}$ est peuplé après excitation non résonante à 15742 cm^{-1} (Fig.1). Après désexcitation de ce niveau, il y a peuplement du niveau infrarouge $^4I_{13/2}$. L'absorption d'un

deuxième photon à 15742 cm^{-1} permet d'exciter le niveau $^4F_{5/2}$ qui se désexcite pour peupler le niveau émetteur vert $^4S_{3/2}$. On peut alors obtenir une émission anti-Stokes verte à partir de ce niveau. L'émission bleue à partir du niveau $^2P_{3/2}$ pourrait avoir lieu suite à l'absorption d'un troisième photon à partir du niveau $^4S_{3/2}$.

Soient n_i et τ_i ($i=1, 2, 3, 4$) les densités de population et les durées de vie respectives des niveaux $^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2P_{3/2}$.

Le système d'équation différentielle régissant la variation de population de ces niveaux est le suivant :

$$\frac{dn_1}{dt} = -(A_2 + w_1)n_1 + e_1w_3n_3 + b_1w_4n_4 + A_1n_0 \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_1n_0 - w_2n_2 + b_3w_4n_4 \quad (2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -A_3n_3 + A_2n_1 - w_3n_3 + b_4w_4n_4 \quad (3)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = A_3n_3 - w_4n_4 \quad (4)$$

où $A_1 = \frac{\sigma_1 P}{h\nu}$ représente la probabilités d'absorption par unité de temps dans l'état fondamental ; $A_2 = \frac{\sigma_2 P}{h\nu}$ et $A_3 = \frac{\sigma_3 P}{h\nu}$ sont les probabilités d'absorption dans l'état excité par unité de temps à partir des niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4S_{3/2}$ respectivement ; w_i , b_i et e_i ($i=1, 2, 3, 4$) étant les probabilités de désexcitation intrinsèques des états excités et les rapports de branchement à partir du niveau $^2P_{3/2}$ et du niveau $^4S_{3/2}$ respectivement; σ_{10} , σ_{11} et σ_{12} sont les sections efficaces d'absorption à partir du niveau fondamental et des niveaux réservoir ($^4I_{13/2}$ et $^4S_{3/2}$); P le flux du faisceau qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps et $h\nu$ l'énergie des photons absorbés.

Dans l'étude des déclins, le faisceau d'excitation étant brusquement coupé, à l'instant initial, les termes contenant les probabilités d'absorption A_1 , A_2 et A_3 s'annulent dans les équations précédents.

$$\frac{dn_1}{dt} = -w_1 n_1 + e_1 w_3 n_3 + b_1 w_4 n_4 \quad (5)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -w_2 n_2 + b_3 w_4 n_4 \quad (6)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -w_3 n_3 + b_4 w_4 n_4 \quad (7)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -w_4 n_4 \quad (8)$$

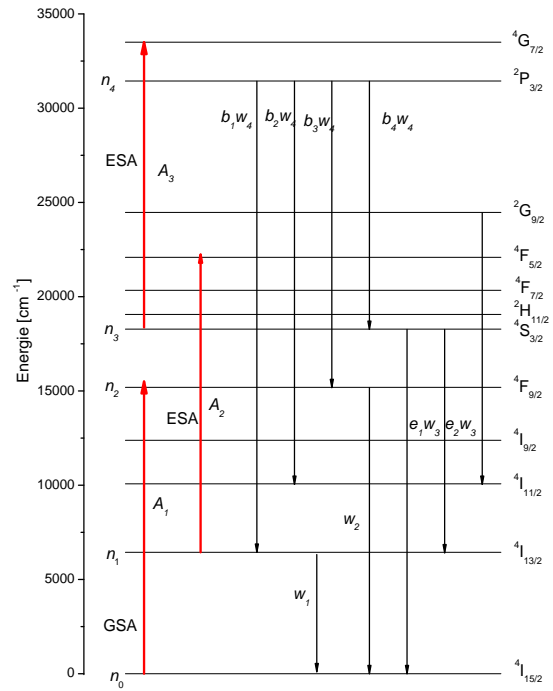


Fig.1. processus d'absorptions successives

Au vu du nombre de transitions émanant de $^2P_{3/2}$ et $^4S_{3/2}$ on peut considérer que b_1 , b_3 , b_4 , $e_1 \ll 1$. Les équations de population s'écrivent alors :

$$\frac{dn_1}{dt} = -w_1 n_1 ; \quad \frac{dn_2}{dt} = -w_2 n_2 ; \quad \frac{dn_3}{dt} = -w_3 n_3 ; \quad \frac{dn_4}{dt} = -w_4 n_4 \quad \text{dont les solutions}$$

sont exponentielles

3.2 Mécanisme de transfert d'énergie

Le mécanisme a lieu lorsqu'on excite le niveau $^4F_{9/2}$ avec une raie résonante (Fig.2). Une désexcitation de ce niveau permet de peupler les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$. La probabilité de trouver au même instant deux ions Er^{3+} voisins excités est donc plus grande que dans le cas du mécanisme d'absorptions successives. La présence de deux ions Er^{3+} voisins excités sur le niveau $^4I_{11/2}$ donne lieu, par transfert d'énergie entre eux, au peuplement du niveau $^4F_{7/2}$ qui après relaxation peuple le niveau $^4S_{3/2}$. Les émissions du niveau $^2P_{3/2}$ interviennent après absorption d'un deuxième photon d'excitation à partir de $^4S_{3/2}$.

Soient n_i et σ_i ($i=1, 2, 3$) les densités de population et les durées de vie respectives des niveaux $^4I_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2P_{3/2}$. Le système d'équations différentielles régissant la variation de population de ces niveaux est le suivant :

$$\frac{dn_1}{dt} = A_1 n_0 - w_1 n_1 - 2cn_1^2 + b_1 w_3 n_3 \quad (9)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = cn_1^2 - w_2 n_2 - A_2 n_2 + b_2 w_3 n_3 \quad (10)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = A_2 n_2 - w_3 n_3 \quad (11)$$

avec $A_1 = \frac{\sigma_1 p}{h\nu}$, $A_2 = \frac{\sigma_2 p}{h\nu}$ les probabilités d'absorption dans l'état fondamental $^4I_{15/2}$ et dans l'état excité $^4S_{3/2}$ par unité de temps, c le coefficient de transfert d'énergie ; w_1 , w_2 et w_3 les probabilités de désexcitation intrinsèques des états excités ; σ_{\square} et σ_{\square} les sections efficaces d'absorption ; p le flux du faisceau et $h\nu$ l'énergie du photon absorbé .

En considérant que $2cn_1^2$ est négligeable devant le terme $w_1 n_1$ dans la relation (9) et $b_1, b_2 \ll 1$, on obtient :

$$\frac{dn_1}{dt} = A_1 n_0 - w_1 n_1 \quad (12)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = cn_1^2 - w_2 n_2 - A_2 n_2 \quad (13)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = A_2 n_2 - w_3 n_3 \quad (14)$$

Dans l'étude des déclins, le faisceau d'excitation étant brusquement coupé, à l'instant initial, les termes contenant les probabilités d'absorption A_1 et A_2 s'annulent dans les équations.

$$\frac{dn_1}{dt} = -w_1 n_1 \quad (15)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = cn_1^2 - w_2 n_2 \quad (16)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -w_3 n_3 \quad (17)$$

L'équation (15) devient $\frac{dn_1}{n_1} = -w_1 dt$, dont La solution est : $n_1(t) = n_1(0)e^{-w_1 t}$ (18)

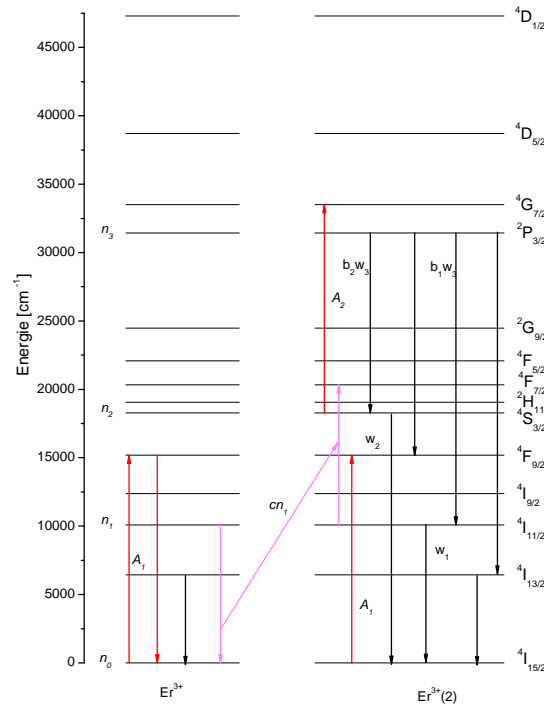


Fig. 2. processus de transfert d'énergie

La population du niveau $^4I_{11/2}$ est donc exponentielle à une constante de temps égale à la durée de vie intrinsèque de $^4I_{11/2}$

L'équation (16) devient $\frac{dn_2}{dt} = cn_1^2 - w_2 n_2$

$$\frac{dn_2}{dt} + w_2 n_2 = cn_1^2 = cn_1^2(0)e^{-2w_1 t}$$

dont la solution particulière est : $n_2(t) = ke^{-2w_1 t}$

$$\frac{dn_2}{dt} = -2kw_1 e^{-2w_1 t}$$

$$-2kw_1 + kw_2 = cn_1^2(0)$$

Le coefficient k est alors donné par la relation : $k = \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1}$

donc $n_2(t) = \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1} e^{-2w_1 t}$

La solution générale de l'équation (16) est : $n_2(t) = k' e^{-w_2 t} + \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1} e^{-2w_1 t}$

$$n_2(0) = k' + \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1} \Rightarrow k' = n_2(0) - \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1}$$

$$n_2(t) = \left(n_2(0) - \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1} \right) e^{-w_2 t} + \frac{cn_1^2(0)}{w_2 - 2w_1} e^{-2w_1 t} \quad (19)$$

La population du niveau $^4S_{3/2}$ est donc la somme de deux exponentielles l'une a une constante de temps égale à la durée de vie intrinsèque de $^4S_{3/2}$, l'autre a une constante de temps égale à la moitié de la durée de vie de $^4I_{11/2}$.

L'équation (17) devient : $\frac{dn_3}{n_3} = -w_3 dt$

La solution est donc : $n_3(t) = n_3(0) e^{-w_3 t}$ (20)

La population du niveau $^2P_{3/2}$ est donc exponentielle a une constante de temps égale à la durée de vie intrinsèque de $^2P_{3/2}$

3.3 Etude du déclin de la fluorescence

L'étude des déclins des fluorescences stokes et anti-Stokes est un moyen général d'identifier les différents sites [15,16]. D'après les formes de la courbe de déclin qu'on observe, on peut envisager le mode de peuplement du niveau étudié et probablement les processus impliqués. On peut, sans doute, obtenir le temps de déclin des différents niveaux en modélisant les courbes de déclin de la fluorescence, mais généralement,

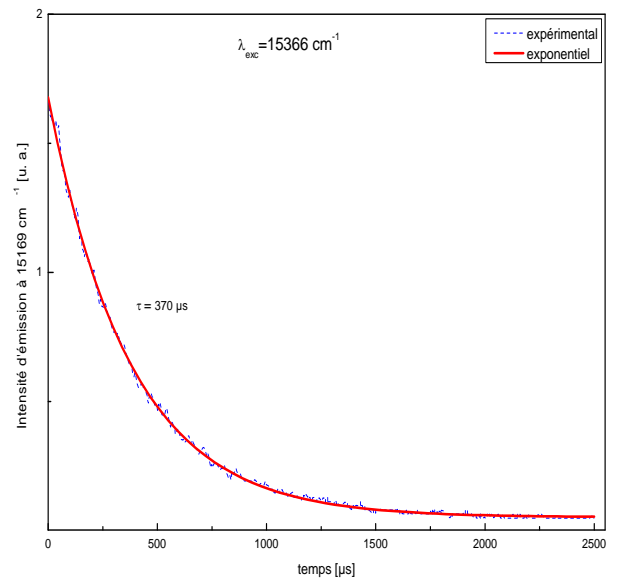


Fig. 3. Courbe de déclin de la fluorescence du niveau $^4F_{9/2}$ de $KY_3F_{10} : Er^{3+}(1\%)$ à 77K et après excitation à 15366 cm^{-1}
Trait bleu : déclin expérimental
Trait rouge : Ajustement par une courbe exponentielle

ces temps ne correspondent pas la durée de vie intrinsèque du niveau car les courbes de déclin comportent souvent plusieurs termes exponentiels, ce qui indique que ce déclin est l'aboutissement de la contribution de plusieurs processus : déclin intrinsèque du niveau ; effet de cascade dû aux niveaux supérieurs ; repeuplement dû au transfert d'énergie ; relaxation croisée ou transfert d'énergie à partir de ce niveau, etc. Le niveau $^4F_{9/2}$ directement excité par la raie 15366 cm^{-1} (excitation résonante) à la température de l'azote liquide présente un déclin de fluorescence purement exponentiel, qui s'explique par l'absence totale de transfert d'énergie (Fig. 3). La même situation est observée pour le déclin de l'émission verte à 18357 cm^{-1} émanant du niveau $^4S_{3/2}$ des ions Er^{3+} après excitation Stokes non résonnante à 15742 cm^{-1} (Fig. 4) qui s'explique par l'absence totale de transfert d'énergie et par le fait que le niveau $^4S_{3/2}$ est peuplé par absorptions successives de deux photons selon le mécanisme décrit sur la figure 1. Nous avons réalisé un ajustement, sur un modèle de décroissance exponentielle afin de déterminer les durées de vie intrinsèque des niveaux émetteurs, nous avons trouvé $\tau(^4F_{9/2}) = 0.370\text{ ms}$ et $\tau(^4S_{3/2}) = 0.602\text{ ms}$. Cette valeur a le même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature [17,18].

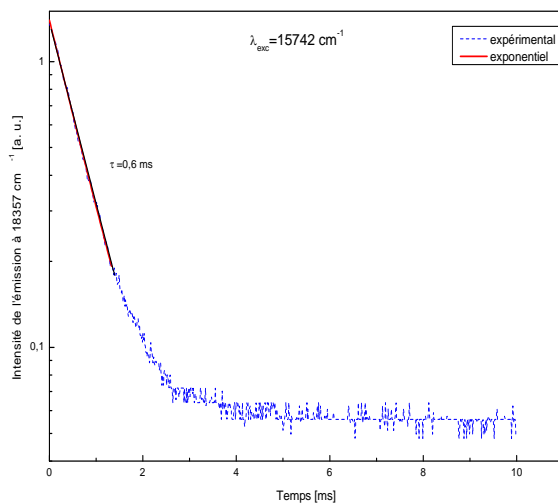


Fig. 4. Courbe de déclin de la fluorescence du niveau $^4S_{3/2}$ de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}(1\%)$ à 77K et après excitation à 15742 cm^{-1}
Trait bleu : déclin expérimental
Trait rouge Ajustement par une courbe exponentielle

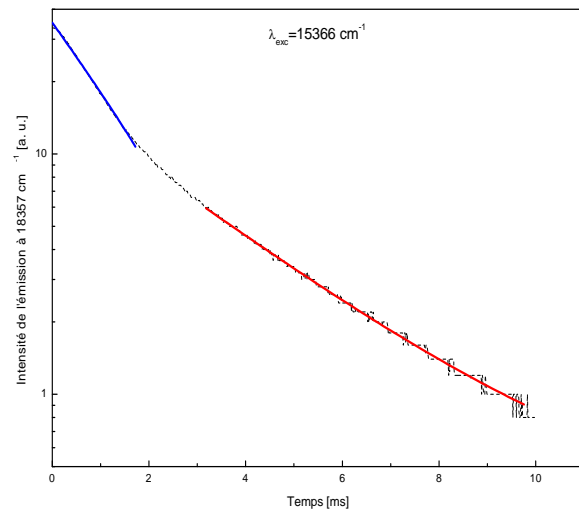


Fig. 5. Déclin de l'intensité d'émission verte (18357 cm^{-1}) après excitation à 15366 cm^{-1} et à basse puissance (10 mW)

Trait noir : déclin expérimental

Trait rouge et bleu: Ajustement par des courbes exponentielles

Dans le cas où l'excitation résonnante sur la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ à 15366 cm^{-1} , la courbe de déclin de fluorescence du niveau ${}^4S_{3/2}$ (Fig. 5) est non-exponentielle reflétant un transfert d'énergie entre deux ions Er^{3+} tel que nous l'avons proposé sur la figure 2. L'ajustement de la courbe de déclin a été fait par la somme de trois exponentielles de constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 ayant les valeurs suivantes : $\tau_1 = 2.994 \text{ ms}$, $\tau_2 = 0.602 \text{ ms}$, $\tau_3 = 0.298 \text{ ms}$. Cependant, il faut noter que la résolution des équations de population qui gouvernent le mécanisme de transfert d'énergie donne lieu à une solution qui est la somme de deux exponentielles dont les constantes de temps respectives sont la durée de vie intrinsèque du niveau émetteur et la moitié de la durée de vie du niveau réservoir (équation 19). Les valeurs sont du même ordre de grandeur que les constantes de temps des deux premières exponentielles intervenant dans l'ajustement de la courbe de déclin, à savoir dans ce cas précis, les niveaux ${}^4I_{11/2}$ ($\tau = 5.988 \text{ ms}$) et ${}^4S_{3/2}$ ($\tau = 0.602 \text{ ms}$). La troisième exponentielle a une durée de vie voisine de celle du niveau ${}^4F_{9/2}$ qui intervient dans le processus de peuplement du niveau émetteur ${}^4S_{3/2}$. Dans le cas d'une mesure à basse température, comme ce fut dans notre cas, cette valeur serait proche de 6 ms trouvée dans notre ajustement. Le niveau ${}^4F_{9/2}$ n'a pas été pris en compte dans la résolution des équations de populations relatives à ce mécanisme de transfert d'énergie afin de faciliter leur résolution. L'ajustement du déclin de ${}^4S_{3/2}$ par trois exponentielles justifie bien le mécanisme de transfert d'énergie proposé pour le peuplement de ${}^4S_{3/2}$ (Fig. 2).

Pour enregistrer le déclin de l'émission bleue à 21262 cm^{-1} (transition ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), nous avons utilisé l'excitation résonnante de ${}^4F_{9/2}$ à 15366 cm^{-1} qui peuple le niveau ${}^4S_{3/2}$ par transfert d'énergie. La courbe de déclin enregistré est quasiment exponentielle (Fig. 6) avec une durée de vie mesurée égale à $\tau = 0.310 \text{ ms}$. Le peuplement du niveau émetteur ${}^2P_{3/2}$ se fait par absorption d'un photon à partir de ${}^4S_{3/2}$ justifié par un déclin exponentiel.

Le déclin de l'émission infrarouge à $1.56 \mu\text{m}$ émanant du niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dilués dans la matrice KY_3F_{10} après excitation résonnante sur ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ à 15366 cm^{-1} (Fig. 7) présente une courbe pratiquement exponentielle avec une durée de vie mesurée égale à 13 ms et qui s'explique par l'absence totale de transfert d'énergie.

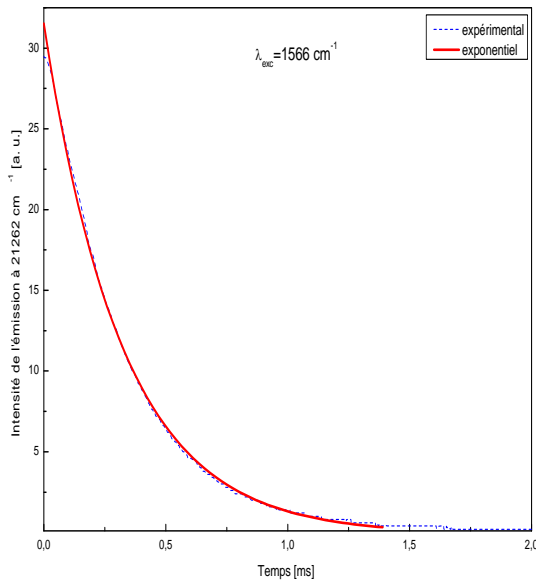


Fig. 6. Déclin de l'intensité d'émission bleue (21262 cm⁻¹) après excitation à 15366 cm⁻¹ et à basse puissance (10 mW)

Trait bleu : déclin expérimental

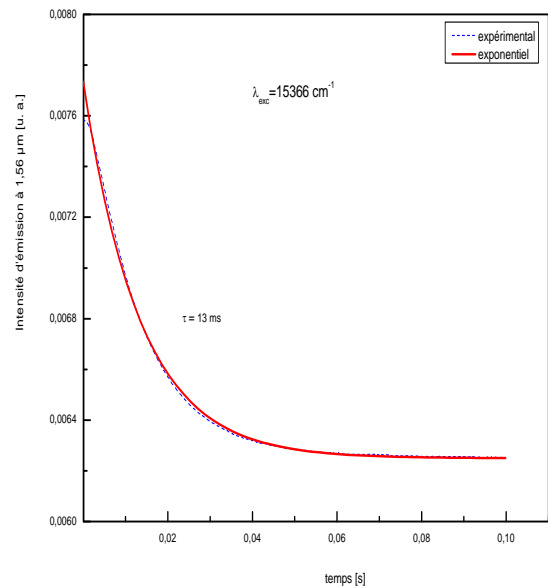


Fig. 7. Déclin de l'intensité d'émission infrarouge (1.56 μm) après excitation à 15366 cm⁻¹ et à basse puissance (10 mW)

Trait bleu : déclin expérimental

4.4 Etude de l'intensité de la fluorescence en fonction de la puissance excitatrice

Nous avons suivi la variation de l'intensité de l'émission verte (à 18357 cm⁻¹) en fonction de la puissance excitatrice à 15742 cm⁻¹ (transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$) du cristal KY₃F₁₀:Er³⁺(1%) (Fig.8). De l'observation de cette courbe, tracée en échelle logarithmique, nous pouvons remarquer qu'aux faibles puissances excitatrices l'intensité de la fluorescence a une variation quadratique. Pour les puissances plus élevées, la variation est presque linéaire suivi d'une saturation. La courbe modélisée par deux droites de pentes respectives 2 et 1.3, présente une rupture de pente pour une puissance de 10 mW. Nous observons la même évolution de l'intensité émise sous excitation à 15366 cm⁻¹ (transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$). La rupture de pente a lieu à la même valeur de la puissance excitatrice.

Un tel comportement indique que le niveau émetteur vert $^4S_{3/2}$ est peuplé par un processus faisant intervenir deux photons.

Dans le cas de l'émission bleue (21262 cm^{-1}) sous excitation à 15366 cm^{-1} correspondant à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, la variation de l'intensité émise aux faibles puissances est plus rapide que dans le cas de l'émission verte. Dans cette partie de la courbe, nous avons, en coordonnées logarithmiques, une droite de pente 2.8 (Fig.9). Pour les puissances plus élevées, l'évolution est quasi quadratique puis suivie par un phénomène de saturation. Cette émission a lieu alors suite à l'absorption successive de trois photons.

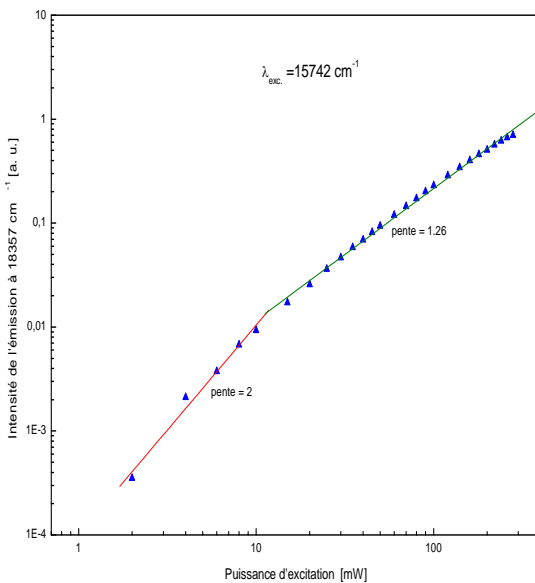


Fig.8. Variation de l'intensité d'émission verte à 18357 cm^{-1} en fonction de la puissance d'excitation à 15742 cm^{-1} dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}(1\%)$ à basse température (77 K)

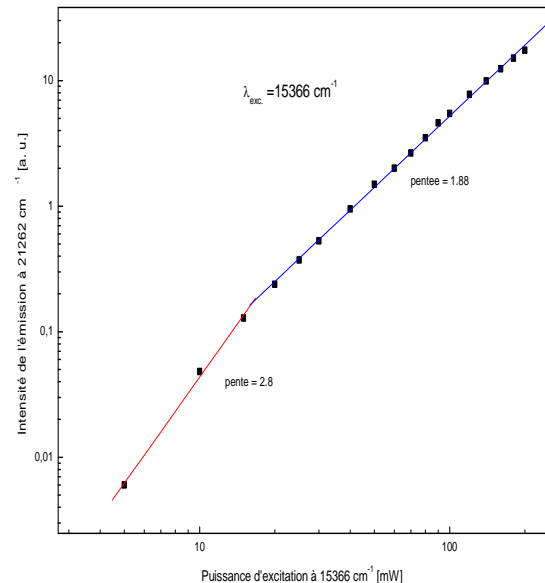


Fig.9. Variation de l'intensité d'émission bleue 21262 cm^{-1} en fonction de la puissance d'excitation à 15366 cm^{-1} dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}(1\%)$ à basse température (77 K)

4. Conclusion

Nous avons effectué, sur un monocristal de KY_3F_{10} dopé par des ions Er^{3+} à une concentration de 1 % molaire, des courbes de déclin d'émissions à la température de l'azote liquide par la technique d'excitation sélective. L'analyse de ces courbes nous a permis de déterminer expérimentalement les durées de vie de fluorescence des principaux niveaux émetteurs (${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, et ${}^2P_{3/2}$) pour cette matrice.

5. Références

- [1] Auzel F, C. R. Acad. Sc. Paris 1966, t 262B, 1016
- [2] Porcher P, Caro P, J. Chem. Phys., 1976, **65**, 89-94
- [3] Heyde K, Binnemans K, Görrler-Walrand C, J Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, **94** (12), 1671-1674
- [4] Wells J. P. R., Sugiyama A., Han T. P. J., Gallagher H. G., J. of Lumin., 1999, **85**, 91-102
- [5] Braud A., Girard S., Doualan J. L., Thuau M., Moncorgé R., Phys. Rev., 2000, **B 61** (8), 5280-5292
- [6] Tigreat P. Y., Doualan J. L., Budasca C., Moncorgé R., J. of Lumin., 2001, 94-95, 23-27
- [7] Grzechnik A., Crichton W. A., Gesland J-Y, Solid State Sciences 2003, **5**, 757-764
- [8] Silva E. N., Ayala A. P., Gesland J-Y., Moreira R. L., Vib. Spect., 2005, **37**, 21-26
- [9] Boulma E., Diaf M., Jouart J. P., Bouffard M., Doualan J.L., Moncorgé R., J. Phys. :Condens. Matter 2006, **18**, 6721-6727
- [10] Dineman B. J., Moulton P. F., Optics Letters 1994, **19(15)**, 1143
- [11] Barnes N. P., Laser Focus Word, April, 1995, 87 ()
- [12] Wyss C., Lüthy W., Weber H. P., Rogin P., Hulliger J., Optics Communications 1997, **139**, 215-218
- [13] Brunetaud J. M., Optique et Photonique 1998, **3**, 53
- [14] Gesland J-Y., Doctorat Thesis, University of Maine (France) 1984
- [15] Tang S. H., Zhang H.Y., Kuok M.H., Kee S. C., Phys. Stat. Sol., 1991, **B168**, 35
- [16] Lal B., Rao D. R., Chem. Phys. Lett., 1977, **53**,250
- [17] Morrisson C. A., Wortman D. F., Leavitt R. P., Jenssen H. P., Gov. Rep. Announce U. S., 1980, **80**, 2975
- [18] Abdulsabrov R. Y., Vinokurov A. V., Inanshin V. A., Kurkin I. N., Pudovik E. A., Stolov A. L., Yagudin S. I., Opt. Spectrosc. (USSR) 1987, **63(1)**, 55-58

EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnS NANOCRYSTALS EMBEDDED IN KBr MATRIX.

S. ZEROUAL ^{*1}, M.S. MAHBOUB ¹, M.SEBAIS ².

¹ Physics Department, Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, BP 789
El-Oued R. P. 39000, El Oued, ALGERIA.

² Crystallography Laboratory, Physics Research Unit, Faculty of Exact Sciences, University
of Constantine 1, Constantine 25000, ALGERIA.

ABSTRACT

ZnS nanocrystals were embedded in KBr single crystal matrix using Czochralski growth technique. The X-ray diffraction and optical spectroscopy revealed the incorporation of ZnS nanocrystals.

A blue shift of the absorption edge of the obtained samples has been observed indicating the quantum confinement effect. Annealing led to a shift in the absorption edge towards longer wavelengths and an increasing of the emissions intensity. This results shows that KBr is a good matrix-host of ZnS nanocrystals and that the elaborated samples can be used for important technological applications.

Keywords: Annealing; X-ray diffraction; Structural properties; Single crystal, Czochralski method.

Author Correspondence, e-mail: zersoraya@yahoo.com

1. INTRODUCTION

In the last years semiconductor nanocrystals (NCs) has attracted the attention of many researchers because of their new and unusual structural, electronic and optical properties [1,2], due to the quantum confinement effect and high surface-to-volume ratio; Because of this, their surface consist large number of atoms and lead to high surface reactivity. Different methods were used to produce NCs in a crystalline or amorphous matrix [3]. The nanocrystals can take a spherical shape [4], ellipsoid or a faceted appearance [5].

ZnS is a direct-transition semiconductor; with the widest energy band gap among the group II–VI compound semiconductor materials. It is an important material with an extensive range of applications, from blue/green light-emitting diodes (LED) and electroluminescent devices (ELD) to optoelectric modulators [6], it has a low exciton Bohr radius (2.5 nm) that makes its nanoparticles interesting as small biomolecular probes for fluorescence and laser scanning microscopy.

The properties of bulk and doped ZnS nanocrystals have been investigated in various laboratories [7, 8]. Nanostructures made of ZnS are attractive in applications of electronic and optoelectronic nanodevices.

The majority of these nanocrystals have been synthesized by a chemical route, in a non-structured medium [9, 10]. One of the main challenges of research activities is finding a simple synthetic method to produce NCs embedded into crystalline matrix.

In this work, we report the growth of ZnS NCs embedded in KBr single crystals by using Czochralski method. Obtained samples were characterized by X-ray diffraction and optical absorption before and after annealing.

2. RESULTS AND DISCUSSION

The diffraction pattern of KBr single crystal pastille containing ZnS nanocrystallites prove their incorporation in the matrix without deforming the KBr cell.

The UV/Vis absorbance spectrum of a pure KBr pastille (Fig.1) indicate clearly the transparency of KBr in the region 200 to 600 nm, so it presents a good host to study the optical properties of semiconductors in this region.

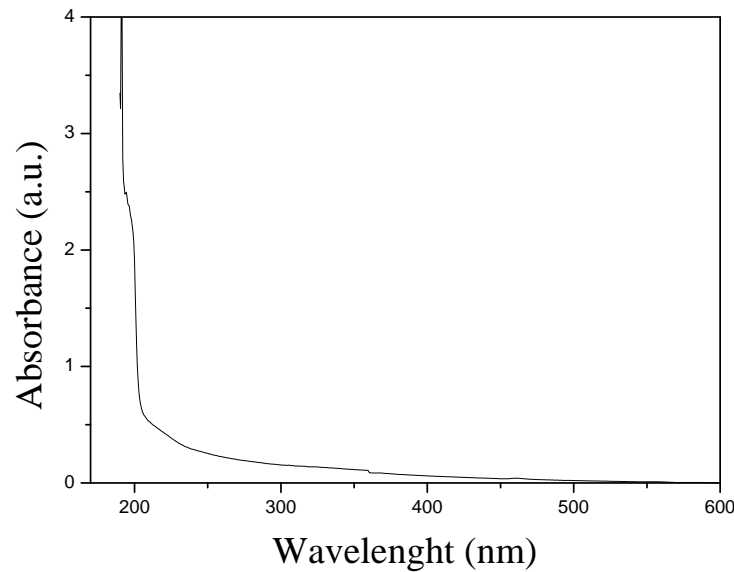


Fig 1. UV/Vis absorbance spectrum of pure KBr

To study the heat treatment effects on optical properties of ZnS NCs, doped pastilles were annealed at 600°C for 8, 16 and 24 hours.

Figure 2 shows the optical absorption of pastilles of ZnS NCs embedded in KBr monocrystals before and after annealing.

We observe a shift of the absorption edge towards higher energies in comparison with the pure KBr, due to the presence of ZnS nanocrystals.

The absorption coefficient α was analysed using the following expression for near-edge optical absorption of semiconductors: $\alpha hv = k(hv - E_g)^{n/2}$ where K is constant, E_g is the band gap and n is a constant that is equal to 1 for direct band gap semiconductors [11].

The edge gap value determined was determined by extrapolating the straight-line portion of the $(\alpha hv)^2$ against the $h\nu$ graph on the $h\nu$ -axis at $\alpha = 0$.

The shift of band gap might be used in determining the crystal radius (R) using the effective mass approximation relation [11]:

$$\Delta E = E_g(\text{nanocrystal}) - E_g(\text{bulk}) = \frac{h^2}{8\mu} R^{-2} - 1.8e^2/\epsilon R$$

Where $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ is the reduced mass of electron hole effective masse, and ϵ the bulk dielectric constant of ZnS (8.76). The particle average size obtained from this sample is 4.25nm.

The strong excitonic emissions suggest that the ZnS nanocrystals are of excellent optical quality.

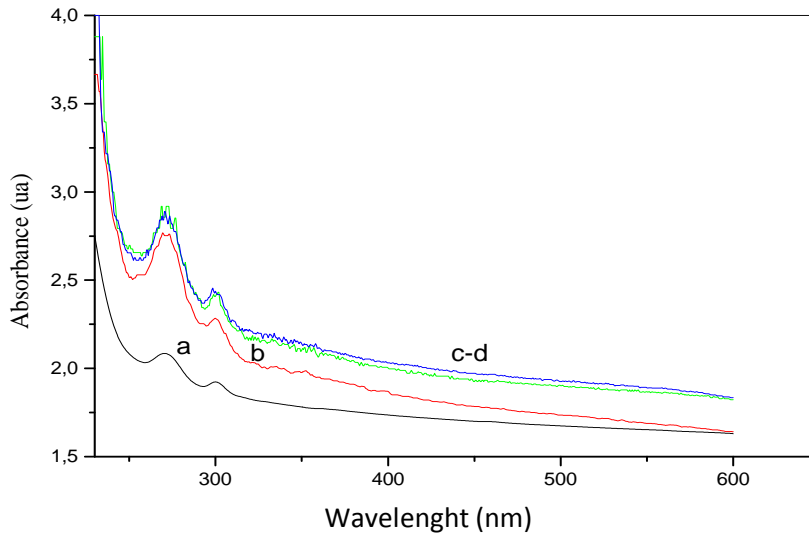


Fig2. Optical absorption spectra of ZnS nanocrystallites embedded in KBr single crystal.

a: non-annealed sample.

b: sample annealed at 600°C for 8 hours.

c-d: samples annealed at 600°C for 16 and 24 hours.

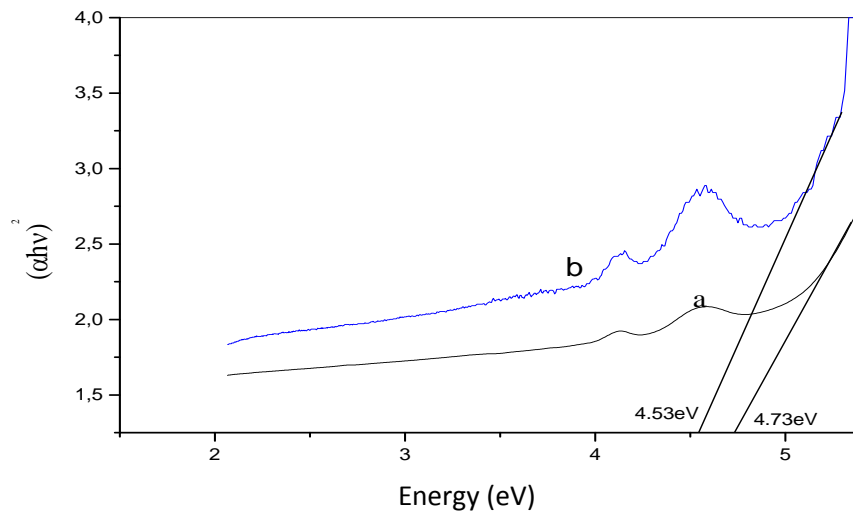


Fig.3. Optical gaps of ZnS nanocrystals measured by the extrapolation method.

a- before annealing.

b- after annealing.

For the sample heat-treated at 600°C for 8 hours, we note, in the optical absorption spectrum (Fig.2), the increase in the intensity of excitonic absorption peaks and the decrease of the half-width at half maximum (HWHM) which may result from decrease of the width of nanocrystal size distribution (the size of the particles is increased due to the agglomeration of the nanoparticles).

Previous research demonstrated that HWHM could be used for qualitative evaluation of the nanocrystal size distribution (the wider size distribution results in larger value of HWHM) [12, 13].

We note also, that after annealing at 600 ° C for 8, 16 and 24 hours in a free atmosphere, the optical absorption spectrum (fig.3) shows a shift of the absorption edge towards the long wavelengths compared to that of the same pellet without annealing, which indicate that there is an increase in the size of the crystallites.

After the first 8 hours of annealing the displacement becomes very low which indicates that there is a limit to the maximum possible size, due to the constraints exerted by the KBr crystal lattice.

3. EXPERIMENTAL

The method used to elaborate the samples is based on the principle of Czochralski pulling, which allowed growth of large cylindrical ingots of KBr monocrystals doped by ZnS nanocrystals.

ZnS powder added to KBr has been prepared by a strong mechanical grinding to facilitate their incorporation.

After melting the KBr powder in a porcelain crucible, the seed oriented in such a way to have his [100] crystallographic direction parallel and coincident with the axis of draw, was dipped in the melt and pulled out with an appropriate rate (8 mm/h).

During the crystal pulling process, the melt was doped with adequate amounts of the ZnS micro-sized powder; overdose usually results in the formation of polycrystals. The growth is carried out following the [100] direction.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using the Siemens D8 advanced diffractometer, and Cu K_{α} radiation ($\lambda K_{\alpha} = 1.5402 \text{ \AA}$) in the 2θ range (10–80°).

The transmittance of the films was measured by the UV-VIS Shimadzu 3101 PC spectrometer with a spectral range extending from ultraviolet to near infrared.

4. CONCLUSION

In summary, nanocrystals of 4.25nm have been successfully prepared by the Czochralski method. X-ray diffraction has confirmed the incorporation of the ZnS NCs (with a wurtzite structure) in the KBr matrix. Annealing process has significant influence on the optical properties of ZnS nanocrystals.

The strong UV emissions show possibility in the applications of high performance photonic nanodevices.

5. REFERENCES

- [1] V.Albe, C.Jouanin, D.Bertho, Journal of crystal growth 184/185 (1998) 388.
- [2] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, O. Gonz_alez-Varona, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, R. Rodriguez, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 147 (1999) 373-377
- [3] D. Nesheva, C. Raptis, Z. Levi, Z. Popovic, I. Hinic, J.lumin. 82(1999) 233.
- [4] A.N.Goldstein, C.M.Echer , A.P.Alivivatos, Science 256(1992) 1425.
- [5] C.B.Murray, D.B.Norris, M.G.Baxendi, J.Am.Chem, Soc. 115 (1993) 8706.
- [6] Dongjin Kim, Ki-Deuk Min, Jongwon Lee, Jeong Ho Park, Jong Han Chun, Materials Science and Engineering B 131 (2006) 13–17
- [7] C. Bonafos, B. Garrido , M. L_opez, A. Romano-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona , A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, R. Rodriguez, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 147 (1999) 373±377
- [8] K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 718–725
- [9] I. Yu, T. Isobe, M.J. Senna, Phys. Chem. Solids 57 (1996) 373.
- [10] C. Jin, J. Yu, L. Sun, K. Du, S. Hou, J. Zhao, Y. Chen, S.Huang, J. Lum. 66/67 (1996) 315.

- [11] J.P. Borah and K.C. Sarma, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 114 (2008), 713-719 [12] A. Alivisatos, A.Harris, N. Levinos, M.Steigerwald, L. Brus (1988), J Chem Phys 89(7):4001
- [13] L. Qu, X. Peng (2002), J Am Chem Soc 124(9):2049

First-principle study of structural and optical properties of MgSiSb_2

S. Benlamari, H. Meradji, and S. Ghemid

Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji

Mokhtar, Annaba, Algeria.

Abstract

In this work, we report the results of structural and optical properties of the ternary II-IV- V_2 (MgSiSb_2) chalcopyrite semiconductor using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme in the frame of generalized gradient approximation (GGA). The lattice parameters (a , c), the internal structure parameter, u , describing the position of Mg atom and the (c/a) ratio are optimized. The results are in good agreement with theoretical data obtained by using other methods. The linear optical properties namely the real and imaginary parts of dielectric function, refractive index and extinction coefficient are calculated. MgSiSb_2 compound is observed to present very weak birefringence.

1. Introduction

The recent investigations on chalcopyrite compounds were mostly motivated by their potential use in non-linear optical applications [1], visible-light emitters [2], and photodetectors in solar cells [3-4]. The material considered in this study is MgSiSb_2 chalcopyrite compound for which no experimental measurements or data are available in the literature; may be due to the difficulty to manipulate light containing elements and to beryllium toxicity.

As well, from a theoretical point of view, there are a few works related to Mg based II-IV- V_2 chalcopyrites. Recently, Liwei et al. [5] have studied the structural, elastic and lattice dynamical properties of MgSiV_2 ($\text{V}=\text{P, As, Sb}$), mainly using first principles calculations based on density functional theory (DFT). Moreover, Jaffe and Zunger have predicted structural parameters and band gap for MgSiSb_2 using self-consistent band structure methods [6].

In the present work, we study the chalcopyrite MgSiSb_2 using Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) [7] method, in the framework of the DFT [8], within the Generalized Gradient Approximation (GGA) to determine their structural and optical properties.

The paper is organised as follows: in section 2, we briefly describe the computational methods used in this work. The obtained results for the structural and optical properties, are presented and discussed in section 3. The main conclusion of our work is finally given in section 4.

2. Computational Methods

The present calculations were performed using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method within the framework of the DFT incorporated in the WIEN2K computer package [9]. The exchange and correlations interactions are treated by the gradient generalized approximation (GGA) of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [10].

In order to achieve energy eigenvalues convergence in band energies, the wave functions in the interstitial regions were expanded in plane waves with a cut-off R_{MT} and a \mathbf{k} vector. $K_{max}=8$. R_{MT} and K_{max} denote, respectively, the minimum radius of the Muffin-Tin spheres and the magnitude of the largest k vector in the plane wave expansion.

However, Fourier expanded charge density was truncated at $G_{max}=12$ (a.u). The Brillouin zone (BZ) is sampled by 40 special k points generated with $7 \times 7 \times 7$ Monkhorst-Pack meshes [11], where the self-consistency is considered to be achieved when the total energy difference between successive iterations is less than 10^{-5} Ryd per formula unit. Our atomic calculations are performed for Mg $2s^2 2p^6 3s^2$, Si $3s^2 3p^2$ and Sb $5s^2 5p^3$. The study of thermal effects was carried out within the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [12].

3. Results and discussion

3.1 Structural properties

MgSiSb₂ ternary compound crystallize in the chalcopyrite structure belonging to the space group $I\bar{4}2d$ (No. 221) [13]. As shown in figures 1, the atoms occupy Wyckoff positions $4a(0,0,0)$, $4c(0.5,0.5,0)$ and $8d(u,0.25,0.125)$; where “ u ” is an internal parameter denoting the dimensionless anion displacement which is given by the following expression:

$$u = 0.25 + (d_{II-V}^2 - d_{IV-V}^2) / a^2 \quad (1)$$

where d_{II-V} and d_{IV-V} are the bond lengths between atoms of the corresponding group.

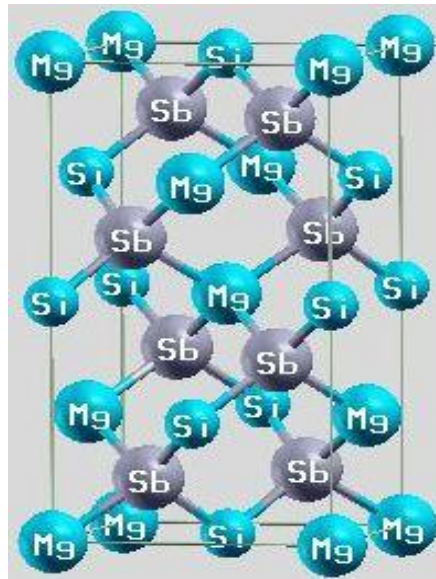


Figure1: Unit cell of MgSiSb₂.

The tetrahedron is distorted along the crystal c -axis giving rise to deviations of the c/a ratio and u from the ideal values of 2.0 and 0.25 respectively.

Thus, the cell energy depends on three geometrical parameters: $E = E(a, c, u)$. The internal parameter, u and the (c/a) ratio have been optimized and used as the initial configuration to investigate the structural properties.

The equilibrium geometry and the bulk modulus are then obtained by calculating the total energy at different volumes and by fitting the results to the empirical Murnaghan equation of state [14].

Table 1 presents, for MgSiSb₂ chalcopyrite compound, the calculated equilibrium lattice constant a , c/a ratio, distortion parameter u , bulk modulus and bond lengths d_{II-V} and d_{IV-V} , together with some available theoretical data for comparison [5, 6]. Both crystals are predicted to be rather close to the ideal twice a zinc-blende cell with $c/a \sim 2$ and $u \sim 0.25$. In general, our results are in reasonable agreement with those predicted by the pseudopotentials with planes waves approach of Ref. [5] and with those obtained by using the potential-variational-mixed-basis (PVMB) method [6]. Moreover, our obtained distances fit rather well with the sum of the previously mentioned empirical radii for tetrahedral covalent

bonding. Thus, $d_{\text{Mg-Sb}} \approx R_{\text{Mg}} + R_{\text{Sb}}$ (with 2.89% variation), $d_{\text{Si-Sb}} \approx R_{\text{Si}} + R_{\text{Sb}}$ (with 3% variation).

Table I: Equilibrium structural properties of BeSiSb_2 and MgSiSb_2 : lattice constant (a in Å), c/a ratio, distortion parameter u , bulk modulus B , and first derivative of the bulk modulus with respect to the pressure B' and II-Sb and Si-Sb bond lengths ($d_{\text{II-Sb}}$ and $d_{\text{Si-Sb}}$, in Å).

	A	c/a	u	B	B'	$d_{\text{II-Sb}}$	$d_{\text{Si-Sb}}$
MgSiSb_2							
This work	6.429	1.870	0.280	42.327	4.414	2.845	2.615
Ref. [15]	6.348	1.828	0.287	-	-	2.818	2.541
Ref. [20]	6.221	1.878	0.281	-	-	-	-

3.3 Optical properties

In solid state physics, it is of great interest to know the different ways in which light interacts with matter. Thus, among such interactions we can cite light absorption, transmission, reflection and/or diffusion. The response of materials to alternating fields is measured through the complex dielectric function, for which it is natural to separate the real part from the imaginary one. The latter is related to the interaction of photons with electrons [16] and expressed by convention in the following way:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

To calculate the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$, of the dielectric function, we consider transitions from occupied to unoccupied bands, in the electronic energy band structure, at high symmetry points in the Brillouin zone [17]. From the relationship between the real and imaginary parts of the dielectric function, known in physics as the Kramers-Kronig relation [18-20], we can evaluate the real part $\varepsilon_1(\omega)$.

Figure 2, illustrates, the variation of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ as a function of photon energy ranging from 0 to 13eV for MgSiSb_2 system.

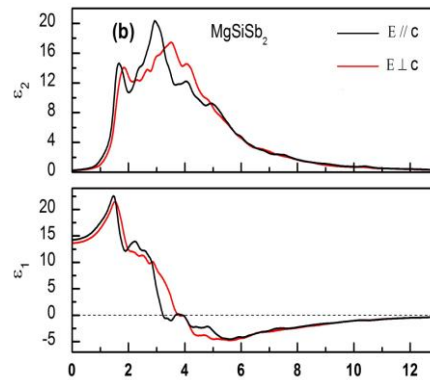


Figure 2: Calculated real $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ parts of the electronic dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of MgSiSb_2 for the both polarizations ($E||c$) and ($E\perp c$).

For chalcopyrite structures, there are two independent components of the dielectric function's imaginary part; namely $\varepsilon_{2xy}(\omega)$ and $\varepsilon_{2zz}(\omega)$. The first term is the average of spectra for polarizations along the x and y directions corresponding to the electric field (E) perpendicular to the crystallographic c-axis ($E\perp c$) whereas the second term is related to the z direction corresponding to the electric field (E) parallel to the crystallographic c-axis ($E||c$).

Figure 2 reveals a difference, between the two components, for energies ranging from 0 to 6 eV, which implies some anisotropic behaviour for the MgSiSb_2 system in this range. For energies greater than 6 eV, there is no significant difference, between the two components.

According to figure 2, we expect energy loss to be more important in X-direction than in Z-direction. The main peaks, corresponding to the real part of the electronic dielectric function, present an amplitude which is mainly generated by electronic transitions from the top of the valence band to the bottom of conduction band. Furthermore, figure 2 reveals that the MgSiSb_2 system exhibits a peak at an energy of 1.51 eV, with an amplitude of 22.273.

For MgSiSb_2 , $\varepsilon^||(\omega)$ and $\varepsilon^\perp(\omega)$ display, each one, a major peak situated at energies of 2.95 eV and 3.55 eV.

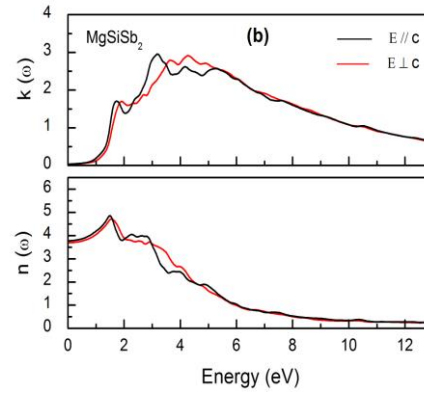


Figure 3: Refractive index $n(\omega)$ and Extinction coefficient $k(\omega)$, for MgSiSb_2 compound.

Figure 3, displays the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ for MgSiSb_2 , in the basal-plane and along the c -axis direction. The MgSiSb_2 system is observed to present an isotropic refractive index for low energies (0 to 2 eV). For energies greater than 2 eV, the refractive index spectrum shows a weak anisotropic behaviour between the extraordinary and the ordinary components. The latter first increase, with energy, reaching maximum values of about 4.71 at 1.56 eV and 4.84 at 1.51 eV are respectively observed, for $n^\perp(\omega)$ and $n^\parallel(\omega)$. The MgSiSb_2 values, of the static refractive indices and the static dielectric functions, are summarized in Table II.

Table II : Static dielectric function and static refractive index

Crystal	$\epsilon^{\perp}(0)$	$\epsilon^{\parallel}(0)$	$n^{\perp}(0)$	$n^{\parallel}(0)$
MgSiSb_2 [1]	13.64	14.261	3.694	3.776
Ref [6]	14.312	14.715	3.783	3.836

The extinction coefficient $k(\omega)$, which is related to the decay or damping of the incident electric field's oscillation amplitude is observed to decrease with increasing incident photon energy.

4. Conclusion

In the present work, equilibrium structural and optic properties have been calculated, for the MgSiSb_2 chalcopyrite crystal, by employing the FP-LAPW method, based on the density functional theory (DFT), within the GGA approximation.

The optimized lattice parameters (a , c) are in reasonable agreement with the few available theoretical data.

To achieve our compounds fundamental characteristics, we have calculated and analyzed their linear optical sensitivities. The real and imaginary parts of the dielectric function, the refractive index, the extinction coefficient and the birefringence have been determined for energies ranging from 0eV to 13eV. The MgSiSb₂ dielectric function and refractive index, as well as other important optical properties were found to be nearly isotropic at the low energy.

References

- [1] Levine BF (1973) Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures, *Phys. Rev. B* 7:2600–2626.
- [2] Shay JL, Schiavone LM, Buehler E, Wernick JH (1973) Spontaneous- and Stimulated-Emission Spectra of CdSnP₂, *Appl. Phys. Lett.* 43:2805.
- [3] Wagner S, Shay JL, Migliorato P, Kasper HM (1974) CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Appl. Phys. Lett.* 25:434.
- [4] Kazmerski LL, Juang Y (1977) Vacuum-deposited CuInTe₂ thin films: Growth, structural, and electrical properties, *J. Vac. Sci. Technol.* 14:769–776.
- [5] Liwei Shi, Jing Hu, Yun Qin, Yifeng Duan, Ling Wu, Xianqing Yang, Gang Tang (2014) First-principles study of structural, elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite BeSiV₂ and MgSiV₂ (V = P, As, Sb), *J. Alloy. Compd.* 611: 210-218.
- [6] Jaffe JE, Zunger A (1984) Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 4:1882-1906.
- [7] Koelling DD, Harmon BN (1977) A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* 10:3107.
- [8] Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 136: 864-871.
- [9] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J (2001) WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria.

- [10] Perdew JP, Burke K, Ernzerlof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phy. Rev. Lett.* 77:3865.
- [11] Monkhorst HJ, Pack JD (1976) Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13:5188.
- [12] Blanco MA, Francisco E, Luaña V (2004) GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model *Comput. Phys. Commun.* 158:57-72.
- [13] Hahn T (2005) *International Tables for crystallography*, vol. A, 5^e edition.
- [14] Murnaghan FD (1944) Compressibility of media under extreme pressure, *Proc Natl Acad Sci USA* 30: 244-255.
- [15] Kittel C, (1998) *Physique de l'état solide Cours et problèmes*, 7th edn, Dunod, Paris.
- [16] Sun J, Wang HT, Ming NB, He J, Tian Y (2004) Optical properties of heterodiamond B₂CN using first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.* 84:4544
- [17] Saha S, Sinha TP, Mookerjee A (2000) *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃* *Phys. Rev. B* 62:8828.
- [18] Fox M (2001) *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, p. 6.
- [19] Hufner S, Claessen R, Reinert F, Straub Th, Strocov VN, Steiner P, Ahuja R, Auluck S, Johansson B, Kan MA (1977) Optical properties of PdO and PtO, *Phys. Rev. B* 50:2128.
- [20] Tributsch HZ (1977) Some energetical, kinetical and catalytical considerations verified on MoS₂ layer crystal surfaces, *Naturforschung A.* 32a: 972-985.

SIMULATION OF OPTICAL PROPERTIES OF ZnO SUPERCELL BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

T. Rezkallah¹

¹ Laboratory of Applied and Theoretical Physics, Matter Sciences Département, University Laarbi Tebessi, Tebessa, Algeria

ABSTRACT

This work presents the optical properties of ZnO semiconductor calculated by full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the local density approximation (LSDA) and the modified Becke-Johnson (mBJ) potential. The scope of this work is to study some optical properties as (Dielectric function, Loss Function, Refractive index ...) of ZnO (1×1×1), (1×2×2) supercell in Zincblende (ZB) and Rocksalt (RS) phases. Our analysis revealed that the mBJ potential gives good results for the treatment of the d-orbitals.

Keywords: Dielectric function, Refractive index, ZnO, mBJ, Supercell, FP-LAPW.

¹ rezkallahtebeur@gmail.com

1. INTRODUCTION

1.1. Theory and computational method

This work is done by using the enhanced total potential linearized plane wave method implemented in the Wien2K [1] code to explore the optical properties of semiconductor oxides which are also widely used such as ZnO.

The determination of the structural properties is the first important step preceding the calculation of the physical properties of ZnO in Zincblende and Rocksalt phases. Nowadays, it is possible to calculate the total energy of the solids in a rather precise way by means of approximations such as those of the local density (LDA) [2].

1.2. Calculation details

In the manner of the calculation of optical properties in the spectral range makes an important role in the profound understanding of the character of this material. This new ledge provides a transparent photograph for the usage of this material in optoelectronic devices.

We can describe the optical properties by means of the dielectric function $\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w) + \varepsilon_2(w)$. The imaginary part $\varepsilon_2(w)$ is calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions within the selection rules. The real part $\varepsilon_1(w)$ of the complex dielectric function can be obtained using the Kramers-Krönig relationship [3]. $\varepsilon_1(w)$ and $\varepsilon_2(w)$ are given by this relations:

$$\varepsilon_2(w) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{2w^2} \right) \sum_{i,j} \int_k \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \times \delta(E_{i,j} - E_{i,k} - w) d^3k \quad (1)$$

$$\varepsilon_1(w) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{w' \varepsilon_2(w') dw'}{(w'^2 - w^2)} \quad (2)$$

Were e : Charge of a free electron

m : Mass of a free electron

w : Frequency of incident photon

M : Dipole matrix

i, j : Initial and final states respectively

f_i : Fermi distribution function for the i -th state

E_i : Energy of electron in the i -th state

p : Principal value of the integral

Other optical constants such as refractive index $n(w)$, extinction coefficient $K(w)$ and absorption coefficient $\alpha(w)$ can be calculated with the knowledge of the complex dielectric function, using the formulas as follows [4-6] :

$$n(w) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]^{1/2} \quad (3)$$

$$K(w) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \quad (4)$$

$$\alpha(w) = \sqrt{2}w [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \quad (5)$$

2. RESULTS AND DISCUSSION

For the present analysis, WIEN2k simulation package [1] code based on density functional theory (DFT) was used. The approach is based on Kohn-Sham equation [3] of the density functional theory. In the interstitial region, energy cut off $k_{max} * R_{mt} = 7$, the R_{mt} were chosen for Zn and O as 1.5000 a.u , we used 125 kpoint ($n_{div} = 8 \times 4 \times 4$) in the special irreducible Brillouin zone to obtain very good results for well convergence .

In our calculations, lattice parameter for Rocksalt structure is found to be $a = 4.331 \text{ \AA}$ which shows a great consistency with the experimental value of 4.271 \AA [18] ; for Zincblende, the predicted lattice parameter $a = 4.331 \text{ \AA}$ is also in good agreement with the experiment value of 4.62 \AA [17]. The same observation is valid for B_0 and B' as well, as shown in table 1

Table.1. The lattice constants $a(\text{ \AA})$, Bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' of ZnO in the RS and ZB in (1x1x1) structures.

<u>ZB structure</u>		This	
A	4.4836	4.52 ^a , 4.6329 ^b	4,62 ^c
B_0	167.1607	168 ^a , 139.32 ^b	
B'	4.8836	4.6 ^a , 3.7586 ^b	
<u>RS structure</u>			
A	4.331	4.223 ^a , 4.3379 ^b	4.271 ^d
B_0	201.98	209.6 ^a , 164.91 ^b	202 ^f
B'	4.2927	4.46 ^a , 4.5318 ^b	4 ^d , 3.54 ^f

^a Ref [7] ^b Ref [8] ^c Ref [9] ^d Ref [10] ^e Ref [11]

In fig.1, we present the schematic overview of structures of ZnO ($1 \times 1 \times 1$) in Rocksalt (a) and Zinc blende (b) phases. The colors of Zn, O atoms are rose, red respectively .

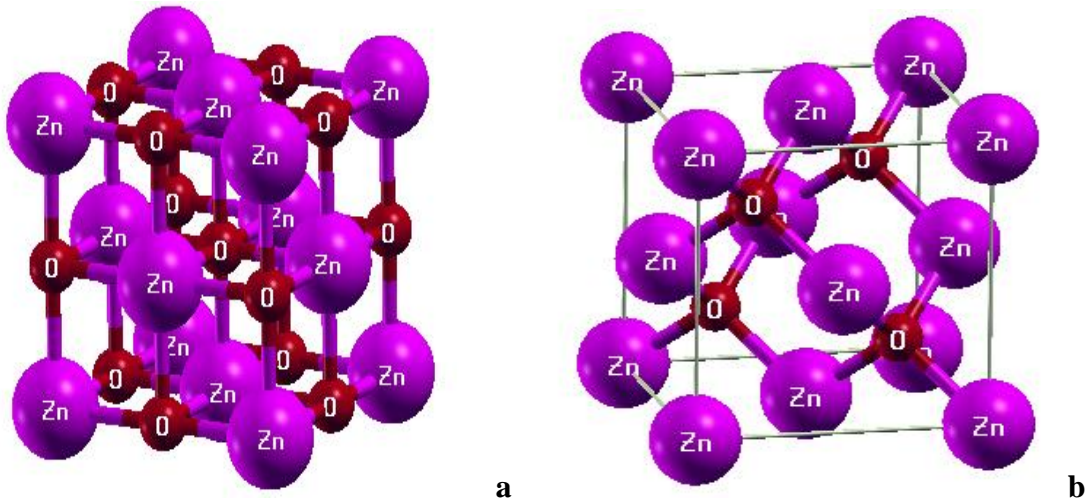


Fig.1. Structures of ZnO mono-crystal ($1 \times 1 \times 1$) in Rocksalt phase (a) and Zinc blende phase (b). The colors of Zn, O atoms are rose and red respectively.

When we zoom the structure ($1 \times 1 \times 1$) of ZnO in Rocksalt and Zincblende phases according to the axes Y and Z, we found a new structure called supercell of ZnO. Fig.2. presente Schematic overview of ZnO supercell structures ($1 \times 2 \times 2$). The colors of Zn, O atoms are rose, and red respectively.

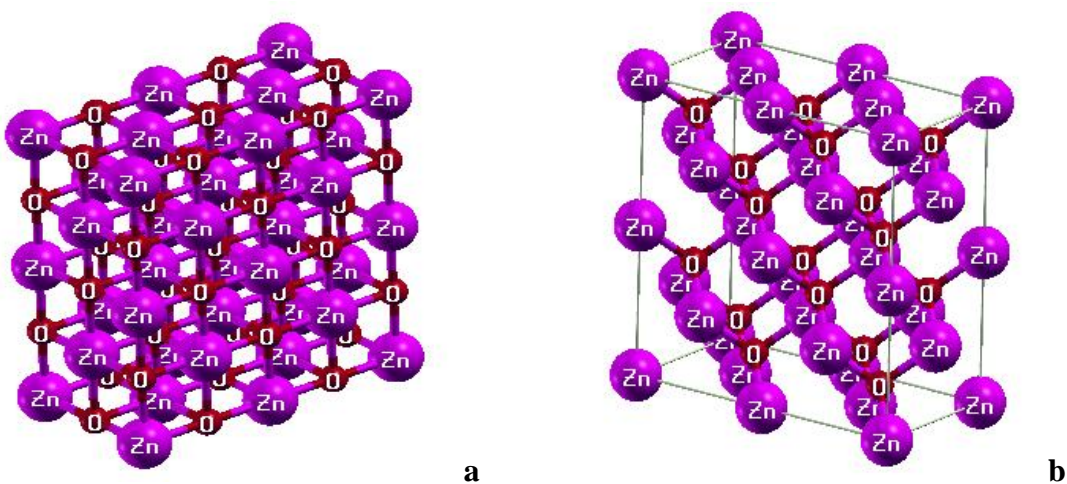


Fig.2. Structures of ZnO supercell structures ($1 \times 2 \times 2$) in Rocksalt phase (a) and Zinc blende phase (b). The colors of Zn, O atoms are rose and red respectively.

Optical constants are calculated to study the optical properties of ZnO superlattices (1x2x2). The calculated of real and imaginary parts of the dielectric function of the ZnO superlattices in Rocksalt (a) and Zinc blende (b) phases are shown in Fig.3.

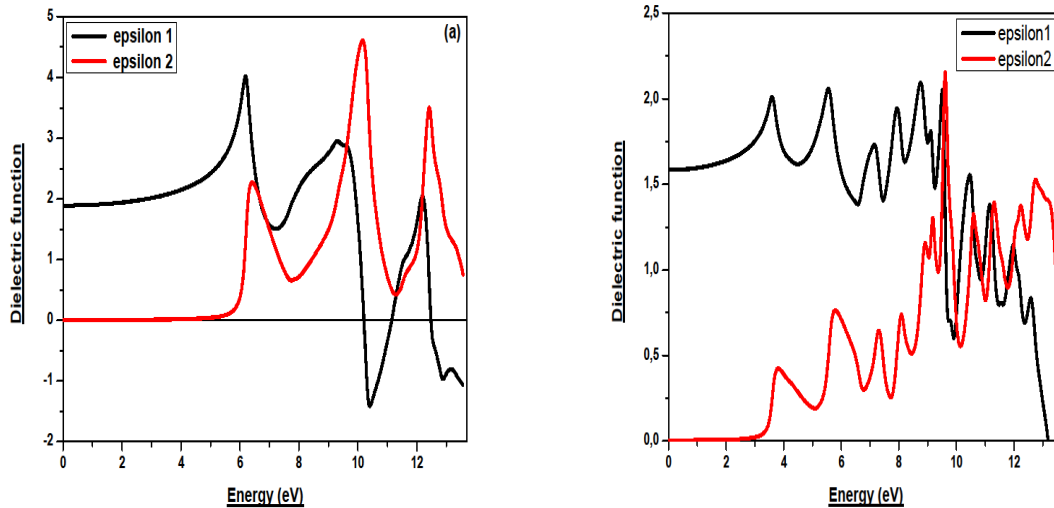


Fig.3. Real parts $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for ZnO (1x2x2 superlattice) in Rocksalt phase (a) and Zinc blende phase (b)

In fig.3, for the Rocksalt phase, the imaginary part consists of three peaks. The first peak between (6 - 8 eV) corresponds to the transition from 3d-Zn states to 2p-O states to the Γ point, while the second peak between (9, 11 eV) comes from the transition between states of 4s- Zn and 2p- O. For the Zinc blende phase, we observe that there are several peaks but we choose the most intense peaks, the first peak is between (5 - 7 eV) which corresponds to the transition of the 3d- Zn states with the 2p- O states at the Γ point, in the energy range between (9 - 10 eV), there is a transition between the 4s- Zn and 2p- O states.

For the real part, the static dielectric constants at the zero frequency limit of ZnO are (12 - 13 eV). A negative distribution appears in (10 – 12eV), it indicates that the ZnO in this phase shows a metallic behavior in this frequency region.

The calculated values of the energy loss function (Eloss function) and reflectivity of ZnO in two phases Rocksalt and Zinc blende are shown in the fig.4.

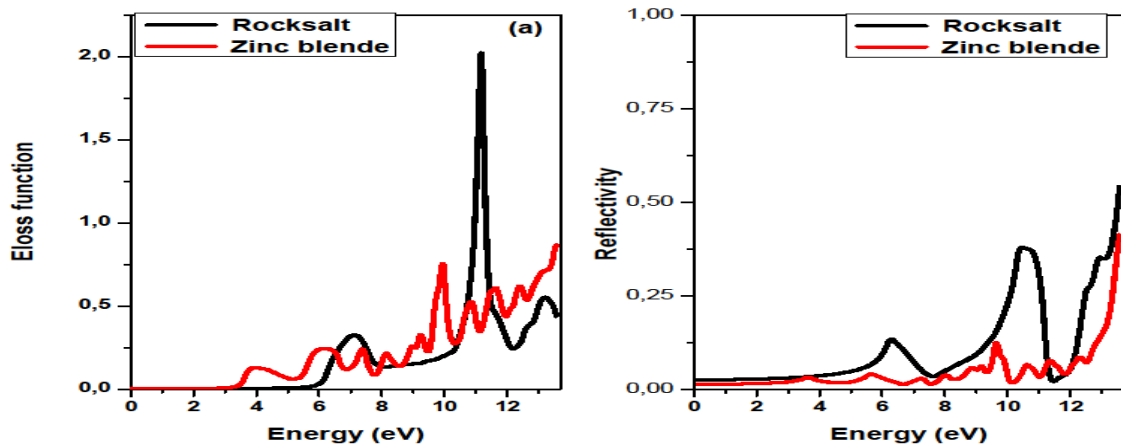
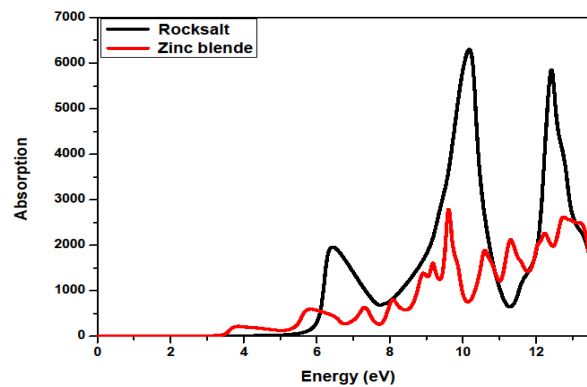


Fig.4. Eloss function (a) and Reflectivity (b) of ZnO supercell

The loss function describes a fast electron traveling in a material, the higher value in the spectra $L(\omega)$ represents the characteristic associated with the plasma resonance, the loss of energy resonance is located about (9 - 10.5 eV) for the phase Zinc blende and between (10.5 - 11.5eV) for Rocksalt phase . The reflectivity is about (10 – 11eV) for the Rocksalt phase and between (9 – 10eV) for the Zinc blende phase.

In fig.5. We present the curve of absorption, there are three intense peaks in the interval of (5,5 – 7eV), (9 – 11eV) and (12 – 13eV) in Rocksalt phase, but in Zinc blende , there is one peak between (9 – 10eV).



3. EXPERIMENTAL

This experimental section can be divided into subsections, the contents of which vary according to the subject matter of the article. It must contain all the information about the experimental procedure and materials used to carry out experiments.

4. CONCLUSION

The ZnO is a new material who has several properties of absorption and Eloss function , It have shown the best piezoelectric and photoelectric properties and great potential applications

5. ACKNOWLEDGEMENTS

To Prof f. Chemam, who provided help during this research .

6. REFERENCES

- [1] P .Blaha, K Schwarz, K .G.D.vasnicka and J. Luitz,“(Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria) ISBN. 2001.
- [2] S.OUENDADJI, « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes plane linéarisées (FPLAPW) »..*thèse de doctorat*, (2010) *Université Annaba*.
- [3] Y. Ze-Jin, G .Yun-Dong, L. Jin, L. Jin-Chao, D. Wei, Ch. Xin-Lu and Y .Xiang-Dong ,2010 ,*Chin. Phys. B* ,**19**077102
- [4] X.D. Zhang, M.L. Guo, C.L. Liu, L.A. Zhang, W.Y .Zhang, Y.Q. Ding, Q.Wu and X. Feng. 2008. *Euro. Phys. B*, **62** 417
- [5] G. Yao, Y. Chen, X .Y. An, Z.Q .Jiang, L.H. Cao, W.D. Wu and Y. 2013, Zhao *Chin. Phys. Lett* ,**30** 067101
- [6] M.Q. Cai, Z. Yin and M.S. Zhang , 2003, *Appl. Phys. Lett*, **83** 2805
- [7] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, 2006.*Solid State Commun.* **137**, 395
- [8] M. Kalay, H. Kart, S. Ozdemin Kart, T. çagin, 2009. *J. Alloys Compd.* **484**, 431.
- [9] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein ,W. Scheiessil, M. Steiner, U. Hiller, G. M., Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das,P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pastemak, 1996. *Phys. Rev.* **B53**, 11425
- [10] M. Oshikiri and F. Aryasetiawen, 1999. *Phys. Rev.* **B60**,10754
- [11] S. Desgreniers, 1998. *Phys. Rev.* **B58**,14102

CARACTERISATION PAR DRX DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE (PEHD) RENFORCEE PAR DE FIBRES DE PALMIER DATTIER (FD)

HACHAICHI Amina^{1,2}, NEKAA Sorya¹

¹ Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Faculté de Technologie,
Université Ferhat ABBAS, Sétif 1

² Unité de recherche-Matériaux-Procédés et environnement (UR-MPE), Faculté des sciences
de l'ingénieur, Université M'hamed BOUGARA, Boumerdès.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcé par des de palmier dattier (FD). L'inconvénient majeur que l'on rencontre pour ce type de système est l'incompatibilité avec la matrice PEHD. Pour pallier à cet inconvénient, la fibre de palmier dattier a été traitée par le permanganate de Potassium ($KMnO_4$) pour améliorer la liaison à l'interface fibre/polymère. La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines. D'après les résultats de ces analyses, on a observé que le taux de cristallinité des composites PEHD/FD à 30% de fibres non traitées et traitées a augmenté par rapport la matrice PEHD. D'autre part, nous remarquons que le traitement n'a pas d'influence importante sur le taux de cristallinité.

Mots clés : Polyéthylène haut densité ; fibre de palmier dattier ; composite ; traitement de surface.

Author Correspondence, e-mail: aminahachaichi28@mail.com

1. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, l'utilisation des fibres naturelles dérivant de ressources renouvelables a fait partie de beaucoup de travaux de recherches récents. Elles sont devenues

alternativement faisables pour remplacer les composites de fibres de verre et tous qui est produits pétrochimiques dans beaucoup d'applications «automobile ; emballage et en construction... », À cause de la toxicité et irrecyclabilité de ces produits d'une part. D'autre part, les propriétés mécaniques excellentes, le potentiel de recyclage et de biodégradabilité des composites à fibres naturelles [1, 2].

Cependant, les fibres végétales, bien qu'elles possèdent de nombreuses qualités, présentent certains défauts majeurs lorsqu'il s'agit de les associer aux polymères. Les fibres végétales sont hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfinés et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère [3].

D'après les multiples travaux de recherche, il existe divers traitements permettant la modification de la surface des fibres végétales. Ces traitements améliorent la mouillabilité entre la fibre et la matrice et créent un lien fort à l'interface fibre-matrice et par conséquent contribué à l'amélioration des propriétés des composites [3].

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcé par un renfort microscopique (fibre végétale) fibres de palmier dattier (FD). L'inconvénient majeur que l'on rencontre pour ce type de système est l'incompatibilité avec la matrice PEHD. Pour pallier à cet inconvénient, les fibres de palmier dattier ont été traitées par le permanganate de Potassium ($KMnO_4$) à une concentration de 0.125 (% m) pendant 2 min. Après élaboration, les composites (PEHD/FD) ont été caractérisés par un essai structuraux d'analyse de diffraction des rayons X.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Diffraction des rayons X de la fibre de palmier dattier avant et après traitement

La figure 1 représente les spectres DRX des fibres de palmier dattier traitées et non traitées. On constate que tous les spectres contiennent deux pics qui sont particulièrement bien définis pour les fibres végétales. La présence de ces pics de diffraction montre que les fibres traitées et non traitées sont semi-cristallines. Ces deux pics situés à $2\theta = 18.24^\circ$ et $2\theta = 22.6^\circ$ peuvent être attribué à la cellulose I. On observe aussi qu'après le traitement, ces deux pics

deviennent plus intenses que ceux de la fibre de palmier dattier non traitée, ce qui attribué à la dissolution d'une partie des matériaux amorphes recouvrant la fibre.

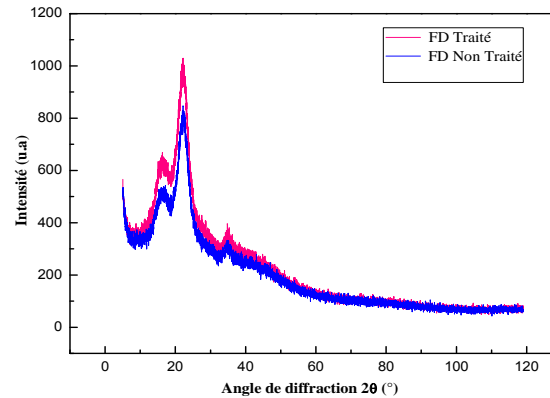


Fig .1. Diffractogrammes de fibre de palmier dattier non traitée et traitée.

Le tableau 1 regroupe les valeurs de l'indice de cristallinité (I_c) obtenus en utilisant la méthode de Segal et les tailles des cristallites de la fibre FD avant et après traitement.

Tableau 1. Les valeurs des intensités des raies I_{AM} et I_{002} , des indices de cristallinité et des tailles des cristallites de la fibre de palmier dattier avant et après le traitement.

Fibre	I_{002} ($2\theta = 22,60^\circ$)	I_{AM} ($2\theta = 18,4^\circ$)	I_c (%)	β (rad)	L (nm)
FD(Non Traitée)	1022.38	548.09	46.39	2.94	0.50
FD (Traitée par $KMnO_4$)	839.81	433.99	48.32	3.24	0.75

D'après les résultats du tableau, on observe que l'indice de cristallinité de la FD a augmenté avec le traitement. On note aussi une légère augmentation de la taille des cristallites de fibre traitée par rapport à celle non traitée. Ceci est peut être expliqué par la réduction de la quantité de composants amorphes présent dans la fibre (solubilisation des hémicelluloses, graisses, cires).

2.2. Diffraction des rayons X des composites PEHD/FD

La figure 2 présente les diffractogrammes du polyéthylène haute densité et des composites PEHD/FD à 30% fibres non traitées et traitées par $KMnO_4$. Le diffractogramme du PEHD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction

caractéristiques aux valeurs 2θ suivantes : 21° et 22.3° spécifiques aux plans réticulaires hkl ayant les indices 110 et 002.

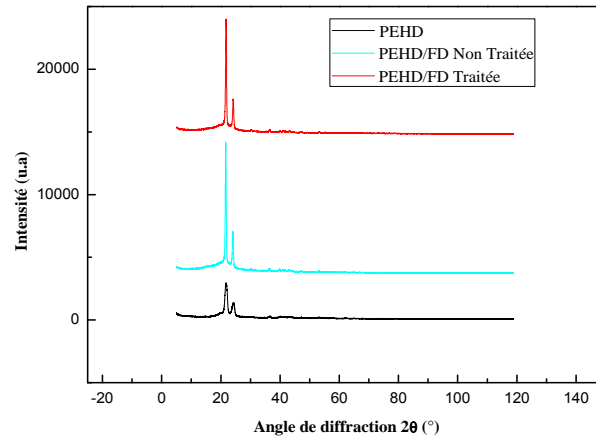


Fig. 2. Diffractogrammes des composites PEHD/FD à 30% de fibres non traitées et traitées.

Tableau 2. Les valeurs de taux de cristallinité ($X_c\%$) obtenus des composites PEHD/FD à 30% de fibres non traitées et traitées.

Composite	$X_c\%$
PEHD	44
PEHD/30%FD NT	46
PEHD/30%FD T	49

D'après les résultats du tableau, on observe que le taux de cristallinité des composites PEHD/FD à 30% de fibres non traitées et traitées a augmenté par rapport la matrice PEHD. Ceci est peut être expliqué par la présence des fibres de palmier dattier qui joue le rôle d'agent de nucléation favorisant ainsi la cristallisation du matériau. D'autre part, nous remarquons que le traitement n'a pas d'influence importante sur le taux de cristallinité.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Matériaux utilisés

- Le polyéthylène haut densité (PEHD)

Le PEHD utilisé dans cette étude est du type Exxon Mobil HYA 800, fabriqué par la firme Chemical Company. Sous forme de granulés blanche. C'est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par polymérisation en suspension [4].

Tableau 3. Principales caractéristiques du PEHD Exxon Mobil HYA 800.

Propriétés	Valeur	Unité
Indice de fluidité (2.16 Kg)	0,7	g/10 min
Densité	1,04	-

• **La fibre de palmier dattier (FD)**

Dans cette étude on a utilisé la fibre de dattier qui est obtenue après le lavage étuvage, séchage et tamisage des tiges de dattier. Avant le traitement, la fibre a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 1 (% m) avec agitation à la température ambiante pendant 2 heures. Puis, un lavage de la fibre avec de l'eau distillée a été effectué plusieurs fois, suivi d'une neutralisation avec une solution d'acide acétique 2 (% m) pendant 10 min à la température ambiante, ensuite un lavage avec de l'eau distillée. Enfin, la fibre a été séchée à l'air libre pendant 24 h ; après dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

La fibre de palmier dattier a été immergée dans une solution d'acétone de concentration 0.125% en KMnO₄ sous agitation pendant de 2 min à la température ambiante. Après filtration la fibre a été laissée à l'air libre pendant deux jours puis étuvée à T =60°C pendant 24h.

3.2. Préparation des composites

Les mélanges PEHD, fibres de palmier dattier préalablement étuvées, ont été préparés sur mélangeur à deux cylindres de marque « SCHWABENTHAN/BERLIN », avec une vitesse de rotation de 17 tr/min à une température 160°C et un temps de mélangeage de 5 min. Les feuilles obtenues ont été découpées en petits morceaux, puis ont subit un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur.

Tableau 4. Les compositions des formulations étudiées.

Composition%	PEHD	FD (Non traitée)	FD (Traitée)
--------------	------	------------------	--------------

F1	100	0	0
F2	70	30	0
F3	70	0	30

3.3. Caractérisations structurales Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains.

Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre de type « XPERT PRO ». Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ compris entre 5 et 120° .

De nombreuses études citent la méthode de Ségal afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles. Cet indice peut être estimé à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002} , $2\theta = 22,7^\circ$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$).

I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu' I_{AM} représente seulement la partie amorphe.

$$I_c (\%) = (I_{002} - I_{AM} / I_{002}) \times 100 \dots \dots \dots (\text{Éq.1})$$

Avec :

I_{002} : est l'intensité du pic de la phase cristalline à $2\theta = 22,7^\circ$;

I_{AM} : est l'intensité à $2\theta = 18^\circ$.

On peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Bravais [5].

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \dots \dots \dots (\text{Éq.2})$$

L : la taille des cristaux ;

β : représente la largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction;

$K = 0.89$.

Le taux de cristallinité du PEHD vierge et dans composites PEHD/FD ($X_c\%$) est calculé selon la formule (3) :

$$X_c = \frac{Ac}{At} = \frac{Ac}{(Ac + Aa)} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Éq.3})$$

Où :

Ac : La surface engendrée par la phase cristalline ;

Aa : la surface engendrée par la phase amorphe et At la surface totale [6,7].

4. CONCLUSION

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré que le traitement a augmenté légèrement l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres de palmier dattier. Le taux de cristallinité des composites PEHD/FD à 30% de fibres non traitées et traitées a augmenté par rapport la matrice PEHD.

5. REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur **Pr. NEKKAA Sorya**

J'adresse mes remerciements aux personnels des laboratoires de Physico- Chimie des Hauts Polymères et du Hall des Polymères

Je remercie enfin, ma famille et mes amies pour leur aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés.

6. REFERENCES

- [1] ADEME .Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres végétales ., 2005, Disponible sur :
<<http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?Id=11433&m=3&cid=96>>
- [2] J. LI, L. VAISMAN, G. MAROM et J.K. KIM, Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites , Carbon, vol. 45.,2007, pp 744-750.
- [3] C. POUTEAU, Matériaux composites à renforts fibres naturelles d'origine végétale, Pole Européen de Plasturgie, Supplément Technique n. 7 ., 2004, 4 p.
- [4] A.N. BENÍTEZ, M.D. MONZÓN et I. ANGULO, Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices. Measurement. Vol. 46,. 2013, pp.1065-1073.

- [5] Y.Seki et al, Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites part B: Ennerging*. Vol .44., 2013, pp.517-523.
- [6] V.S. Sreenivasan, S. Somasundaram, D. Ravindran, V. Manikandan et R. Narayanasamy, Microstructural, physico-chemical and mechanical characterisation of *Sansevieria* Cylindrical fibres – An exploratory investigation. *Materials and Design*., 2011, Vol. 32, pp. 453–461.
- [7] A. Roy, S. Chakraborty, S. P. Kundu, R. K. Basak, S. B. Majumder et B. Adhikari, Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model. *Bioresource Technology*., 2012 Vol. 107, pp. 222–228.

THE Z-SCAN TECHNIQUE TO CHARACTERIZE NON LINEAR OPTICAL MATERIALS: MODELING AND EXPERIMENT

M. TRAICHE *

Centre de Développement des Technologies Avancées

BP 17, Cité 20 Août 1956, Baba Hassen, Alger

mtraiche@cdta.dz

ABSTRACT

I treat the Z-scan technique applied to characterize a non linear material, probed by a laser beam on one of its atomic transitions. By assuming the caustic of the probing optical beam in accordance with the geometric optics approximation, I model the Z-scan setup. I describe a Z-scan experiment I performed in CDTA on a ruby crystal sample with a top hat laser beam from a Nd:YAG laser followed by a second harmonic generator. The experimental and theoretical Z-scan curves, thus obtained, show good agreement. The cubic non linearity in the material sample, ruby, is eventually determined.

Keywords: Z-scan Technique; theoretical modeling; Z-scan experiment, Non linear optical material.

Author Correspondence, e-mail: mtraiche@cdta.dz

1. INTRODUCTION

The invention of laser has allowed the discovery of the non lineare behavior of optical materials made possible by the analysis of the material interaction with high concentrations of optical power fluxes. Nowadays, non linear optical materials find diverse applications. As examples [1]

- The generation of the higher harmonics of laser beam frequencies allowing laser emission at other wavelengths than that possible from the active laser material.
- The shift of laser emission upwards to wider spectra as it is the case for the optical parametric oscillators (OPO) giving yield for many applications, especially in spectroscopy.

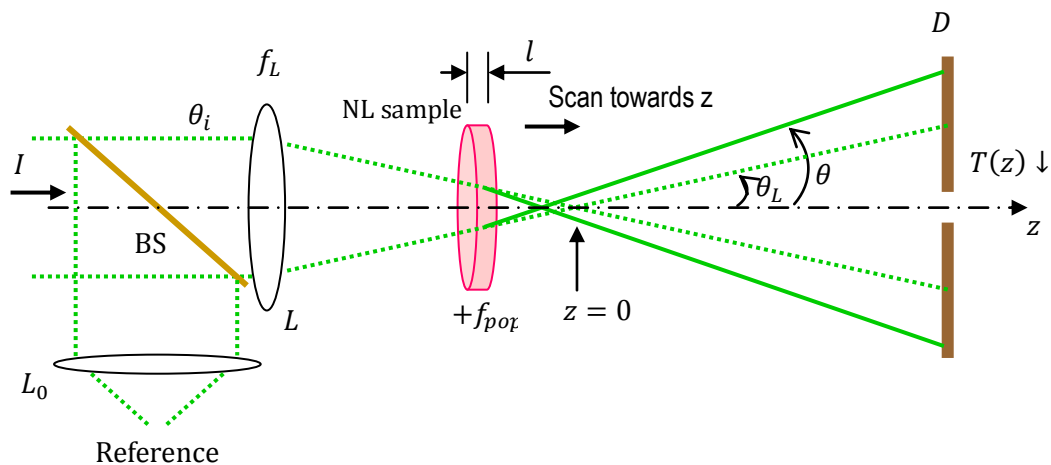
- Dispersion compensation in optical fibers, of paramount importance in optical communications, particularly by generation of propagating solitons.
- The optical switching, the optical computations, etc.

Nevertheless, to access these applications, the used materials should have been completely characterized with respect of their non linear behavior. The Z-scan propose by Sheikh-Bahae et al. [2] is the most direct and efficient technique among those used so far [3-5]. It gives access to both the sign and amplitude of the optical non linearity [6]. Its sensitivity allows the probing of as weak phase shifts as at $\lambda/10^4$ [7].

In this contribution, I describe in section two the Z-scan procedure and derive in section three an analytical formula that depicts its known curve. In section four I describe a Z-scan experiment I performed in CDTA on the laser material ruby by probing it with a top-hat beam from the neodymium YAG laser. Agreement between theoretical and experimental results allows one to deduce the polarizability of ruby as an example of a non linear (NL) optical material.

2. THE Z-SCAN TECHNIQUE

The Z-scan setup is illustrated in Fig. 1. The optical beam from a laser is splitted by means of



a)

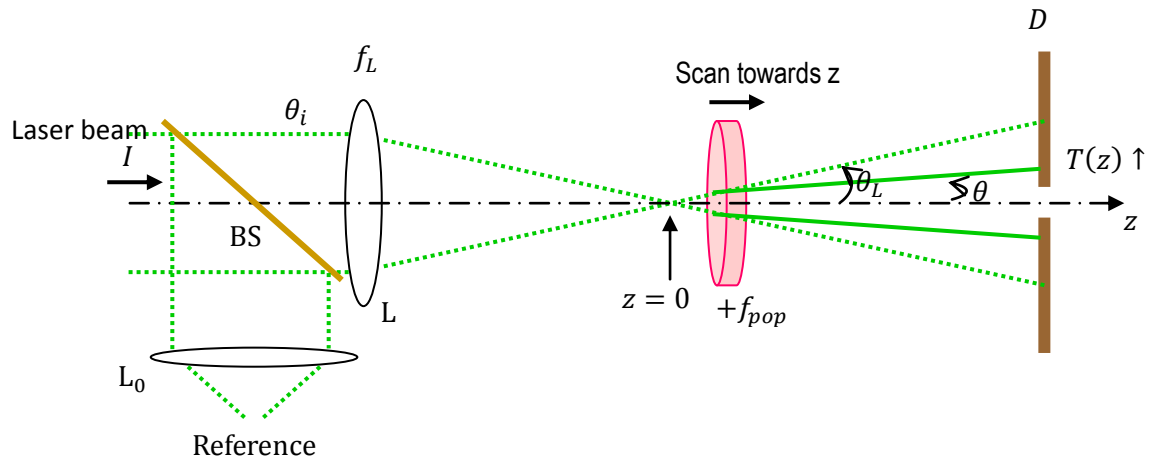


Fig.1. The Z-scan setup, necessitating only a beam splitter BS, two lenses L_0 and L and a sample from a non linear optical material as well as a diaphragm D . The optical mountings that hold the optical elements should use micrometric translators for precise alignment and fine stepping scan. Assuming a positive lensing effect in the NL sample,

a) the beam transmittance $T(z)$ through the diaphragm D decreases as the NL sample scans before the focus of lens L .

b) $T(z)$ increases as the NL sample scans after the focus of lens L .

a beam splitter BS into two components: a reference component measured in the reference branch of the Z-scan setup. The other, horizontal, is the signal branch (Fig.1). The reference component normalizes the signal component passing through the Z-scan lens L and a sample of a NL optical material. The lens L focuses the input beam which is transmitted through a diaphragm D placed in the far field zone of the same focused beam. We quote the transmittance by that diaphragm as $T(z)$ where z is the NL sample position. The latter contains a lensing effect that adds more or less convergence to that beam depending on its non linearity sign. Let's assume a positive lensing effect with a corresponding focal length: $+f$. As the sample scans the focused beam, shown in dotted line (Fig.1-a), before its focus at $z = 0$, the beam, in continuous line, undergoes more convergence. Then, the transmittance $T(z)$ through D gets less amplitude. Conversely, when the NL sample scans the beam after its focus it causes the beam to get less divergence. Consequently, $T(z)$ through D increases in amplitude. We see clearly that transmittance T through D is sensitive to the NL sample position. Its behavior depends on the sign of the NL effect in the optical material sample. That is if

- $T(z)$ decreases for $z < 0$
- $T(z)$ increases for $z > 0$

The NL of the optical material is positive: $+f$.

If the contrary occurs, then the NL of the material is negative: $-f$. Between those two situation, at focus where $z = 0$, no focusing effect affects the beam.

The gap between the transmittance maximum (peak) and minimum (valley) relates to the value of the material non linearity. Thus, we see clearly the ability of the Z-scan technique to determine both the sign and value of the material non linearity.

The inventors of the technique, Sheik-Bahae et al., have given empirical formulae [2,3] enabling to find the on-axis phase shift $\Delta\phi_0$ at the beam focus from the given difference ΔT_{p-v} between the normalized peak T_p and valley T_v transmittances by the diaphragm aperture. For a Gaussian transverse profile of the optical beam:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (1)$$

S is the interception factor of the beam by the diaphragm aperture. For a Top-Hat profile of the laser beam, one has to apply the formula of Zhao and Palfy-Muhoray [8]:

$$\Delta\phi_0 = 2.7 \tanh^{-1} \frac{\Delta T_{p-v}}{2.8(1-S)^{1.14}} \quad (2)$$

However, the function $T_{p-v}(z)$ is plotted experimentally or computed numerically. $\Delta\phi_0$ in both Eqs. (1) and (2) is the on-axis phase shift caused by the non linearity in the sample material.

3. Z-SCAN MODELING

Let's assume the probing laser beam of Gaussian transverse profile. Then, its on-axis irradiance varies on both sides of the focal region at ranges $z \gg z_R$ (Fig.1) as follows

$$I_0(z) = 2P/\pi w_L^2 = 2P/\pi \theta_L^2 z^2 \quad (3)$$

P and θ_L are respectively the beam power and divergence after lens L . z_R is the focal depth (Rayleigh range) of that beam, assumed of Gaussian profile. Under optical excitation, the index of refraction of the NL sample writes

$$n = n_0 + \Delta n \quad (4)$$

n_0 is the linear index and Δn the index change induced optically by the high irradiances. For a cubic non linearity γ (m^2/W), the on-axis index change writes

$$\Delta n_0 = \gamma I_0 \quad (5)$$

Within the NL sample two lensing effects occur, that of the lens L and the NL one, hence beyond the focal region, their focusing powers add up according to the geometric optics relationship [9,10]

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_L} \left(1 - \frac{z}{\pm f_{NL}} \right) \quad (6)$$

$f_L + z$ is the distance separating the two lenses where z is considered in algebraic value. The upper sign holds when the lensing effect is positive and vice versa. Eq.(6) shows that the focusing power of the two lensings vary around that of the lens L : $1/f_L$ such that at $z = 0$, the NL lensing loses its effect. This is physically the case as explained above. Taking into account the fact that [10]

$$\frac{1}{f_L} = \frac{\theta_i}{w_{0L}} = \frac{\pi \theta_L \theta_i}{\lambda} \quad (7)$$

$$\frac{1}{f} = \frac{\theta_i}{w_0} = \frac{\pi \theta \theta_i}{\lambda} \quad (8)$$

We rewrite Eq.(6)

$$\theta = \theta_L \left(1 - \frac{z}{\pm f_{NL}} \right) \quad (9)$$

Where λ is the optical beam wavelength, θ_i is the input beam divergence, i.e. before the lens L , θ_L the beam divergence after lens L , assuming that lens acting alone. w_{0L} is the focal width of the beam assuming only the lensing effect of lens L happening. w_0 and θ respectively are the focal width and beam divergence upon combined lensing effects according to Eq. (6).

As in literature [11], let's assume a parabolic radial shape of the refractive index change

$$\Delta n = \Delta n_0(1 - 2\rho^2/w^2) \quad (10)$$

Where ρ is the radial coordinate and w is the beam width, both in the NL sample. This expression is equivalent to [10]

$$n = n_m(1 - 2\rho^2/b^2) \quad (11)$$

Where

$$b = w \sqrt{\frac{n_m}{\Delta n_0}} \quad (12)$$

n_m is the maximum on-axis index of refraction. To Eq.(11) corresponds a lensing effect with a focal length [10]

$$f_{NL} = \frac{b}{2n_m \sin(2l_{eff}/b)} \quad (13)$$

l_{eff} is the effective thickness of the NL sample weighted by the absorbed laser irradiance along its geometrical length l .

$$l_{eff} = \int_0^l e^{-\alpha z} dz = \frac{1-e^{-\alpha l}}{\alpha} \quad (14)$$

Here, Fresnel reflection loss at the entrance of the NL sample is ignored so as to consider I_0 the laser irradiance in the sample volume. α is the absorption coefficient of the NL material. In practice, $n_m \cong n_0$ and $b/w = 10^2$ to 10^3 . Counting for thin samples, $l_{eff} \sim w$, then $2l_{eff}/b \sim 10^{-2}$ and

$$f_{NL} = \frac{w^2}{4l_{eff}\Delta n_0} \quad (15)$$

Again, one has to count for the hyperbolic spatial shape of the laser beam, i.e. $w^2 = w_0^2(1 + z^2/z_R^2)$ [12] with

$$z_R = k w_{0L}^2/2 = \lambda/\pi\theta_L^2 \quad (16)$$

(see Eq.7), where $k = 2\pi/\lambda$ is the wave number. Accordingly, using Eqs.(3) and (5), one can rewrite Eq.(9)

$$\theta(\zeta) = \theta_L \left(1 - \frac{8\pi l_{eff}(\pm n_2)tP\zeta/\lambda^2 z_R}{\tau_0(1+\zeta^2)^2} \right) \quad (17)$$

$\zeta = z/z_R$. As the available laser is pulsed with a Q-switched regime, we considered the transient case by adding a factor t_p/τ_{NL} to the right hand side of Eq.(5). t_p is the pulse temporal length and τ_{NL} is the relaxation time of the nlon linearity.

This formula shows linear dependance of $\theta(\zeta)/\theta_L$ around $\zeta = 0$ and extrema values $\zeta = \pm\sqrt{1/3}$. Their axial separation is $\zeta(\theta_{max}) - \zeta(\theta_{min}) = 1.15$. The transmission through the diaphragm D in Fig.1 writes $T = 1 - e^{-2a_D^2/L^2\theta^2}$, hence

$$T(\zeta) = \frac{1}{S} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\ln(1-S)}{\left(1 - \frac{8\pi l_{eff}(\pm n_2)tP\zeta/\lambda^2 z_R}{\tau_0(1+\zeta^2)^2} \right)^2} \right] \right\} \quad (17)$$

Where

$$S = T(\theta_L) = 1 - e^{-2a_D^2/L^2\theta_L^2} \quad (18)$$

Is the interception ratio of the beam by the diaphragm aperture of diameter a_D . L being the distance separating the diaphragm from the lens L focus. Again, according to Eqs.(1), (5) et (16), the on-axis phaseshift writes

$$\Delta\phi_0 = \frac{4\pi l_{eff}tP}{\tau_0\lambda^2 z_R} \gamma \quad (19)$$

Accordingly,

$$T(\zeta) = \frac{1}{S} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\ln(1-S)}{\left(1 - \frac{2\zeta(\pm\Delta\phi_0)}{(1+\zeta^2)^2} \right)^2} \right] \right\} \quad (20)$$

In order to determine the phase shift $\Delta\phi_0$ and the NL index of refraction, it is worth approaching the experimental curve by the thoretical curves: (17) or (20).

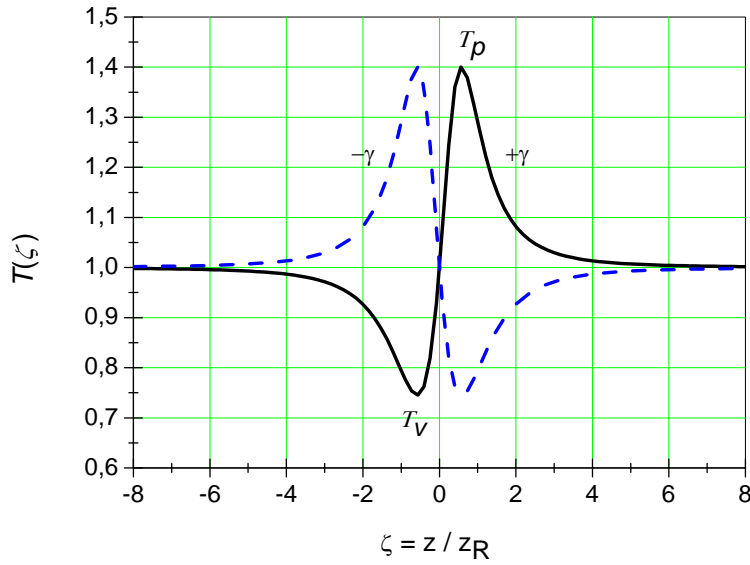
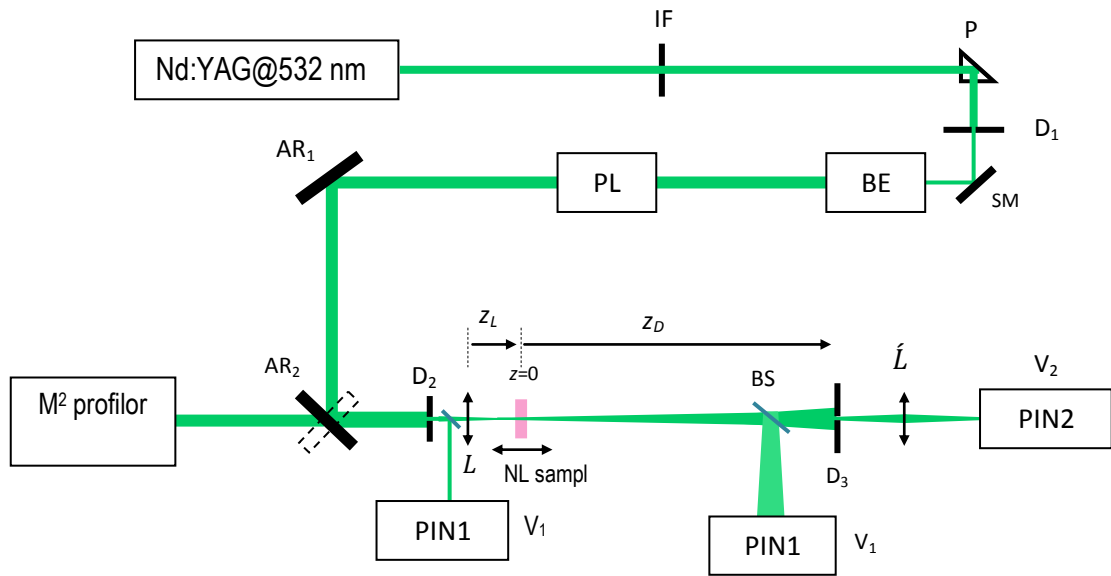


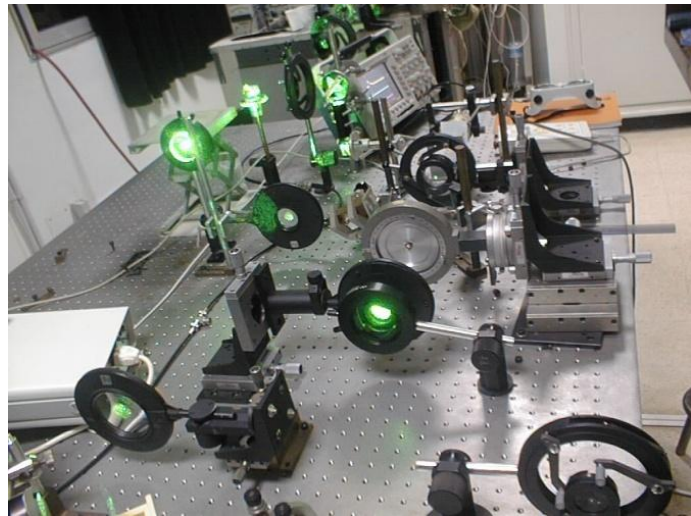
Fig. 2. Plot of the Z-scan transmission (Eq.17) for two non linearities of opposite signs. The numerical parameters considered are: $a_D = 0.5$ mm, $L = 300$ mm, $\theta_L = 5$ mrad, $l_{eff} = 1.5$ mm, $\gamma = 1.25 \times 10^{-8}$ cm²/W, $t_p = 10$ ns, $P = 7$ kW, $\lambda = 532$ nm, $z_R = 6$ mm, $\tau_0 = 3.6$ ms, $S = 20$ %.

4. Z-SCAN EXPERIMENT

To experiment the Z-scan, I used a Nd:YAG laser emitting Q-switched pulses @532 nm. The setup is shown in Fig.3. The laser beam is Top-hat with quality factor measured at $M^2 = 1.7$ with a Spiricon beam profiler. In order to take the new beam profile into account, it is enough to replace in Eqs. (17) and (20): ζ , θ_L , z_R , and $\Delta\phi_0$ by $M^2\zeta$, $M^2\theta_L$, z_R/M^2 , and $M^2\Delta\phi_0$ respectively. Fig.4 illustrates the experiment curve, in small rounds, obtained on the setup of Fig. 3. The curve in continuous line from Eq. (20) shows good agreement with the experiment measurements. The non linearity sign is positive and its on-axis phase shift is determined at $\Delta\phi_0 = +0.042$. The determination of the non linearity γ is straightforward from Eq.(19) above.



a)



b)

Fig.3. Experimental setup for Z-scan with a Top-hat beam from a Nd :YAG Q-switched laser @53 nm. **a)** Experiment schematic with: IF: interferential filtre, D: diaphragm, P: prism, SM: steering mirror, BE: beam expander, ($\times 3$), PL: polarizer at Brewster angle, AR₁ et AR₂: aligning mirrors, \hat{L} : concentrating lens, L : Z-scan lens with $f_L = 100$ mm, PIN1 et PIN2: rapid photodiodes in silicon measuring potentials V_1 and V_2 , scan range: $z_L = 70$ mm upto 130 mm, $L = 215$ mm pour $z = 0$. BS: beam splitter. **b)** photo of the experiment setup in CDTA.

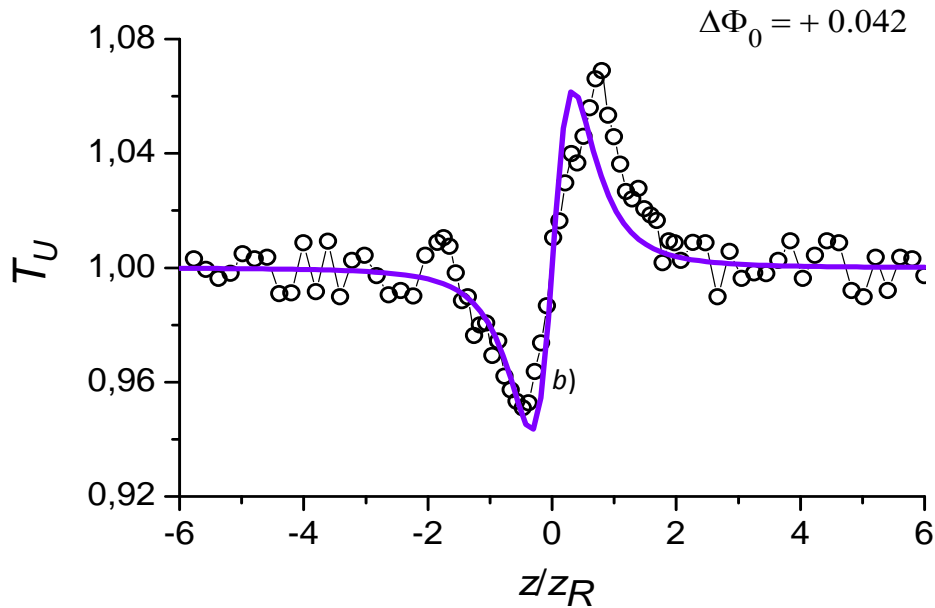


Fig.4. experiment plot (rounds) of the Z-scan transmission $T_U(\zeta)$ where $\zeta = z/z_R$ with a Q-switched Nd:YAG laser emitting $E_0 = 33 \pm 3 \mu\text{J}$ @ 532 nm with pulse length $t_p = 12.4$ ns. The lens L with $f_L = 100$ mm. $S = 0.11 \pm 0.03$, $L = 215$ mm (Fig.1). The NL sample is made of ruby, a laser material. The continuous line is obtained from Eq.(20).

4. CONCLUSION

In this contribution, I dealt with modeling and experiment of the Z-scan technique for the determination of both the sign and value of a cubic optical nonlinearity in a NL sample. Good agreement is found between the modeling and the experiment demonstrating the merits of both.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

I have performed this work entirely in the laser laboratory of Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Thanks to CDTA for his support.

6. REFERENCES

- [1] Nie W., Adv. Mater. 1993, 5 (7/8), 520-545, doi: 10.1002/adma.19930050704
- [2] Sheik-Bahae M., Said A. A., Van Stryland E. W., Opt. Lett. 1989, 14 (17), 955-957, doi: [10.1364/OL.14.000955](https://doi.org/10.1364/OL.14.000955)

- [3] Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T.-H., Hagan D. J., Van Stryland E. W., IEEE J. Quantum Electron. 1990, QE-26 (4), 760-769, doi: [10.1109/3.53394](https://doi.org/10.1109/3.53394)
- [4] Azhar S. M., Anis M. Hussaini S. S., Kalainathan S., Shirsat M. D., Rabbani G., Optics and Laser Technology 2017, 87, 11-16, doi: [10.1016/j.optlastec.2016.07.007](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.07.007)
- [5] Lim G.K., Chen Z.-L., Clark J., Goh R.G.S. Ng W.-H., Tan H.-W., Friend R. H. Ho P. K. H., Chua L. L., Nature Photonics 2011, 5, 554-560, doi: [10.1038/nphoton.2011.177](https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.177)
- [6] Traïche M., Godin T., Fromager M., Moncorgé R., Catunda T., Cagniot E., Ait-Ameur K., Opt. Commun. 2011, 284 (7) 1975–1981, doi : [10.1016/j.optcom.2010.12.014](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.12.014)
- [7] Xia T., Hagan D. J., Sheik-Bahae M., Van Stryland E. W., Opt. Lett. 1994, 19 (5), 317-319, doi : [10.1364/OL.19.000317](https://doi.org/10.1364/OL.19.000317)
- [8] Zhao W., Palffy-Muhoray P., Appl. Phys. Lett. 1993, 63 (12), 1613-1615, doi: [10.1063/1.110712](https://doi.org/10.1063/1.110712)
- [9] Hecht E. Optique, cours et problèmes. 1980, McGraw-Hill, Chap. 1
- [10] Kogelnik H., BSTJ 1965, 44 (3), 455-494, doi: [10.1002/j.1538-7305.1965.tb01672.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1965.tb01672.x)
- [11] Kogelnik H., Appl. Opt. 1965, 4 (12), 1562-1569, doi: [10.1364/AO.4.001562](https://doi.org/10.1364/AO.4.001562)
- [12] Kogelnik H., Li T., Proc IEEE 1966, 54 (10), 1312-1329, doi: [10.1109/PROC.1966.5119](https://doi.org/10.1109/PROC.1966.5119)

SIMULATION STUDY OF THE PHOTOTRANSPORT IN AMORPHOUS SEMICONDUCTORS FROM TIME-OF-FLIGHT PHOTOCURRENT ANALYSIS

Fadila Serdouk¹ and Mohamed-Lotfi Benkhedir²

Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, L P A T, Université de Tébessa, Algérie

¹iserdouk@yahoo.fr, ²benkhedir@gmail.com

Key words: Amorphous semiconductor; Density of localized states; Phototransport; Time-of-flight; Inverse Laplace transform.

Abstract

Time-of-flight transient photocurrent has been numerically analyzed. It is shown that the charge-carrier transit time can be determined in both non-dispersive and dispersive transport. It is also shown that the localized state distributions can be determined from the analysis of the photocurrent.

Introduction

The calculation of charge transport in amorphous materials with a spectrum of density of states in the mobility gap is well known to be a complicated task widely discussed in literature [1-4]. During the past few years, there have been growing interests in obtaining exact solutions of transport equations. In particular exact solutions of the total carrier density equations in extended and localized states with various methods have been obtained by a number of authors [5,6]. Encouraged by the experimental realization of the transient photocurrents using the time of flight technique in different range of temperatures [3,7] we are interested in: (i) to improve the calculations of the electronic properties for the amorphous semiconductors, and (ii) to remove the divergence appears in the density of states distribution for amorphous selenium. The results obtained in this work show that the numerical model proposed is reliable for estimating the distribution of localized states from transient photocurrent measurements. These were obtained using the inverse Laplace transform

calculated numerically, using the method of Padé approximation [8]. We suggest that the proposed method can be used to confirm the shape of the density of states in the lower half of the gap in amorphous selenium which remains a controversial topic in the literature [9,10].

Theory of Laplace transforms method

The time of flight technique has been widely applied to a broad range of materials to determine, not only the drift mobility of the photoinjected charge carriers but also the distribution of traps, since the latter affects the magnitude of the instantaneous photocurrent. In the time-of-flight (TOF) experiment, a semiconductor is sandwiched between current-blocking contacts and a strongly absorbed light pulse creates free carriers just beyond one (semitransparent) contact. An electric field across the sandwich cell will then, depending on its polarity, drift either electrons or holes through the cell and cause a matching conduction current in the external circuit. Up to the TOF transit time, i.e. the time it takes for a representative set of the drifting carriers to reach the collection electrode, the transient current can be analyzed with the same multiple-trapping model that is used for the TPC signals [3].

The basic multiple trapping equations are [11]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = - \sum_i^m \frac{\partial n_i(x,t)}{\partial t} - \mu_0 F \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} - \frac{n(x,t)}{\tau} + n_0 \delta(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i(x,t)}{\partial t} = \omega_i n(x,t) - \gamma_i n_i(x,t), \quad (2)$$

where x is the distance from one electrode, τ is monomolecular recombination lifetime, $n(x,t)$ is the free carrier density at x and t , $n_i(x,t)$ is the trapped carrier density at the i th localized state at x and t , μ_0 is the microscopic mobility, F is the applied electric field, n_0 is the injected free carrier density, $E_i = i\Delta E$ is the i th energy level below (or above) a mobility edge, $\omega_i = \sigma v_{th} g(E_i) \Delta E$ and $\gamma_i = \nu \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$ are the capture rate constant and release rate at the i th localized state, respectively, σ is the capture cross section, ν is the thermal velocity, $g(E_i)$ is the density of state at the i th localized state, ν is the attempt-to-escape frequency, K_B is Boltzmann's constant and T is the

measurement temperature. The delta function in Eq. (1) defines the optical excitation for the T-TOF experiment. These equations can be solved using Laplace transforms under the initial and boundary conditions of $n(x,0)=0, n_j(x,0)=0$, and $n(0,t)=0$,

The Laplace transform of Eqs. (1) and (2) using

$$n(x,s) = \int_0^{\infty} n(x;t) \exp(-st) dt \quad (3)$$

The solution of Eqs. (1) and (2) for $n(x,s)$ is

$$n(x,s) = \frac{n_0}{a(s)} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{a(s)t_0}{L} x\right) \right\} \quad (4)$$

Where

$$\begin{aligned} a(s) &= s + \sum_i^m \frac{s\omega_i}{s + \gamma_i} + \frac{1}{\tau} \\ &= s + s \int_0^{E_f} \frac{\sigma v g(E)}{s + v \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} dE + \frac{1}{\tau}, \end{aligned} \quad (5)$$

in which s is the Laplace variable and $t_0 = \frac{L}{\mu_0 F}$.

Using an approach developed in [6], the following expression can be written:

$$\frac{da(s)}{d \ln s} = s \left[1 + \int_0^{E_f} \sigma v g(E) h(s, E) dE \right] \quad (6)$$

Where

$$h(E,s) = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{v e \left(s + v e^{-\frac{E}{k_B T}} \right)^2} \quad (7)$$

Making the approximation $h(s, E) \approx \frac{K_B T}{s} \delta(E - E_0)$ where $E_0 = K_B T \ln\left(\frac{v}{s}\right)$, we have

$$\frac{da(s)}{d \ln s} = s + \sigma v k_B T g(E)$$

For TOF experiment, the photocurrent is given by

$$I(t) = \frac{q\mu_0 F}{L} \int_0^L n(x,t) dx, \quad (8)$$

which is transformed into

$$I(s) = \frac{q\mu_0 F}{L} \int_0^L n(x,s) dx = \frac{qLn_0}{a(s)^2 t_0^2} \left\{ e^{-a(s)t_0} - 1 + a(s)t_0 \right\} = \frac{I(0)}{a(s) t_0^2} \left\{ 1 - e^{-a(s)t_0} - 1 + a(s)t_0 \right\} \quad (9)$$

where q is the electronic charge and $I(0) = \frac{qn_0\mu_0 F}{L}$.

Computational procedure

To examine the transient photodecay in the case of an exponential distribution of localized states, which has often been found in disordered semiconductors, we have employed the technique of the inverse Laplace transform. The computed transient, were obtained using a numerical algorithm. We calculated the inverse Laplace transform numerically, using the Padé approximation (a rational approximation with polynomials of 8-2degree).

In our case, and in order to construct a current numerically we proceeded with the following steps: as we known, the inverse Laplace of a function is given by

$$I(t) = \frac{1}{2\pi i t} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} I\left(\frac{z}{t}\right) e^z dz \quad (10)$$

according to equation (10), the calculated current can be performed as follows:

(i) first, one expresses the expansion of the function in Padé approximation: The Padé approximation of a function is quite similar to a Taylor series, except that the development is a ratio of two polynomials. (ii) secondly, we apply the residual theorem to obtain the desirable function, that is, the calculated current.

Results and discussion

In the case of pure exponential tail, the simulation generates transient decay which has a power-law form as demonstrated in figures 1 and 2.

Fig.1 shows a plot of the simulated transient photocurrents versus time for various characteristic temperatures. It is clearly seen that the transient photocurrent decreases with time. For non-dispersive transport $T_0 = 250K$ the transit time can be obtained at the intersection of the transient photocurrent with the time-axis. Similar results are obtained for dispersive transient photocurrent.

Fig.2 illustrates the current transients at various values of applied electric fields. An interesting point manifested in Fig.2 that the inflection point is not affected by the applied field and thus is not due to transit time but to the monomolecular recombination lifetime. The transit time is much shorter than the monomolecular recombination lifetime. In this case, the inflection points shift toward a shorter time regime by increasing applied electric field. This means that the inflection point is due to the transit time. From these results, we can experimentally distinguish whether or not the inflection point is the charge carrier transit time: if the inflection point becomes shorter with applied electric field, then the inflection point is charge carrier transit time. As a result, the drift mobilities can be determined under the condition that the charge carrier transit time is much shorter than the monomolecular recombination lifetimes.

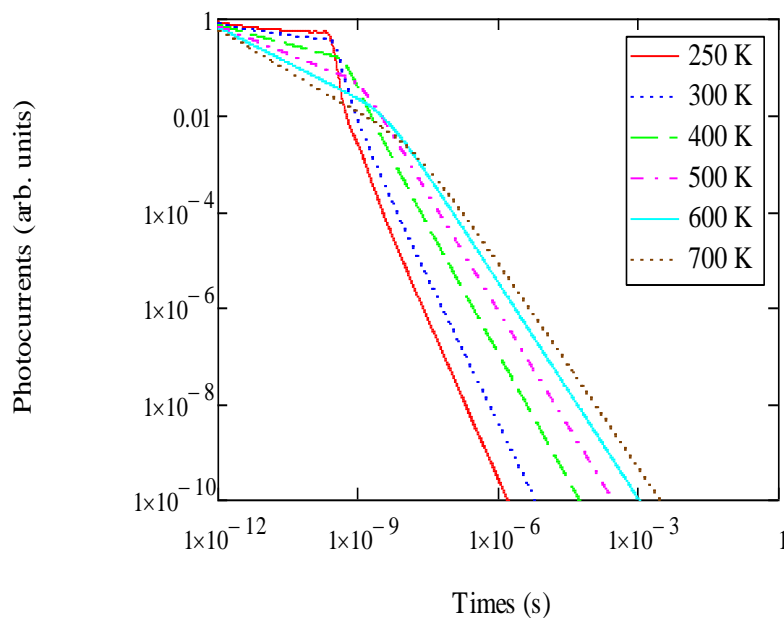


Figure1: Simulated transient photocurrents for different values of T_0

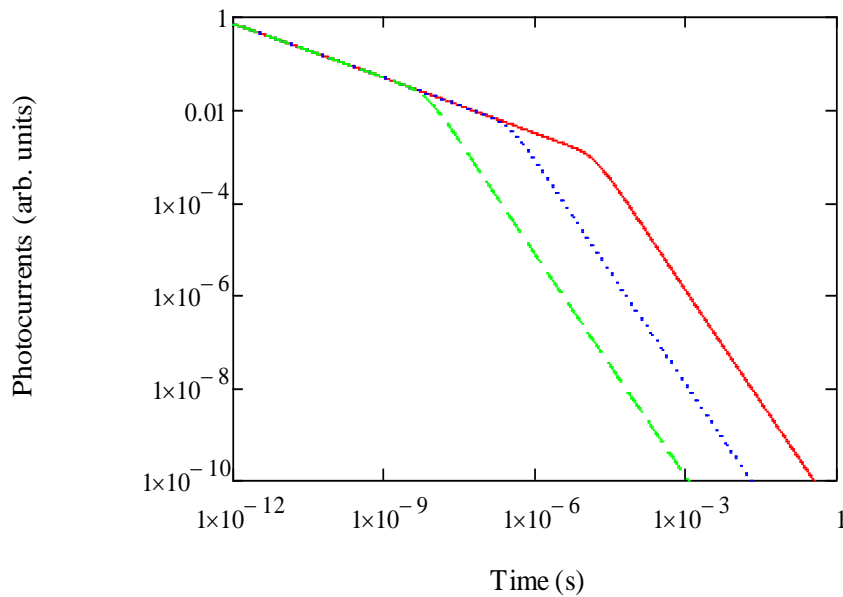


Figure2: Simulated transient photocurrents for different values of applied electric field:

$$\left(4 \times 10^3, 4 \times 10^4 \text{ and } 4 \times 10^5\right) \frac{\text{V}}{\text{cm}}$$

Conclusion

We have demonstrated that the transient photodecay technique is capable to detecting the presence of energy distribution localized states and our studies provide a means of assessing to any structure in the trap distribution. In order to check the validity of these methods, the photocurrents obtained with inverse Laplace transform technique from simulation were compared to the measured transient photocurrents for any trap level model. The numerical results confirm the image of the density of localized states.

Bibliography

- [1] M. L. Benkhedir, M. S. Aida and G. J. Adriaenssens, *J. Non-Cryst. Solids*, **344**, (2004), 193.
- [2] M. L. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, (2004), S5253.
- [3] M. L. Benkhedir, M. Brinza, G. J. Adriaenssens and C. Main, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, (2008), 215202.

- [4] K. Koughia, Z. Shakoor, S. Kasap and J. M. Marshall, *J. Appl. Phys.* **97**, (2005), 033706.
- [5] C. Main, R. Burggemann, D.P. Webb and S. Reynolds., *Solid State Commun.* **83**, (1992), 401.
- [6] N. Ogawa, T. Nagase and H. Naito, *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**, (1998), 367-371.
- [7] E. Emelianova, M. Benkhedir, M. Brinza and G. Adriaenssens, *J. Appl. Phys.* **99**, (2006), 083702.
- [8] F. Serdouk and M. L. Benkhedir, *Physica. B.* **459**, (2015), 122-128.
- [9] S. Kasap, C. Koughia, J. Berashevich, R. Johanson and A. Reznik, *J Mater Sci: Mater Electron* DOI 10.1007/s10854-015-3069-1 (2015).
- [10] C. Koughia, A. Reznik, C. Allen, R. Johanson and S. Kasap, *Phys. Status Solidi A*, (2016), 1-8
- [11] F. W Schmidlin, *Phys. Rev. B.* **16**, (1977), 2362-2385.

Density functional study Structures, Stabilities and Energetic properties of Ge_n ($n= 2-30$) clusters

M. Benaïda^{1*}, K.E. Aiadi¹, S. Mahtout², O. Bentouila¹ and S. Djaadi¹

¹Équipe Optoélectronique, Laboratoire LENREZA, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 30000
Ouargla, Algérie

² Laboratoire de Physique Théorique, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia,
06000 Béjaia, Algérie

*Corresponding author: meriembenaïda@gmail.com, mahtout_sofiane@yahoo.fr

Abstract

The lowest energy structures of Ge_n ($n=2-30$) clusters are obtained using the first principles pseudopotential simulated annealing within the generalized gradient approximation (GGA) of density functional implemented in SIESTA method. New low-energy structures are obtained for each cluster size. The optimized clusters reveal that the most stable structures and their corresponding isomers have three dimensional configurations. The relative stabilities in terms of the binding energies, fragmentation energies and second-order difference of energies for all Ge_n ($n=2-30$) structures have also been investigated and discussed.

Keywords: Ge Clusters, Density functional theory, simulated annealing, Structural properties, SIESTA.

1. Introduction

The study of clusters has attracted much attention for many years [1] because their physical and chemical properties vary greatly with cluster size change [1-2-3], as well as the possibility of using them to form building blocks in groups assembled in nanoparticles or bulk phase and thus used in industry Photovoltaic materials, Catalyst, Nanotechnology and Spintronic [3-4]. All this has made clusters the subject of most imported research over the last four decades [1-4].

Semiconductor clusters, especially germanium and silicon, have been extensively investigated both experimentally and theoretically due to their potential applications in the microelectronics industry [5-6] and are of considerable scientific interest to explore the

chemical structure and bonding as well as their thermodynamic stability and photoelectric effect [5–6] . Germanium like silicon is a very important semiconducting materials in periodic table elements [1], But it is a silicon superconductor for being the effective masses of electron and hole in germanium are light; it can generate high carrier mobility and makes germanium attractive for high-performance field-effect logic transistors[4], in the case of pure germanium clusters with medium or large size and doped germanium clusters , several investigations of their physical properties are previously performed by several authors [1-4] . For example, Ögüt and Chelikowsky. [7] Studied geometries and electronic structures of the neutral and charged Ge_n ($n \leq 10$) clusters using molecular dynamics (MD) and simulated annealing method. Wang and Han. [8] investigated the doping with tungsten and demonstrated that WGe_{12} , WGe_{14} , WGe_{16} structures enhance stabilities over their neighboring clusters while the electron charge transfer always is done from the germanium framework to the W atom. Li et al. [9] was investigated the effect of one atom of Au in anionic germanium clusters $AlGe_n^-$ ($n=1-13$) and they found that the clusters with $n=12$ is the most stable one compared to the other size. Shi et al. [10] has been studied the properties of small germanium clusters doped by one aluminum atom and they found that the undoped Ge_{n+1} clusters are more stable than doped $AlGe_n$ clusters. In their study on the properties of Cr atom doped small germanium clusters, Mahtout et al. [1] calculated the electronic and magnetic properties of medium-sized $CrGe_n$ ($15 \leq n \leq 29$) clusters. They show that their structures become more compact and switch to near-spherical structure, with one or more core atoms, as the cluster size increases and there is a strong correlation between the geometric structures and the electronic and magnetic properties of $CrGe_n$ clusters. More recently, Siouani et al. [3] calculated the Structure, Stability and Electronic and Magnetic Properties of VGe_n ($N=1-19$) Clusters by using first principal DFT investigation, They found that the doping with one V atom contributes to enhance the stability of the germanium clusters and the electron charges always transfer from V atom to the neighboring Ge atoms.

All previous works indicate the great importance of germanium clusters in pure form or in case of dope. So we tried through this work, to study the change in germanium the state of its presence in cluster structures and the study the different properties of the Ge_n clusters that will be compared to previous studies. So, the geometric structures, relative stabilities and energetic properties of small Ge_n ($n=2-30$) clusters have been systematically investigated by using first principles calculations. The structures of low-lying energy isomers of each cluster size have been optimized and analysed, as well as the binding energy. This paper is

organized as followed : we describe in section 2 theoretical methods and computational details used in this work, while results and discussion on the clusters geometries, stabilities and energetic properties of Ge_n clusters, in Section 3. Finally, our main conclusions are given in Section 4.

2. Theoretical methods and computational details

Structure electronic calculations have been performed by using the density functional theory (DFT) [11] implemented in SIESTA simulation package [12]. This code gives the opportunity to use norm-conserving Troullier-Martins nonlocal pseudopotentials [1-13] and employs a flexible basis set of localized Gaussian-type atomic orbital [1]. The generalized gradient approximation (GGA) of the density functional has been used with the exchange-correlation energy functional parameterized by Perdew and Zunger [14] and Perdew, Burke, and Ernserhof (PBE) [15]. During simulation, volume of the system was kept constant and to avoid interaction between the clusters a big supercell of 40 \AA was used. Self-consistent field calculations are carried out with convergence criterion of 10^{-4} a.u. On the total energy and electron density. The $K=0$ (Γ) point approximation was used in Brillouin zone sampling. We have used the double ζ (DZ) basis with polarization function for Ge atoms. The used Mesh Cutoff value is 150 Ry and the PAO. Energy shift is taken equal to 50 meV. Conjugate gradient method within Hellmann Feynman forces was used and all the forces are less than 10^{-3} eV/\AA . In order to test the method used in geometry optimization with respect to the exchange-correlation functional, to the size and to the cutoff radii of basis sets, we performed calculations on Ge_2 and Ge_3 clusters. Our results in table. 01 is in good agreement with theoretical and experimental results of the literature.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The geometric structure of clusters is an important feature which affects substantially all of the properties of small atomic system. In cluster physics, these properties may change radically from one structure to another for the same cluster size. According to orbital overlap between neighboring atoms forming the cluster and the atomic positions, For comparison we report in Figure. 01 The lowest-energy structures and their corresponding isomers of germanium clusters. The computational results on structural properties of the lowest-energy of Ge_n clusters are summarized in Table. 02. For each size, data for most stable isomer are reported in bold character. Many of the previous theoretical studies of the literature are in agreement with the obtained best structures, for clusters with $n=2$, the ground state structures

adopt a planar with an average bond length of 2.503 Å. The Ge₃ ground state is a linear and triangular structure with C_{2v} symmetry and average bond length of 2.370 Å is found to be the most stable structure, agreement with previous works [3, 6, 10 and 25] by using different density functional calculations. The most stable isomer of the Ge₄ has D_{2h} symmetry and an average bond length of 2.597 Å which are in good agreement with previous works [3,6, 25 and 26]. For Ge₅ ground state is a triangular bipyramid structure with D_{3h} symmetry and an average bond length of 2.547 Å. This result is consistent with the previous theoretical results [3, 6, 25 and 27]. The most stable isomer for Ge₆ cluster presents a bicapped rectangular structure with C_{2v} symmetry and an average bond length of 2.710 Å, in agreement with previous works [3, 6]. For Ge₇ ground state is a pentagonal bipyramid structure of D_{5h} symmetry and Ge-Ge bond at 2.747 Å which are in good agreement with the results of works [3, 25 and 27]. The lowest-energy Ge₈ cluster displays a capped pentagonal bipyramid structure with C_{2v} symmetry and Ge-Ge bond at 2.776 Å, in agreement with previous works [3, 25 and 27]. In the case of Ge₉, structure with C_{2v} symmetry is found to be the most stable isomer. Its average bond length is calculated to be 2.782 Å. For Ge₁₀ ground state is a capped irregular pentagonal prism structure with C_{3v} symmetry and Ge-Ge bond at 2.775 Å. The most stable isomer for Ge₁₁ cluster present a capped pentagonal basis structure and with a C_s symmetry and an average bond length of 2.770 Å. The shape of Ge₁₂ and Ge₁₃ are a compact near spherical structure with C_{2v} symmetry and an average bond length of 2.744 Å and 2.760 Å respectively. The lowest-energy Ge₁₄ cluster displays a compact near spherical structure with C_s symmetry and Ge-Ge bond at 2.797 Å, in agreement with previous work [3]. For Ge₁₅ and Ge₁₆ ground state are a compact near spherical structure with C_{2v} and C_{2h} symmetry and Ge-Ge bond at 2.814 Å and 2.780 Å respectively. In the case of the Ge₁₇ cluster, structure has a near spherical shape with C_s symmetry and an average bond length of 2.823 Å. The shape of Ge₁₈ is a compact near spherical structure with C₁ symmetry and an average bond length of 2.729 Å. From Ge₁₉ to Ge₂₈ clusters, a compact near spherical structure with C₁ symmetry is always favored. The average bond lengths are 2.843, 2.735, 2.735, 2.747, 2.766, 2.763, 2.737, 2.761, 2.792 and 2.709 Å for n=19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 and 28 respectively. The lowest-energy isomer for Ge₂₉ has a compact near spherical shape and an average bond length of 2.702 Å whereas the most stable structure of Ge₃₀ adopts a C₁ symmetry with a larger average bond length of 2.739 Å.

3.2. Energetic (Relative Stabilities)

3.2.1. Binding energy

We compute the binding energy per atom (E_b) of the Ge_n clusters, In order to predict the relative stabilities of the clusters. The different value of is evaluated for each cluster by using the following formula:

$$E_{b/atom}(Ge_n) = [(n)E(Ge) - E(Ge_n)]/(n),$$

Where $E(Ge)$ is the single atom energy for germanium, and $E(Ge_n)$ are the total energy for pure Ge_n clusters.

The obtained results are reported in tables 02 and the calculated binding energy per atom as a function of cluster size for the best isomers is plotted in Figure. 02. We observe that by increasing the size of the cluster the bonding energy is gradually increasing, indicating that the clusters continue to gain energy during the growth process. In general, the binding energies must increase as the cluster size n increases because the overall stability is expected to increase as the cluster grows larger, and eventually reach the bulk value of binding energy in bulk crystal.

3.2.2. Fragmentation energy

Besides binding energy we find that the fragmentation energy is a good criterion to predict the relative stability of the clusters towards spontaneous fragmentation. we investigate the size dependence of the fragmentation energies (E_f) for Ge_n clusters when we neglecting the effect of free energy changes and dissociation barrier. The obtained values of E_f for different clusters can be evaluated with the following formula:

$$E_f(Ge_n) = E(Ge_{n-1}) + E(Ge) - E(Ge_n),$$

Where E is the total energy of the relevant system. The obtained results and their evolution as a function of size are plotted in Figure 03. We observe that there are oscillating behaviors in the evolution of fragmentation energy for all species. It is known in cluster physics, the clusters with large value of E_f are relatively stronger in thermodynamic stability than neighboring clusters. Consequently, the thermodynamic stabilities of small clusters such as: Ge_4, Ge_9, Ge_{10} and Ge_{27} clusters are relatively strong than neighboring clusters .

3.2.3. Second Order Difference

The second-order difference of total energy (Δ_2E) is a sensitive measurement to reflect the relative stabilities of clusters, in cluster physics. Where the values of Δ_2E are positive this means that the dissociation of As atom is an unfavorable process and the clusters are particularly stable. The values of Δ_2E are given by the following formula:

$$\Delta_2E(\text{Ge}_n) = E(\text{Ge}_{n+1}) + E(\text{Ge}_{n-1}) - 2E(\text{Ge}_n),$$

Where E is the total energy of the relevant system. Therefore, the clusters with positive Δ_2E are more stable than those with the negative Δ_2E . The calculated Δ_2E for the lowest energy structures of Ge_n is computed and plotted as a function of clusters size in Figure 04. The particularly prominent maxima of Δ_2E for are found at $n= 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 27$ and 29 indicating that these clusters are more stable than their neighboring.

4. Conclusion

In summary, the lowest energy structures of Ge_n in the size range of 2–30 atoms have been obtained using first-principles simulated annealing GGA density functional calculations implemented in SIESTA method. Our calculations reveal that there is a strong correlation between the geometric structures and the energetic properties of Ge_n clusters. In all cases of this size range, the bond length of Ge_n clusters is longer than the one in bulk germanium. The binding energies generally increase with the increase of clusters size. The fragmentation energy show that the thermodynamic stabilities of small clusters such as: Ge_4 , Ge_9 , Ge_{10} and Ge_{27} clusters are relatively strong than neighboring clusters. The second differences of cluster energies show that the lowest energy isomers of $n= 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 27$ and 29 are more stable than neighboring clusters.

5. References

[1] Mahtout S, Tariket Y. Electronic and magnetic properties of CrGe_n ($15 \leq n \leq 29$) clusters: A DFT study. *Chemical Physics*, 2016, 472, 270-277.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010415300422>

[2] Belkhir M.A, Mahtout S, Belabbas I, Samah M. Structure and electronic property of medium-sized silicon clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2006, 31(1), 86-92. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947705004133>

[3] Siouani C, Mahtout S, Safer S, Rabilloud F. Structure, Stability, and Electronic and Magnetic Properties of VGe_n ($n= 1-19$) Clusters. The Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121(18), 3540-3554. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpca.7b00881>

[4] Samanta P.N, Das K.K. Electronic structure, bonding, and properties of Sn_mGe_n ($m+n \leq 5$) clusters: A DFT study. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 980, 123-132. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X1100613X>

[5] Burton G.R, Xu C, Arnold C.C, Neumark D.M. Photoelectron spectroscopy and zero electron kinetic energy spectroscopy of germanium cluster anions. The Journal of chemical physics, 1996, 104(8), 2757-2764. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.471098>

[6] Bandyopadhyay D, Sen P. Density functional investigation of structure and stability of Ge_n and $Ge_n Ni$ ($n= 1- 20$) clusters: Validity of the electron counting rule. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(4), 1835-1842.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp905561n>

Figure I.2 [7] Ögüt S, Chelikowsky J.R. Structural changes induced upon charging Ge clusters. *Physical Review B*, 1997, 55(8), R4914.

Figure I.3 <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.R4914>

[8] Wang J, Han J.G. Geometries and electronic properties of the tungsten-doped germanium clusters: WGe_n ($n= 1- 17$). The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(46), 12670-12677. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0636219>

[9] Li X, Su K, Yang X, Song L, Yang L. Size-selective effects in the geometry and electronic property of bimetallic Au–Ge nanoclusters. Computational and Theoretical Chemistry, 2013, 1010, 32-37.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X13000443>

[10] Shi S, Liu Y, Zhang C, Deng B, Jiang G. A computational investigation of aluminum-doped germanium clusters by density functional theory study. Computational and Theoretical Chemistry, 2015, 1054, 8-15.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X14005271>

[11] Ordejón P, Artacho E, Soler J.M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 1996, 53(16), R10441.

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.53.R10441>

[12] Soler J.M, Artacho E, Gale J.D, García A , Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11), 2745.

<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/11/302/meta>

[13] Safer S, Mahtout S, Rezouali K, Belkhir M.A, Rabilloud F. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic CoAs_n (0 ± 1) ($n = 1-15$) clusters by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1090, 23-33.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X16302043>

[14] Perdew J.P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981, 23(10), 5048.

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.23.5048>

[15] Perdew J.P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, 77(18), 3865.

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

[16] Sosa-Hernández E.M, Alvarado-Leyva P.G. Magnetic properties of stable structures of small binary FenGem ($n + m \leq 4$) clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, 42(1), 17-21.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947709002902>

[17] Kingcade J.E, Nagarathna-Naik H.M, Shim I, Gingerich K.A. Electronic structure and bonding of the dimeric germanium molecule from all-electron ab initio calculations and equilibrium measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(13), 2830-2834.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100404a011?journalCode=jpchax>

[18] Nagendran S, Sen S.S, Roesky H.W, Koley D, Grubmüller H, Pal A, Herbst-Irmer R. RGe (I) Ge (I) R Compound ($\text{R} = \text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2$) with a Ge–Ge Single Bond and a

Comparison with the Gauche Conformation of Hydrazine. *Organometallics*, 2008, 27(21), 5459-5463. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om800714f>

[19] Brack M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of modern physics*, 1993, 65(3), 677.

<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.65.677>

[20] Wang J, Han J.G. Geometries, Stabilities, and Vibrational Properties of Bimetallic Mo₂-Doped Ge_n (n= 9– 15) Clusters: A Density Functional Investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(14), 3224-3230. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp710238t>

[21] Kant A, Strauss B.H. Atomization Energies of the Polymers of Germanium, Ge₂ to Ge₇. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 45(3), 822-826.

<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1727688>

[22] Vasiliev I, Ögüt S, Chelikowsky J.R. Ab initio calculations for the polarizabilities of small semiconductor clusters. *Physical review letters*, 1997, 78(25), 4805.

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.78.4805>

[23] Burton G.R, Xu C, Arnold C.C, Neumark D.M. Photoelectron spectroscopy and zero electron kinetic energy spectroscopy of germanium cluster anions. *The Journal of chemical physics*, 1996, 104(8), 2757-2764. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.471098>

[24] Wang J, Wang G, Zhao J. Structure and electronic properties of Ge_n (n= 2–25) clusters from density-functional theory. *Physical Review B*, 2001, 64(20), 205411.

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.64.205411>

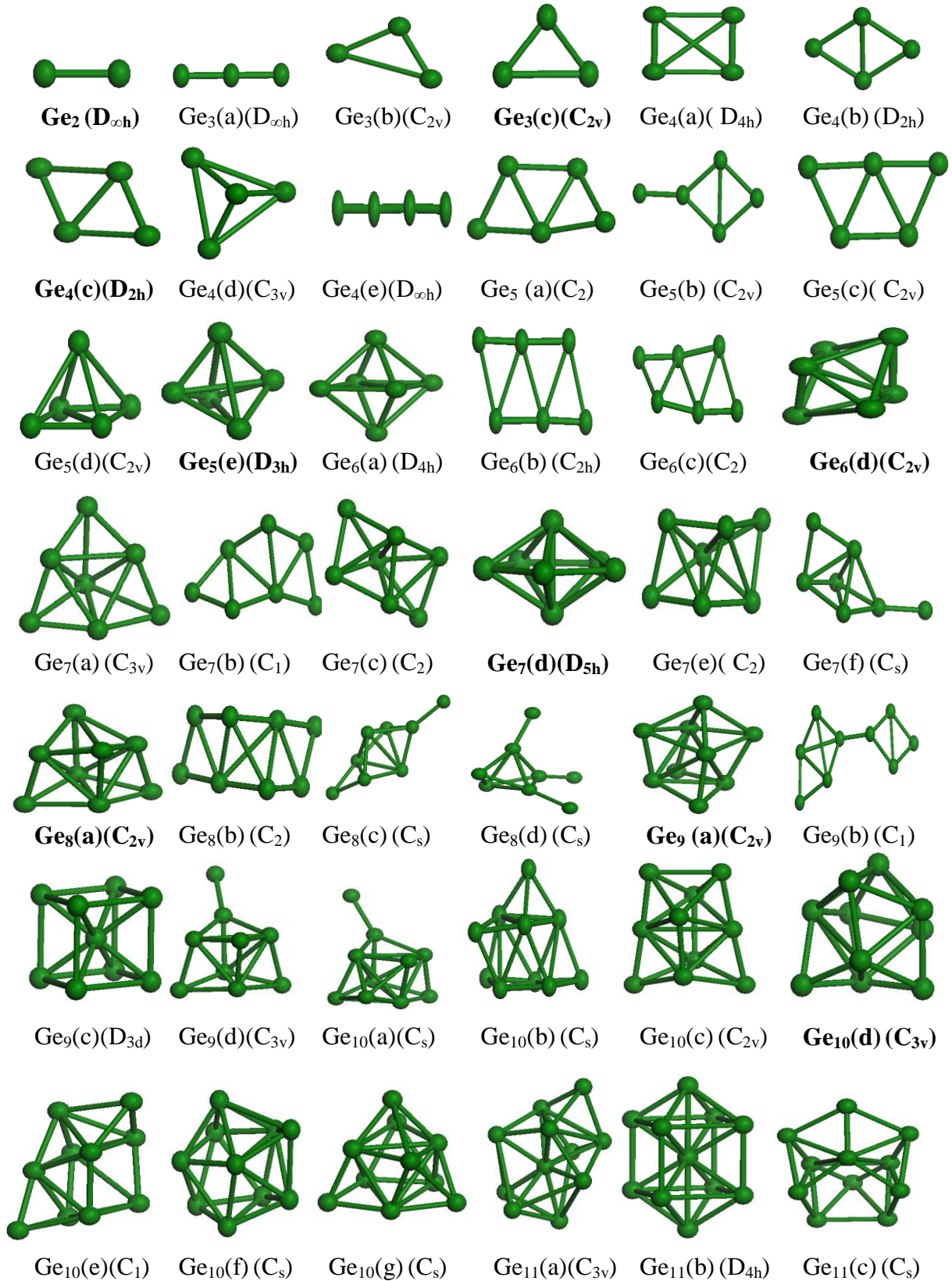
[25] Wang J, Han J.G. A computational investigation of copper-doped germanium and germanium clusters by the density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, 2005, 123(24), 244303. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2148949>

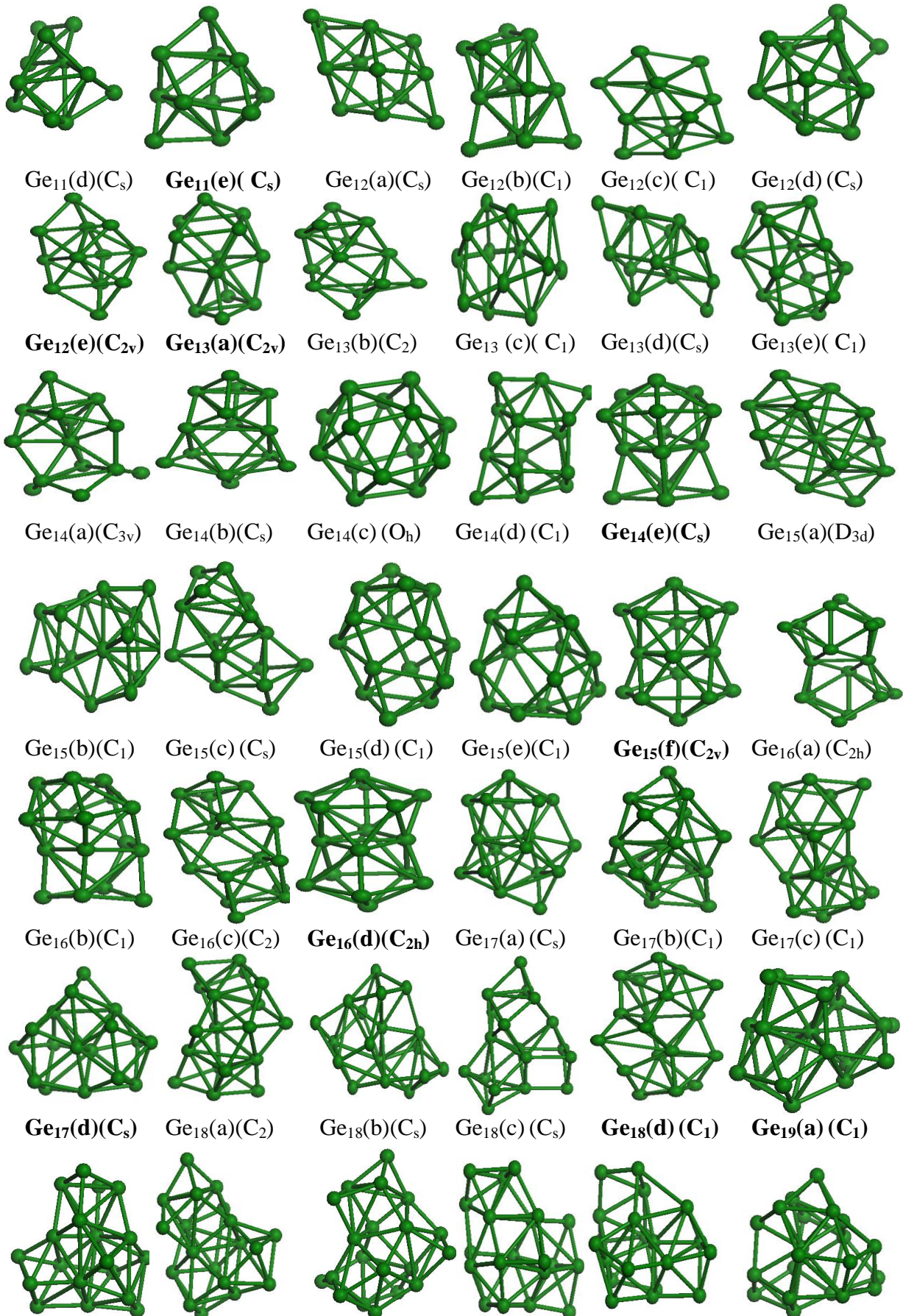
[26] Deutsch P.W, Curtiss L.A, Blaudeau J.P. Binding energies of germanium clusters, Ge_n (n= 2– 5). *Chemical physics letters*, 1997, 270(5-6), 413-418.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497003989>

[27] Kapila N, Garg I, Jindal V.K, Sharma H. First principle investigation into structural growth and magnetic properties in Ge_nCr clusters for n= 1–13. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(18), 2885-2893.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312003897>





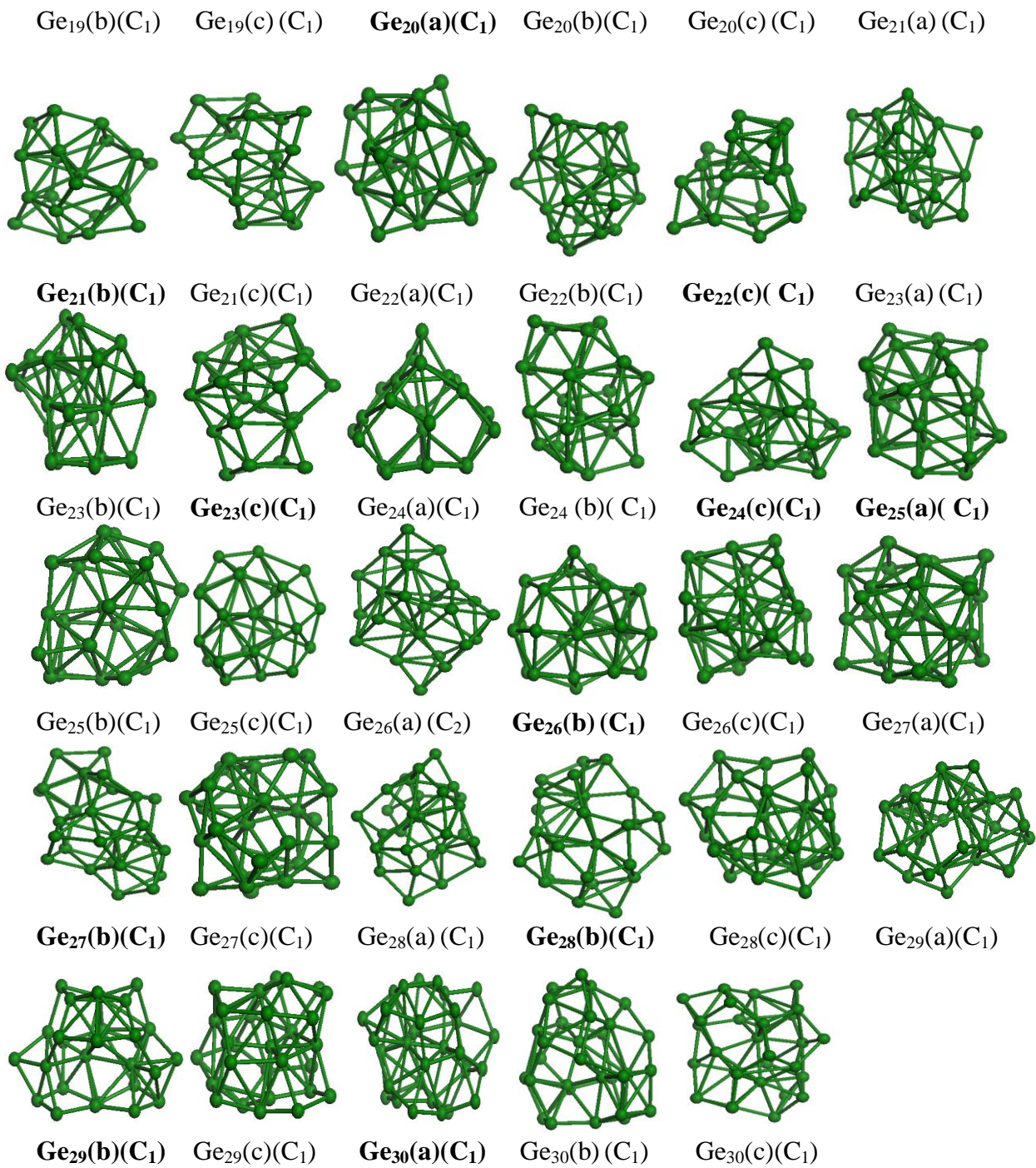


Figure 01. Ground state structures and their corresponding isomers for Ge_n ($n = 2-30$) clusters.

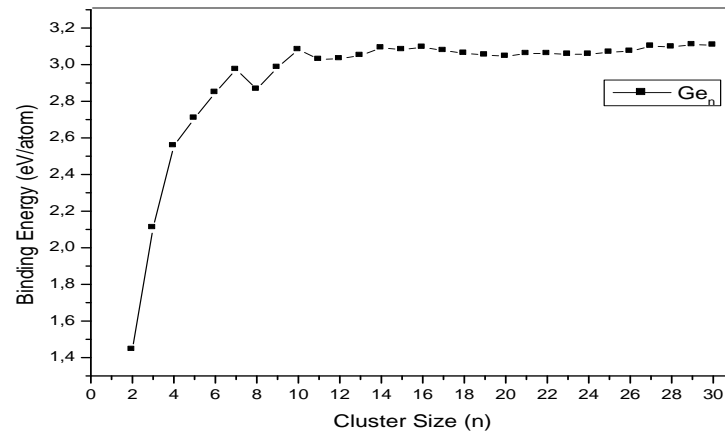


Figure. 02: Size dependence of the binding energy of Ge_n ($n = 2-30$) clusters.

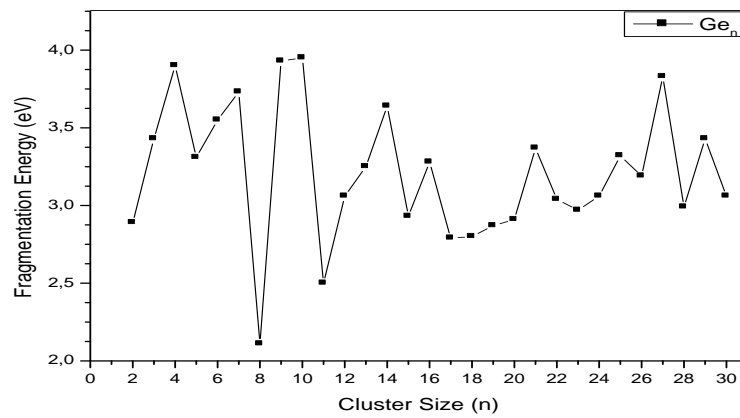


Figure. 03: Size dependence of the Fragmentation energies of Ge_n ($n=2-30$) clusters.

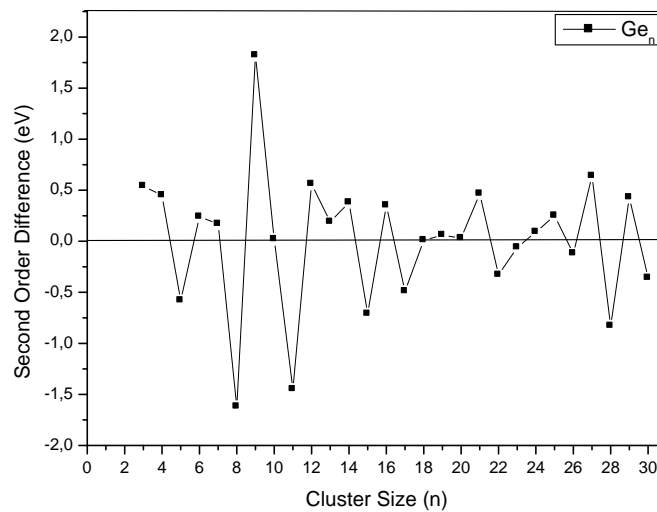


Figure. 04: Size dependence of the second order energy difference of Ge_n ($n=2-30$) clusters.

Table. 01: Average bond length a (Å) and Binding energy E_b (eV) for Ge_2 and Ge_3 clusters.

Clusters	Our Works		Bibliographic data	
	a (Å)	E_b (eV)	a (Å)	E_b (eV)
Ge_2	2.503	1.445	2.450 ^a 2.413 ^b 2.540 ^c 2.610 ^e 2.570 ^g 2.422 ^h 2.421 ⁱ	1.446 ^a ~1.430 ^b 1.620 ^d 1.812 ^e ~1.350 ^f 1.410 ^j 1.320 ^l 1.230 ^m
Ge_3	2.370	2.110	2.546 ^a 2.400 ^m	2.059 ^a 2.240 ^k 2.150 ⁱ 2.040 ^b

^aRef. [3]

^bRef. [10]

^cRef. [16]

^dRef. [9]

^eRef. [1]

^fRef. [17]

^gRef. [18]

^hRef. [19]

ⁱRef. [20]

^jRef. [21]

^kRef. [22]

^lRef. [23]

^mRef. [24]

Table. 02: Symmetry group, binding energy per atom E_b (eV/atom) and average bond length (Å) for pure Ge_n ($n=2-30$) clusters.

Cluster size (n)	Symmetry	E_b (eV/atom)	$a_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)
2	$D_{\infty h}$	1.445	2.503
3	$D_{\infty h}$	2.048	2.339
	C_{2v}	2.109	2.370
	C_{2v}	2.110	2.370
4	D_{4h}	2.228	2.550
	D_{2h}	2.556	2.576
	D_{2h}	2.557	2.597
	C_{3v}	2.078	2.479
	$D_{\infty h}$	2.061	2.346
5	C_2	2.518	2.606
	C_{2v}	2.450	2.564
	C_{2v}	2.499	2.618
	C_{2v}	2.504	2.775
	D_{3h}	2.707	2.547
6	D_{4h}	2.847	2.782
	C_{2h}	2.668	2.760
	C_2	2.672	2.606
	C_{2v}	2.848	2.710
7	C_{3v}	2.877	2.734
	C_1	2.687	2.647
	C_2	2.843	2.754
	D_{5h}	2.974	2.747
	C_2	2.843	2.754
	C_s	2.617	2.701
8	C_{2v}	2.866	2.776
	C_2	2.735	2.658
	C_s	2.739	2.730
	C_s	2.422	2.651
9	C_{2v}	2.985	2.782
	C_1	2.700	2.570
	D_{3d}	2.574	2.798
	C_{3v}	2.827	2.686
10	C_s	2.848	2.742
	C_s	3.002	2.779
	C_{2v}	2.968	2.785
	C_{3v}	3.082	2.775
	C_1	2.953	2.738
	C_s	3.013	2.794
11	C_s	3.003	2.771
	C_{3v}	2.792	2.714
	D_{4h}	2.715	2.816
	C_s	2.907	2.748
	C_s	3.029	2.770
12	C_s	2.936	2.798
	C_1	2.955	2.784
	C_1	2.964	2.801
	C_s	2.979	2.793
	C_{2v}	3.032	2.744
	13	C_{2v}	3.050
C_2		3.007	2.792
C_1		3.015	2.835
C_s		2.990	2.769
C_1		3.015	2.831
14	C_{3v}	2.922	2.696
	C_s	3.026	2.700
	O_h	2.977	2.659
	C_1	2.986	2.784

	C_s	3.092	2.797
15	D_{3d}	2.864	2.666
	C_1	2.999	2.829
	C_s	2.959	2.785
	C_1	3.022	2.812
	C_1	3.023	2.786
	C_{2v}	3.082	2.814
16	C_{2h}	3.027	2.715
	C_1	3.020	2.755
	C_2	3.034	2.808
	C_{2h}	3.095	2.780
17	C_s	3.050	2.781
	C_1	3.043	2.772
	C_1	3.038	2.762
	C_s	3.077	2.823
18	C_2	3.014	2.869
	C_s	3.013	2.790
	C_s	3.009	2.782
	C	3.062	2.729
19	C_1	3.053	2.843
	C_1	3.019	2.771
	C_1	3.019	2.771
20	C_1	3.046	2.735
	C_1	3.033	2.768
	C_1	3.001	2.781
21	C_1	3.041	2.769
	C_1	3.061	2.735
	C_1	3.050	2.761
22	C_1	3.059	2.750
	C_1	3.040	2.763
	C_1	3.061	2.747
23	C_1	2.999	2.744
	C_1	3.023	2.785
	C_1	3.057	2.766
24	C_1	3.056	2.728
	C_1	3.048	2.805
	C_1	3.057	2.763
25	C_1	3.068	2.737
	C_1	3.046	2.749
	C_1	3.061	2.792
26	C_1	3.035	2.812
	C_1	3.073	2.761
	C_1	3.065	2.724
27	C_1	3.058	2.769
	C_1	3.101	2.792
	C_1	3.079	2.737
28	C_1	3.053	2.736
	C_1	3.097	2.709
	C_1	3.078	2.759
29	C_1	3.081	2.744
	C_1	3.109	2.702
	C_1	2.866	2.736
30	C_1	3.107	2.739
	C_1	3.064	2.762
	C_1	3.100	2.700

Thème V

Technologie des Lasers Solaires

Thermal conductivity between the flash laser and the thermic method

Abderrahmane Khechekhouche^{1,2}, Mohamed El hadi Attia³, Nacer Eddine Benhissen⁴

abder03@hotmail.com

¹ *Laboratory of Valorisation and Technology of Sahara Resources (VTRS), El-Oued University, ALGERIA*

² *Renewable Energy development unit in Arid Zones (UDERZA), El-Oued University, ALGERIA*

³ *Department of Physics, Faculty of Science, University of El Oued, ALGERIA*

⁴ *Department electrotechnic, Québec University, Trois-Rivières, CANADA*

Abstract - The flash laser method was proposed by Parker Butler in 1961. It is the most popular method for measuring the thermal diffusivity of solids or Thermal conductivity. The thermal conductivity (λ) is a characteristic of each material. It is expressed in W/mK and it is only valid for homogeneous materials. There are several methods for measuring this coefficient. The ratio between a temperature difference and the resulting thermal flux density, i.e., thermal resistance, can be determined in any case correctly, irrespective of the mechanism of heat transfer through it. The best measurement accuracies (better than 1%) are obtained by the method of the hot plate kept. In the simpler case where the heat transfer is reduced to a single mode, that of conduction (steady state). The λ of the test piece can be calculated if its geometry and temperature differences are known. In this work we will quote and compare the Flash Laser method and the thermal method.

Key words: Fourier law, temperature, diffusivity, insulator, thermocouple

1. Introduction

Physically, thermal conductivity is the property of the ability of a material to transfer the heat and it is the Fourier law that expresses this conduction of heat. There are several ways to measure thermal conductivity. Each method is suitable for a limited range of materials. The thermal properties and the temperature of the medium play a big part in the measurement. In the procedure of the measurement we distinguish different techniques for the determination of the thermal conductivity and it depends on the regime (permanent or transient). The principle

of the method is to subject a system to a short-term thermal disturbance (flash) and to observe the temperature response that it generates. The studied system can be a sample with parallel faces subjected to a thermal pulse on one of its faces, the evolution of the temperature being recorded on the opposite face [1-6]. It may also be a sample with cylindrical geometry subjected to an axial pulse, the temperature being recorded on an external generatrix of the cylinder [7, 8].

The most popular method for measuring the thermal diffusivity of solids or Thermal conductivity is

the flash laser method [1]. Improvements have been made on the Pakker model. The new model consists of the three kinds of transfer, conduction, radiation and convection on the surface [9]. In 1963, another model was proposed that takes into account heat losses, finite impulse effects and the transient transfer regime [10]. In the same year, a more advanced model proposed high-level solutions for transient radial heat transfer and facial heat loss, non-linear regression in case of high heat loss and pulse length correction [11]

In this work we will make a simple comparison between the laser flash method and the classical method to determine thermal conductivity.

2. Materials and experience

2.1 Principle of the LF method

The laser flash apparatus (Figure 1.a) is distilled to measure thermal diffusivity and also the specific heat capacity of solid, liquid and thin films. It consists of: a pulsed laser, a fiber optic system, a water-cooled vacuum furnace, a high-speed infrared thermometer, a differential amplifier, and a vacuum pump (Figure 1.b). To perform a measurement, the bottom surface of a parallel plane sample (see Fig. 1-a,b) is heated by a brief pulse of energy. The resulting temperature change on the upper surface is then measured with an infrared detector

Figure 1-c shows the pulse of energy that heats one side of a sample. an increase in temperature that results from this impulse and it depends on time.

The flash laser method dates back to the studies by Parker et al. in 1961.

The LFA 1000 runs under *Proteus*® Software on Windows®. The *Proteus*® Software includes everything you need to carry out a measurement and evaluate the resulting data.

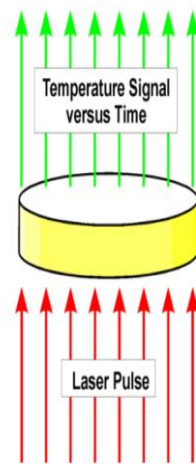
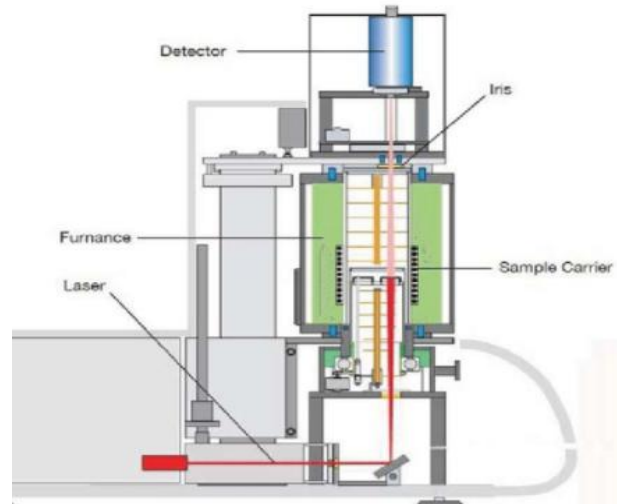


Figure 1.a

Figure 1.b [12]

Figure 1.c

LFA 1000,LINSEIS

Figure 1. The LFA 1000 apparatus

2.2 Principle of the Theminal method

Thermal conductivity is a physical quantity that characterizes the behavior of materials during thermal transfer by conduction. This constant appears for example in the Fourier law :

$$Q = \lambda \cdot S \frac{T_1 - T_2}{d} \quad (1)$$

Q: thermal conductivity in J. m⁻¹. K⁻¹. s⁻¹ or W. m⁻¹. K⁻¹.

It represents the amount of heat transferred per unit area and a unit of time under a temperature gradient.

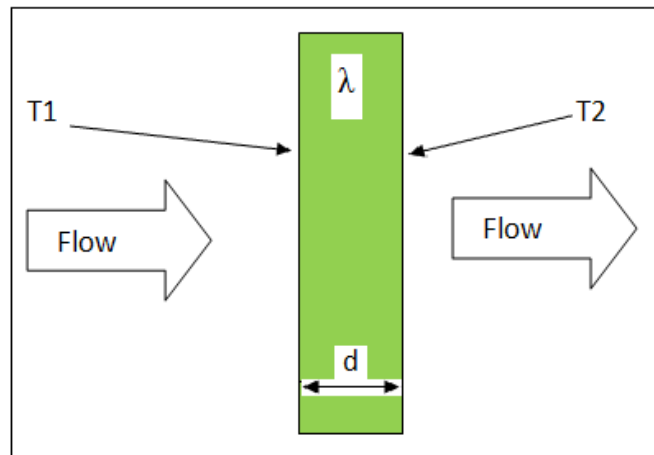


Figure 2. Measuring system

3. Resultat and discussion

3.1 The curve of flash laser method

The typical evolution of the signals is shown in Figure 2 (red curve). The greater the thermal diffusivity of the sample, the faster the signal increases.

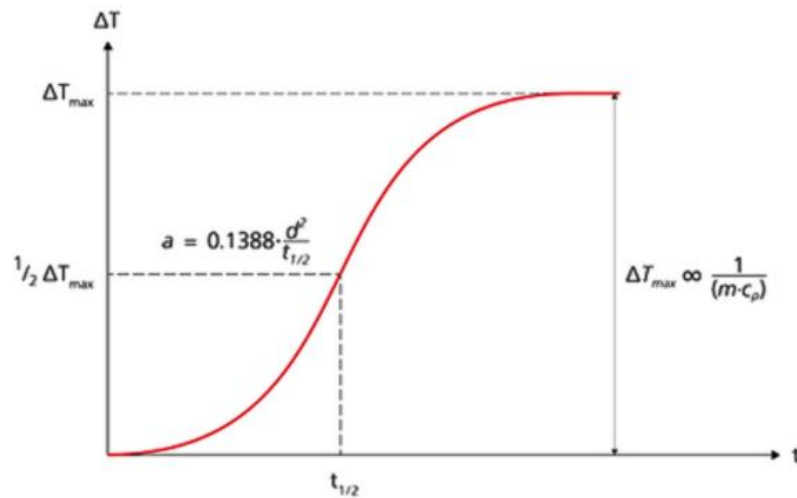


Figure 3. Evolution of signal as a function of time

Figure 2 shows the intermediate time ($t_{1/2}$, time value at the half-height of the signal) and the thermal diffusivity (a), the sample thickness (d) and the thermal conductivity (λ). λ can be determined by the formulas:

According to the theoretical solution proposed for insulation conditions, the sample backside temperature increases, and the temperature rise becomes a constant value (ΔT) after uniform temperature distribution is achieved. In previous analysis, the time $t_{1/2}$ until the coefficient of thermal diffusivity a attained $\Delta T/2$ results from $a = 0.1388d^2/t_{1/2}$ (d is the thickness of sample). ($t_{1/2}$ method)

$$a = 0.1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

Thermal diffusivity (a) : A physical quantity that characterizes the ability of a material to transmit a temperature signal from one point to another of this material. (a) is expressed in m^2 / s .

$$\lambda (T) = a (T) \cdot C_p (T) \cdot \rho (T) \quad (3)$$

Thermal Capacity C_p : The physical size that characterizes the ability of a material to store heat. Thermal capacity is expressed in J / K.

a : the thermal diffusivity

ρ : the Density

c_p : the Specific heat

λ : the thermal conductivity

T: the temperature

d: the thickness of the sample

t_{1/2}: the time to the half maximum

The solid specific heat (cp) can be determined by the signal height (ΔT_{\max}) relative to the signal height of a reference material.

The flash laser method LFA measurements generally take less time than other measures such as Hot Plates Guarded (GHP), Fluxmeter (HFM) or Thermal Conductivity Tester (TCT). On the other hand, the thermic method takes a long time to determine the thermal conductivity of the materials.

3.2 The curve of classic method

Figure 4 shows the evolution of the temperature (in °C) during 100 minutes. The curve has a normal shape as it was found in literature and having its maximum between 80 and 100 minutes.

Thermal conductivity (λ) is a characteristic of each material.

It indicates the amount of heat that propagates by thermal conduction:

- in 1 second,
- through 1 m² of a material,
- 1m thick
- when the difference in temperature between the two faces is 1 K (1 K = 1 °C).

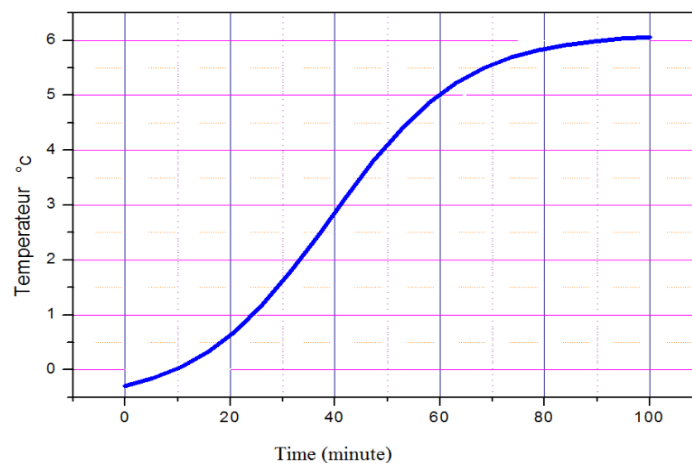


Figure 4. Evolution of temperature as a function of time

If flux, thickness and surface are known then it is possible to determine by the Fourier law (1) to determine the thermal conductivity (λ) of a material.

4. Conclusion

The thermal conductivity and diffusivity of homogeneous materials are determined under transient conditions using apparatus. These thermal characteristics are obtained simultaneously by the analysis of the temperature response of the face of the sample which receives the imposed flow. practically, the errors affecting the measurement of the temperature have a decisive influence on the accuracy of the method. A process by flash laser makes it possible to reduce the errors with the help of its high precision during the experiment.

Référence

- [1] Parker, W. J.; Jenkins, W. J.; Butler, C. P. and Abbott, G. L. (1961), Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. J. App. Physics, 32 : (9), 1679-1684.
- [2] PARKER W. J., JENKINS R. J., BUTLER C. P. and ABBOTT G. L., Method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1679-1684.
- [3] DEGIOVANNI A. et GERY A., Etat actuel des techniques impulsionnelles appliquées à la détermination de la diffusivité thermique, Bulletin BNM (juil. 1976).
- [4] CHEN F. C., POON Y. M. and CHOY C. L., Thermal diffusivity of polymers by the flash method, Polymer 18 (1977) 129-135.
- [5] SAULNIER J. B., DAURON P. et MARTINET J., Quelques aspects nouveaux de la méthode flash, Entropie 64 (1975) 44-51.
- [6] OTTER C. et ARLES L., Mesure de la diffusivité thermique de l'étain liquide par la méthode du flash-laser. Conductivité thermique de l'étain liquide entre 1 000 °C et 1 900 °C, Rev. Hautes Temp. Réfract. 15 (1978) 209-219.
- [7] KOLENDA Z. S., NOWAKOWSKI J. and OBLAKOWSKI R., Measurements of thermophysical properties of liquid electrolyte by modified heat pulse technique, Inst. J. Heat Mass Transfer 24 (1981) 891-894.

- [8] BATSALE J. C. et DEGIOVANNI A., Extension de la méthode « flash » à deux cas particuliers : les matériaux
- [9] R.D. Cowan (1963). "Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures". Journal of Applied Physics. 34 (4): 926. Bibcode:1963JAP....34..926C. doi:10.1063/1.1729564.
- [10] J.A. Cape; G.W. Lehman (1963). Temperature and Finite-Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity". Journal of Applied Physics. 34 (7): 1909. Bibcode :1963JAP....34.1909C. doi:10.1063/1.1729711.
- [11] J. Blumm; J. Opfermann (2002). Improvement of the mathematical modeling of flash measurements. High Temperatures – High Pressures. 34: 515. doi:10.1068/htjr061.
- [12] Narender Singh, C. S. Sasmal, Aroh Shrivastava, P. Chaudhuri. Simultaneous measurement of thermal diffusivity and heat capacity of IN-RAFM Steel using laser flash apparatus. LLCB TBM, ITER project. IPR Library, Bhat, Gandhinagar 382 428 INDIA. 2017

EXPRIMENTAL AND ANALYTICAL STUDY OF A PARABOLIC SOLAR CONCENTRATOR IN EL OUED CITY

L BOURAS , Pr. Ferhat REHOUMA

¹ Département de physique, Faculté Sciences exactes, Université Echahid Hamma

Lakhdar d'El Oued, Algérie,

*Laboratoire d'Exploitation et de Valorisation des Ressources
Energétiques Sahariennes (LEVRES)*

ABSTRACT

This study is focused on the parabolic solar concentrator, called the collector as well as the solar dish. The work is divided into two parts: Firstly, analytical analysis was done to study the effect of the geometrical and optical parameters on the spot focal. Secondly, to design a mini-prototype reflector with 63cm diameter, 6.2cm height, an aperture area of 1.24 m² and focal distance of 42 cm, the reflector surface was covered by silver chrome film. The cylindrical receiver is made of aluminium with 8.5cm diameter and 15cm length. The obtained results showed a significant increase in the temperature of the optical spot ranging from 200 to a maximum value of 850 °C. The distribution of the temperature on the receiver surface area showed clearly that the flux intensity increases gradually and a peak at the focus.

Keywords: solar radiation, parabolic solar concentrator, solar receiver, optical spot.

L. BOURAS, e-mail: leila.brs.tec@gmail.com

1. INTRODUCTION

Enormous Demand of electric energy throughout all over the world; the need for electric and electronic systems increase, which are a part of modern society; the tendency of global demand reveals that the emerging economies will begin to require more and more electricity energy , which gave us its exponential growth. Increased greenhouse gases like carbon dioxide (CO₂), which aside from contaminating the environment also bring devastating consequences for climate change, show us that our dependence on current finite fossil fuels (oil, coal, natural gas, and other oil derivates), and that they are not the only alternative for

energy production. Stemming from this problem, we must embark on a continuous research for new inexhaustible energy sources. The sun, as the main source of light and heat for the earth, is considered an inexhaustible energy source with easy access, free, clean, and renewable.

Currently, many countries are focusing on renewable energies. The daily amount of solar irradiation received by the earth is estimated at $1000\text{w} / \text{m}^2$ [1].

Recently, there are theoretical and experimental research and many commercial products that are taught in the best exploitation of solar energy of both types: solar cells and concentrated solar power. This study is focused on the parabolic solar concentrator, called the collector as well as the solar dish. The application of solar energy can be grouped into two main categories: high temperature applications (solar concentrators and solar collectors under vacuum), and low temperature applications (the generally flat plate collect). View of Algerian's geographic location, the country has great availability of the solar resource. Algeria has a large solar deposit, due to its climate. Table 1 shows the maximum solar power in all parts of our country is about $1\text{Kw} / \text{m}^2$. The average maximum daily energy (clear skies, July) exceeds $6 \text{KW} / \text{m}^2$ and the maximum annual energy in Algeria is of the order of $2500 \text{KW} / \text{m}^2$ [1]. The Sahara: characterized by an arid and dry climate such as the site of El-Oued [2].

Table.1. The received sunshine annually in Algeria[2]

The Tell	4	2650	1700
The high	10	3000	1900
The Sahara	86	3500	2650

2. PARABOLIC SOLAR CONCENTRATOR

solar concentrating systems using Fresnel lens [3] or comprise a reflective surface in the shape of paraboloid of revolution intended to concentrate solar energy on an absorbing surface, which makes it possible to reach a high temperature.

2.1 Parabolic geometry: The shape of a parabola means that incoming light rays, which are parallel to the dish's axis, will be reflected towards the focal point of the dish

(focus). Geometrical parameters the equations in the calculations below were used in the of this work as shown in Fig1 parabolic solar concentrator.

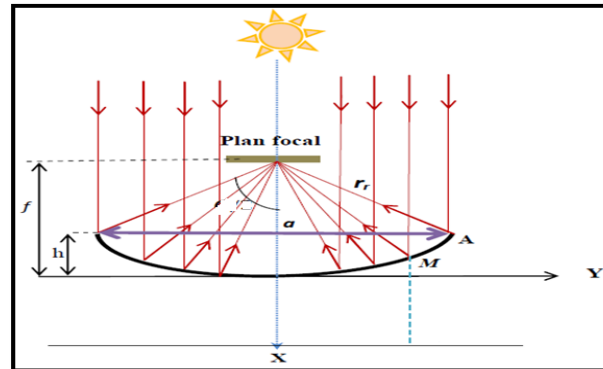


Figure1 Parabolic geometry

The equation for the parabola in cylindrical coordinates whose focal distance f [4,5] :

$$X^2 + Y^2 = 4.f.Z$$

The surface of a paraboloid of diameter of opening a is given by [4, 5] :

$$A_{ref} = 8.\pi.f^2 \{ ((a/4f)^2 + 1)^{3/2} - 1 \}$$

The rim angle is [4], [5]:

$$\tan\psi = (f/a) / (2(f/a)^2 - (1/8))$$

Parabolic radius, distance (RF) between the curve of the dish and the focus is [4], [5] :

$$r_r = 2f / (1 + \cos\psi)$$

The surface of opening of a paraboloid is [4], [5]:

$$A_a = \pi.a^2/4$$

The focal distance is given by the following expression [4], [5]:

$$f = a^2/16h$$

h is the depth of the dish.

3. EXPERIMENTAL PART:

We have achieved the experiment of a mini-prototype reflector in the state of EL oued in Algeria in exploitation of Saharan energy resources laboratory (**LEVRES**).

The design contains of a reflector, a receiver and manual tracking of the sun using as illustrated in Fig 2.



Figure 2. dish solar system

3.1 Reflector

Has the properties described in the Table 2. Its interior surface is covered with a reflecting layer [6]. Which reflect solar rays on the face of a receiver placed at the focal position of the concentrator [7]. The reflecting CHROME MIRROR VINYL layer covering the surface of the parabola is abased on steel with a reflecting coefficient near 0.94.

Table 2 :Design parameters of reflector.

a(m)	0.63
h(m)	0.06
f(m)	0,42
$\varphi(^{\circ})$	41.01 $^{\circ}$
$A_a(m^2)$	0.311
$A_{ref}(m^2)$	1.246
C_g	0.01614

3.2 Receiver

The cylindrical receiver is made of aluminium. Receiver must absorb as much as concentrated solar flux as possible [7], and convert it into thermal energy, this heat is transferred into a fluid of a certain type (liquid or gas). The surface of the receiver must have high conductivity and thermal diffusion. The characteristics of receiver are shown in the **Table 3**.

Table 3: Characteristics of receiver

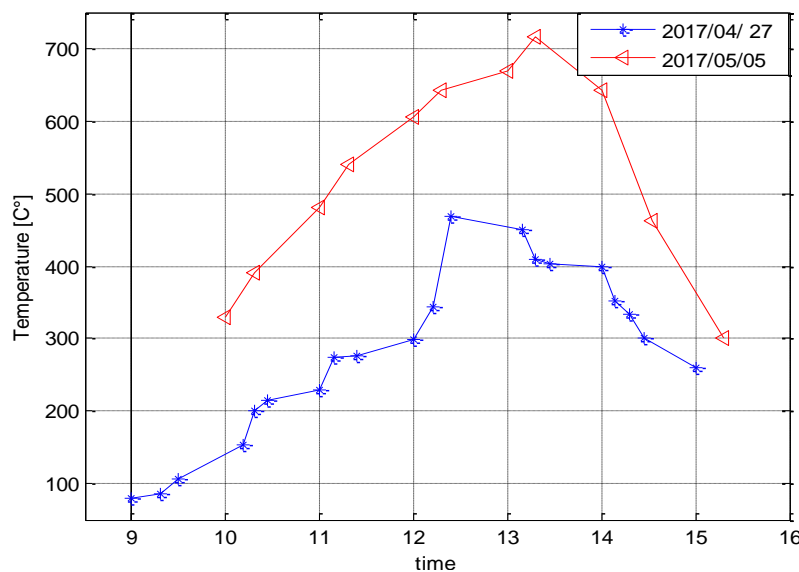
a(m)	0.085
l(m)	0.15
$S_{\text{caption}}(\text{m}^2)$	0.00502
$S_{\text{tot}}(\text{m}^2)$	0.1028

4. RESULTS

4.1 Optical spot temperature

The experiment was conducted at 27/04/2017 and 05/05/2017 during the period from 9h to 16h to determine the optical spot temperature. The values given by the thermo-couple are represented. Fig 3 shown the variation of the temperature of spot optical during the period mentioned above. The maximum temperature of 750 °c at focal zone.

Figure 3 the variation of optical spot temperature for a day



4.2 Distribution of temperature on the surface of the receiver

Fig 4 and 5 represented respectively the distributions of the heat flux intensity at each distance from the receiver. It appears clearly that temperature increases gradually to a peak of 740°C which coincides with the focal zone of the parabolic concentrator.

Figure 4 distributions of temperature each distance from the receiver to day

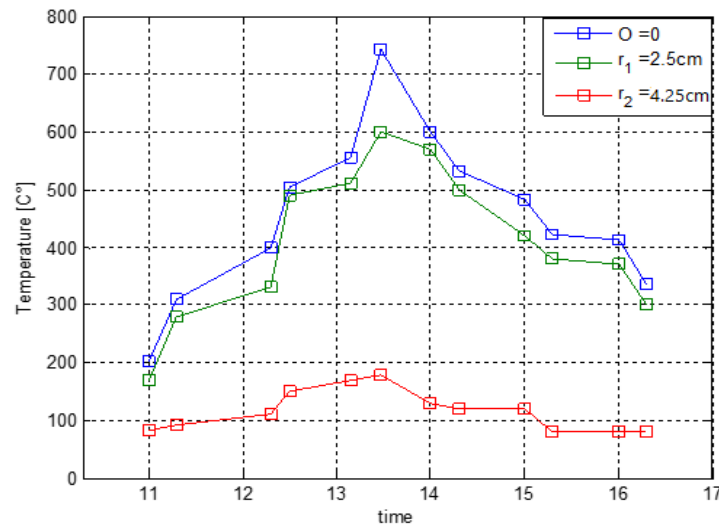
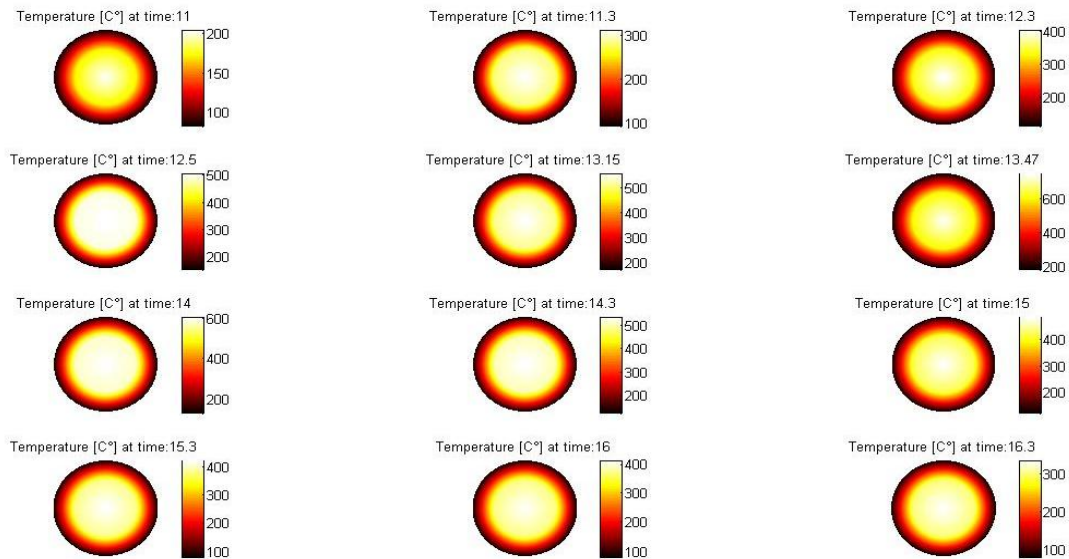


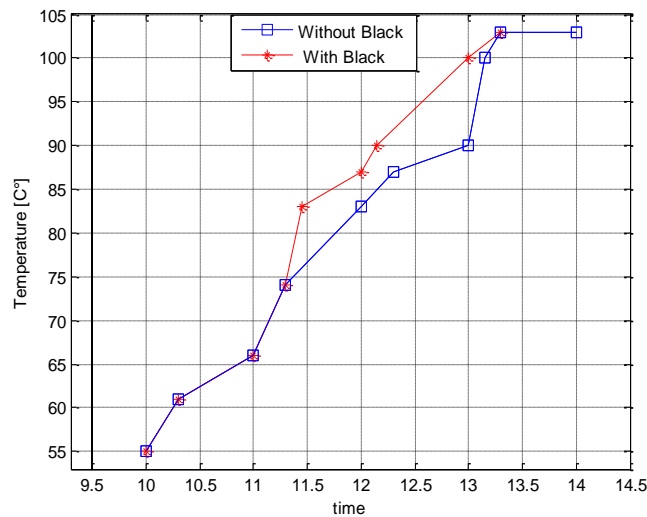
Figure 5: 2. Distribution of temperature at certain moments on the surface of the receiver



4.3 The temperature of the water with and without a black coating

The design and development of a parabolic dish solar water heater for domestic hot water application (up to 100°C) is described. [8]. Use of Black Epoxy coating selection of black the coating for the receiver surface is based on the following conditions. The selected coating surface should consider the following properties receiver should be good absorber of heat energy and high thermal conductivity and low thermal resistance [9]. From Figure 5 it is seen that as the the boiling temperature of the water increases with **cov** water the temperature with a black coating compared to without a black coating.

Figure 5 The temperature of the absorbent water with and without a black coating



5. CONCLUSION

The obtained results in El-Oued state showed a significant increase of the temperature of the optical spot ranging from 200 to a maximum value of 850 °C. The distribution of the temperature on the receiver surface area showed clearly that the flux intensity increases gradually and a peak at the focus. We can exploit these results in several areas of heating such as heating, cooking, power generation, fiber systems for daylighting systems [10] .To continue with the research project, we propose pumped solar laser applications [11].

6. REFERENCE

- [1] .Bensafi ,S.Zegnoum ,B.Droui , Journal of Science Research N 5, p. 43-47 **2013**
- [2] Mokhtar Ghodbane and all International Journal of Energetica 2543-3717 Volume 1. Issue 1. **2016**
- [3]W.T.Xie and all Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (**2011**) 2588 -2606

- [4] A.R.El ouderni and all ,Revue des Energies Renouvelable ,12 ,(2009) ,395- 404.
- [5] A..El majid Kaddour ,Université Tlemcen ,Docteur en Physique Énergétiques et Matériaux ,(2013).
- [6] TABET Ismail Université DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE , Docteur en Physique Énergétiques ,(2016).
- [7] Rosani Affandi and all ,Procedia Social and Behavioral Siences 195(2015) 2382-2390
- [8] Y asean Hamid and all , Journal of Environmental Science and Engineering A 4 (2015) 225-232
- [9] Mr.Shashikant G. Mane and all International Research Journal of Engineering and Technology Volume: 02 Issue: 09 | Dec-2015
- [10] Irfan Ullah and all Energies 2015, 8, 7185-7201
- [11] Mohanad Mousa Azzawi University of Baghdad Doctor of Philosophy in Physics 2011

LE LASER SOLAIRE POUR GENERER L'ELECTRICITE ET D'AUTRES SOURCES DE CHALEUR

A. Kedadra¹, N. Hendaoui¹, R. Bouadjemine¹

¹ Centre de Développement des Technologies
Avancées, BP 17, Cité 20 Août 56, Baba Hassen, Alger

RESUME

La technologie de l'énergie solaire vise à fournir une énergie économiquement compétitive et respectueuse de l'environnement. Depuis 1966, plusieurs travaux de recherche dans le domaine du laser solaire ont été réalisés et l'énergie thermique produite est convertie en énergie mécanique, puis en électricité. Au sein de notre équipe Technologie des Systèmes Laser (TSL) au CDTA, un travail de développement du laser solaire est déjà initié et un démonstrateur de niveau TRL4 (technology readiness level), validation au laboratoire et en phase de maturation. Dans le cadre de cette étude, nous mettons le point sur le grand succès d'utiliser l'énergie solaire pour générer le faisceau laser qui nécessite généralement de l'énergie élevée pour être généré. Ensuite, nous montrons comment générer l'énergie électrique à partir de l'énergie propre, une perspective pour une autonomie énergétique.

Mots Clefs : Laser solaire; Concentration de la lumière solaire; Laser solaire et hydrogène;
Conversion de l'énergie solaire en électricité.

Author Correspondence, e-mail : akedadra@cdta.dz

1. INTRODUCTION

L'utilisation de l'énergie solaire thermique peut remplacer d'importantes quantités de combustibles fossiles afin d'éviter les changements climatiques [1]. La technologie de l'énergie solaire vise à fournir une énergie économiquement compétitive et respectueuse de l'environnement.

Plusieurs travaux de recherche dans le domaine du laser solaire ont été réalisés depuis 1966 afin de développer des lasers à solides, à gaz, à liquide et à semi-conducteurs [2-5]. Tout récemment, des systèmes hybrides de lentilles de fresnel et de concentrateurs paraboliques

avec des guides de lumière en silice fondue ont été impliqués pour augmenter les niveaux de concentration du rayonnement solaire et le gain optique dans les milieux amplificateurs lasers. L'énergie thermique produite est convertie en énergie mécanique, puis en électricité. L'avantage majeur par rapport aux convertisseurs photovoltaïques c'est qu'elle implique un intermédiaire thermique qui permet d'utiliser un système de carburant mixte pouvant être facilement intégrés dans la source thermique pour éviter la baisse de puissance de sortie lorsque le soleil est couvert de nuages. Au sein de notre équipe TSL au CDTA, un travail de développement du laser solaire [6] est déjà initié à travers une thèse de doctorat et un démonstrateur de niveau TRL4 (technology readiness level), validation au laboratoire et en phase de maturation.

Dans le cadre de cette étude : le laser solaire pour générer l'électricité et d'autres sources de chaleur, notre équipe compte élargir son activité pour une bonne maîtrise de la technologie laser solaire et ses applications. Notre communication consiste à mettre le point sur le grand succès d'utiliser l'énergie solaire pour générer le faisceau laser qui nécessite une énergie de pompe élevée. Ensuite, nous montrons comment générer l'énergie électrique à partir de l'énergie propre, une perspective pour une autonomie énergétique.

2. PRODUCTION DE L'ENERGIE A PARTIR DE L'ENERGIE SOLARE

Selon les statistiques de l'IEA en 2017, les combustibles fossiles fournissent 69% et le nucléaire 10,6% [7] de la demande d'énergie du monde. En raison d'une dépendance excessive aux combustibles fossiles, les émissions massives de CO₂ entraînent sérieusement le changement climatique mondial ainsi que l'augmentation du niveau de la mer [8]. Il est devenu impératif de développer de nouvelles sources d'énergie en remplacement de combustibles actuels. Les énergies naturelles basées sur l'énergie solaire ont attiré une attention significative. Cependant, l'offre instable ne répond pas à la demande de notre société actuelle. L'énergie solaire s'est révélée bien adaptée à un certain nombre d'applications spécifiques. Il permet de produire l'électricité par l'utilisation de modules photovoltaïque ou des centrales solaires photovoltaïques et il est consommé sans aucune perte de ligne d'où une économie du coût de construction de ligne et d'acquisition de câblage électriques. L'énergie

photovoltaïque est un enjeu mondial affirmé par la Cop21 et en novembre 2015 l'Alliance internationale (ISA : International solar alliance pour l'énergie solaire est lancée). En 2016, la production d'électricité solaire photovoltaïque atteignait 375 TWh, soit 1,8 % de la production totale d'électricité au niveau mondial et l'agence internationale de l'énergie prévoit que la part du solaire photovoltaïque dans la production mondiale d'électricité pourrait atteindre 16 % en 2050. En vertu du protocole de Kyoto, l'obligation de réduire les émissions de CO₂ et donc tous les pays du monde ont intensifié leurs programmes de R&D dans ce domaine afin de trouver un système énergétique alternatif qui n'utilise pas les matériaux fossiles. A titre d'exemple en France, Paris veut résolument se placer en tête de villes engagées dans la transition énergétique. En décembre 2017, elle assurait déjà vouloir chasser les voitures thermiques de ses rues dès 2040. Dans un nouveau plan climat, elle avance 500 mesures dont la volonté de s'alimenter entièrement aux énergies renouvelables dès 2050 [9].

Dans un avenir prévisible, l'énergie solaire ne représentera probablement qu'une très petite partie de notre mix énergétique global car ses coûts et sa fiabilité la désavantagent par rapport aux autres formes de production d'électricité. Cependant, il peut gagner en popularité dans des applications isolées pour certaines utilisations, et son utilisation a augmenté à mesure que les décisions gouvernementales obligeaient les consommateurs à utiliser davantage d'énergies renouvelables sans tenir compte des coûts.

3. ÉNERGIE SOLAIRE ET LE LASER SOLAIRE

3.1. Utilisation du Laser pour la Transmission de l'Énergie Solaire

La lumière du soleil n'est disponible que dans la journée, elle ne peut pas être une alternative à la centrale thermique à moins que le système de stockage d'énergie efficace ne soit inventé. Par contre, si l'électricité produite à partir de l'énergie solaire doit être transportée sur une longue distance de l'endroit où la lumière du soleil est disponible, nous devons développer une nouvelle technique autre que le câble électrique. Il y a 40 ans, en analysant les diverses technologies, la transmission d'énergie électrique par micro-ondes était considérée comme la plus mature et la plus efficace mais nécessitait de très grandes antennes d'émission et de réception pour un bon couplage de puissance sur de longues distances. Par ailleurs, le concept de transmission de puissance laser a été connu et les lasers se développaient rapidement et

offeraient une réduction de dimensions géométrique des systèmes d'émission et de réception de l'ordre de 10^7 fois. Par conséquent, la transmission de puissance laser a été choisie pour son fort potentiel de rentabilité à long terme. Des applications ont été proposées pour fournir de l'énergie électrique en basse puissance pour les engins spatiaux en orbite terrestre [10], pour les lanceurs Terre-espace [11], et pour propulser des vaisseaux spatiaux à envoyer pour exploration des étoiles proches avec des lasers multi-gigawatts [12]. Les sources d'énergie primaire proposées pour le pompage laser ont été aussi variées que les réacteurs nucléaires [13-14], les cellules solaires photovoltaïques, les réactions chimiques [15], et la lumière solaire concentrée.

Au début des années 1980, un plan programme a été élaboré [16] pour mener des études de faisabilité et des recherches sur la transmission de puissance laser d'engin spatial à engin spatial pour la propulsion et la production de l'énergie électrique. Les applications civiles pour cette technologie à l'époque étaient considérées en long terme (pas avant l'an 2000). L'exigence portait sur une alimentation fiable, continue (CW) et supérieur à la puissance moyenne pour des missions de plusieurs années.

3.1. Energie solaire et Laser Solaire pour une Société Durable

L'efficacité de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et/ou en chaleur dépend essentiellement de la luminosité de la surface d'entrée du récepteur d'énergie solaire ainsi que de la réflexion, de l'ombre et d'autres pertes, tout dépend de la concentration d'énergie solaire. La conversion espace-phase et les considérations thermodynamiques placent une limite théorique à la concentration de la lumière solaire du dispositif optique considéré. Cette limitation est exprimée par la concentration maximale possible et réalisable [17]:

$$C_{\max} = \frac{n^2}{\sin^2 \alpha}, \quad (1)$$

Avec n l'indice de réfraction d'une surface cible et α la moitié de l'angle d'incidence du rayonnement solaire.

Le laser pompé par énergie solaire a été proposé peu de temps après l'invention du laser [18] et la plus grande production était de 500W à partir de 660 m² d'optique de collecte [19,20]. D'autre part, le rendement laser/énergie solaire était inférieur à 1% due à l'utilisation du Nd-YAG comme milieu laser. En 2002, Saiki et al le laser à base du céramique YAG codopé au

Nd et Cr pompé par lampe aux halogénures métalliques (famille de lampe à arc) et ayant un spectre similaire que celui du rayonnement solaire a plus de rendement que celui du laser Nd YAG et il peut atteindre 30% [21]. Une telle expérience, est l'objet d'une étude approfondie et d'expérimentation très intéressante pour améliorer les performances et avoir un meilleur rendement du laser/énergie solaire en jouant aussi sur le paramètre focalisation.

Tout récemment, de nouveaux travaux [22-26] proposent une nouvelle procédure de production d'énergie propre en utilisant le laser pompé à partir de l'énergie solaire. Cette procédure consiste en la maîtrise de trois technologies clés:

- Le laser pompé par l'énergie solaire ;
- L'énergie stocké en magnésium (Mg) ;
- l'extraction d'énergie en utilisant le Mg.

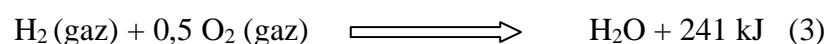
Ces trois technologies forment un cycle pouvant générer indéfiniment de l'énergie électrique et d'autres sources de chaleur en respectant l'environnement. Le magnésium en réaction avec l'eau génère de l'hydrogène et libère de l'énergie thermique, comme suit:



Lorsque le magnésium est chauffé jusqu'à 850°K, il réagit fortement avec l'oxygène générant une grande quantité de chaleur, ce qui à son tour maintient la température de réaction.

Une fois que nous allumons la réaction de magnésium, elle continue sans chaleur supplémentaire et si l'on ajoute de l'eau au magnésium réactif, l'eau est vaporisée et la réaction donnée par l'équation (2) se déclenche. La libération de chaleur de 359 kJ/mol soutient également la réaction.

L'hydrogène obtenu peut être utilisé comme combustible pour faire fonctionner une turbine d'une centrale électrique ou employé pour faire fonctionner des piles à combustible. Les deux techniques ou méthodes utilisent la combustion d'hydrogène qui donne de la vapeur d'eau avec de l'énergie additionnelle :



Le magnésium est inépuisable. Il est le deuxième élément présent en eau de mer 1,3g/litre et le 8^{ème} le plus riche en croûte terrestre sous forme d'oxyde de magnésium (MgO). La désoxydation de ce dernier pour récupérer le Mg, nous devrions le maintenir sous haute température d'environ 4000°K et aucun récipient ne peut garder une telle température très élevée. Par conséquent, il devrait être intéressant d'utiliser le laser qui peut fournir l'énergie d'une manière localisée temporellement et spatialement et le laser à pompage d'énergie solaire sera un outil prometteur pour une telle désoxydation

Par conséquent si le laser n'est pas produit par l'énergie des réacteurs thermiques, mais par les ressources naturelles (laser solaire), nous pouvons créer une société durable sans matériaux fossiles en convertissant ces énergies sous forme de magnésium comme réservoir d'énergie et nous pouvons utiliser la réaction magnésium-eau pour générer de l'énergie selon les besoins.

4. CONCLUSION

Dans cette communication, nous avons synthétisé une démarche scientifique pour une mise sur pied d'un nouveau cycle énergétique exempt de combustibles fossiles. La réaction magnésium-eau est utilisée pour produire de l'électricité ainsi que des sources de chaleur. Le produit de réaction MgO est de nouveau désoxydé en magnésium obtenu par l'utilisation du laser pompé par le rayonnement solaire. Bien que l'énergie de la lumière du soleil est variable elle ne peut pas être emmagasinée, elle peut être accumulée et stockée sous forme de magnésium et avec de tels processus, nous sommes en mesure de réaliser une société durable. C'est une chaîne de processus : application de l'énergie solaire pour générer l'électricité et d'autres sources de chaleur, que notre équipe TSL au CDTA est engagée pour la mettre en oeuvre dont le travail de développement du laser solaire est déjà initié et un démonstrateur de niveau TRL4 (technology readiness level) est en validation au laboratoire et en phase de maturation.

6. REFERENCES

- [1] Axaopoulos, P. J. Solar thermal conversion. Active solar systems, (2010).
- [2] Young, C. G.. Applied optics, vol. 5, no 6, p. 993-997, 1966.

- [3] Williams, M. D.; Zapata, L., NASA TM87615,1985.
- [4] De Young, R. J., Walker, G. H., Williams, M. D., Schuster, G. L., & Conway, E. J.. (1987).
- [5] T. Yabe, S. Uchida, K. Ikuta, K. Yoshida, C. Baasandash, M. S. Mohamed, Y. Sakurai, Y. Ogata, M. Tuji, Y. Mori, Y. Satoh, T. Ohkubo, M. Murahara, A. Ikesue, M. Nakatsuka, T. Saiki, S. Motokoshi, and C. Yamanaka, Appl. Phys. Lett. 89, 261107(2006) <https://doi.org/10.1063/1.2423320> 89, 261107
- [6] Bouadjemine, R., Liang, D., Almeida, J., Mehellou, S., Vistas, R.C., Kellou, A., Guillot, E. Opt. Laser Technol. 97, 1–11, 2017.
- [7] International energy agency, Key World Energy Statistics, 2017, p.30.
- [8] Mark Siddall, Thomas F. Stocker and Peter U. Clark, Nature Geo. 2, 571–575 (2009).
- [9] Visactu-climat-emmanuel-macron-souhaite-un-choc-des-modes-de-production-16050cf567f.pdf
- [10] Williams, M. D.; and Conway, E. J., eds.: Space Laser Power Transmission System Studies. NASA CP-2214, 1982.
- [11] Kantrowitz, Arthur: The Relevance of Space. Astronaut. d Aeronaut., vol. 9, no. 3, Mar. 1971, pp. 34-35.
- [12] Forward, Robert L.: A National Space Program for Interstellar Exploration. Res. Rep. 492, Hughes Research Lab., July 1975.
- [13] Thom, Karlheinz; and Schneider, Richard T.: Nuclear Pumped Gas Lasers. AIAA J., vol. 10, No 4, Apr. 1972, pp. 400-406 .
- [14] Rodgers, Richard J.: Initial Conceptual Design Study of Self-Critical Nuclear Pumped Laser Systems. NASA CR-3128, 1979.
- [15] Gross, R. W. F.; and Bott, J. F., eds.: Handbook of Chemical Lasers. John Wiley & Sons, Inc., c.1976.
- [16] De Young, R. J.; Walberg, G. D.; Conway, E. J.; and Jones, L. W.: A NASA High-Power Space-Based Laser Research and Applications Program. NASA SP-464, 1983.
- [17] R. Winston et al. Approaching 6th the irradiance of the surface of the sun, Solar Thermal Technology, Proc. 4th Intern. Symposium, Santa Fe, N.M., pp. 579-587, (1988).
- [18] C.G.Young, A Sun-Pumped cw One-Watt Laser Appl. Optics 5, 993(1966).

- [19] V. Krupkin, Y. Kagan, A. Yogev, in: R. Winston, R.Holman (Eds.), Nonimaging Optics: Maximum Light Transfer II, Proc. SPIE 2016 (1993) 50.
- [20] M.Landoa, J. Kagana, B. Linyekina, V. Dobrusin, A solar-pumped Nd:YAG laser in the high collection efficiency regime, Optics Communications 222 , 371(2003) .
- [21] Saiki, T., Motokoshi, S., Imasaki, K., Fujita, H., Nakatsuka, M., & Yamanaka, C. (2007). Nd/Cr: YAG ceramic rod laser pumped using arc-metal-halide-lamp. Japanese journal of applied physics, 46(1R), 156.
- [22] T. Yabe, S.Uchida, K. Ikuta, K. Yoshida, C. Baasandash, M.S.Mohamed, Y.Sakurai, Y. Ogata, M. Tsuji, Y. Mori, Y. Satoh. T. Ohkubo, M. Murahara and A. Ikesue, Appl. Phys. Lett. 89, 261107(2006).
- [23] T.Yabe, M.S.Mohamed, S. Uchida, C. Baasandash, Y. Sato, M. Tsuji and Y. Mori., J. Appl. Phys.101 , 123106(2007).
- [24] M.S.Mohamed, T.Yabe, C. Baasandash, Y. Sato, and Y. Mori, Shi-hua Liao, H. Sato, and S. Uchida, J. Appl. Phys. 104, 113110(2008).
- [25] T. Yabe, T. Ohkubo, S. Uchida, K. Yoshida, M. Nakatsuka, T. Funatsu, A. Mabuti, A. Oyama, K. Nakagawa, T. Oishi, K. Daito, B. Behgol, Y. Nakayama, M. Yoshida, S. Motokoshi, Y. Sato, and C. Baasandash, Appl. Phys. Lett. 90, 261120(2007).
- [26] T. Yabe, B. Bagheri, T. Ohkubo, S. Uchida, K. Yoshida, T. Funatsu, T. Oichi, K. Daito, M.Ishioka,N. Yasunaga, Y. Sato, C. Baasandash, Y. Okamoto, and K. Yanagitani, J. Appl. Phys. 104, 083104110(2008).