

## LUMINESCENCE BLEUE DES NANOCRISTAUX DE ZnO DOPÉS AU CÉRIUM

Azeddine CHELOUCHE<sup>1</sup>, Ali AKSAS<sup>1</sup>, Djamel DJOUADI<sup>1</sup>, Jaber ELGHOUL<sup>2</sup>,  
Lassaad ELMIR<sup>2</sup> et Saada SAOUDI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Génie de l'Environnement, Université Abderrahmane Mira – Béjaïa, Algérie*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux Appliquée à l'Environnement,  
Faculté des Sciences de Gabès, Cité Erriadh Manara Zrig, 6072 Gabès, Tunisie*

E-mail : [djameldjouadi@yahoo.fr](mailto:djameldjouadi@yahoo.fr)

**RÉSUMÉ :** Des nanocristaux de l'oxyde de zinc dopés au cérium ont été élaborés par voie sol-gel dans des conditions hypercritiques de l'éthanol. Un dopage avec une proportion massique de 2 % de cérium a été réalisé. La diffraction des rayons X a révélé une bonne cristallinité des échantillons investis. La microscopie électronique en transmission montre des grains de taille moyenne d'environ 78 nm et de forme hexagonale. La microscopie électronique à balayage montre que les grains de la nanopoudre élaborée s'agglomèrent pour donner lieu à l'une des morphologies suivantes : des microhexagones, des microtores ou la combinaison des deux morphologies (microhexagones insérés dans les cœurs des microtores). La photoluminescence à température ambiante des échantillons obtenus révèle une forte luminescence qui s'étale du proche U.V. au bleu dont le maximum est centré autour de 435 nm. Ce dernier résultat fait de nos échantillons de bons candidats pour les lasers à semi-conducteurs dopés aux terres rares qui émettent dans le bleu.

**MOTS-CLÉS :** nanocristaux, ZnO dopé, cérium, luminescence

### 1. Introduction

Les nanocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) ont reçus un intérêt particulier en raison de leurs performances distinguées en électronique, optique et photonique. Ce qui caractérise le semiconducteur ZnO est surtout sa large bande interdite (3,37 eV) et sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV) à température ambiante. Les propriétés physiques des nanocristaux dépendent de la taille et de la morphologie. Le ZnO a été élaboré sous différentes morphologies telles que nanofils [1], nanoaiguilles [2], nanotiges [3]. Aurangzeb Khan [4] a montré que la luminescence verte des nanopoudre et des nanotiges alignées de ZnO disparaît complètement par contre cette bande existe pour le nanosphères et les nanotiges de ZnO.

Plusieurs méthodes ont été développées pour l'élaboration de ZnO sous formes de films ou de nanopoudres, on peut citer MOCVD [5], MBE [6], magnétique sputtering [7], déposition par ablation laser [8], spray pyrolyses [9] et sol-gel [10]. Parmi ces techniques, la méthode sol-gel présente plusieurs avantages tels que son faible coût et sa simplicité. Elle permet notamment d'obtenir des échantillons de bonne qualité et sous plusieurs formes.

Actuellement, beaucoup de recherches sont en cours sur les semi-conducteurs dopés aux terres rares en raison de leurs propriétés optiques et magnétiques intéressantes. L'émission de lumière par l'ion de Ce<sup>3+</sup> est fortement dépendante du champ cristallin et donc du réseau d'accueil [11]. Par conséquent, il est possible de modifier les propriétés optiques de ZnO en le dopant par le cérium. Ceci est possible grâce au transfert d'énergie du semi-conducteur au cérium. Dans ce travail nous avons élaboré par la méthode sol-gel une matrice nanocristalline de ZnO dopée au cérium et étudier les propriétés structurale et optique.

## 2. Partie expérimentale

L'aérogel de ZnO : Ce en poudre a été obtenu en mélangeant, dans des proportions volumiques adéquates, l'acétate de zinc ( $Zn(O_2C_2H_3,2H_2O)$ ) sous agitation magnétique continue avec de l'éthanol ( $CH_3OH$ ) puis on rajoute les nitrates de cérium ( $CeNO_3,6H_2O$ ). La solution obtenue a subi un séchage dans un réacteur (autoclave) dans des conditions hypercritiques de l'éthanol (Température critique  $T_c = 243$  °C et pression critique  $P_c = 63,6$ bars) pour obtenir des nanoparticules d'aérogel de ZnO sous forme de poudre.

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par la DRX avec un diffractomètre de type Panalytical en utilisant la raie d'émission  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54\text{Å}$ ). Pour ces mêmes échantillons a été mesurée, à la température ambiante la photoluminescence (PL) à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer LS55 avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. Pour examiner la morphologie des échantillons élaborés, on a utilisé un microscope électronique à balayage MEB de type JEOL JSM-840A avec un microanalyseur EDX AN10/85S opérant à une tension de 20 kV produisant un courant de 1 nA. La poudre préparée a été également caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET) de marque JEOL JEM-1230 utilisant un faisceau d'électrons accéléré par une tension de 110 kV. La caractérisation par spectrométrie Infra Rouge à transformée de Fourier FT-IR a été réalisée par le spectromètre de type Nicollet Impact 400D avec une vitesse de scan de  $150\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ .

## 3. Résultats et discussion

La figure 1 montre un diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO dopée au cérium obtenue par sol-gel. En se référant à fiche ASTM (70-880,  $a = 0,3249$  nm,  $c = 0,5205$  nm), on peut déduire que tous les pics de diffraction sont attribués au ZnO de structure hexagonale de type wurtzite. Il est aussi remarquable qu'aucun pic d'oxyde de cérium n'est détecté.

À partir du pic de diffraction (002), le paramètre de maille « c » est estimé en utilisant la formule [12]:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (1)$$

le paramètre de maille a peut être calculé à partir du pic (100) selon la relation [12]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2)$$

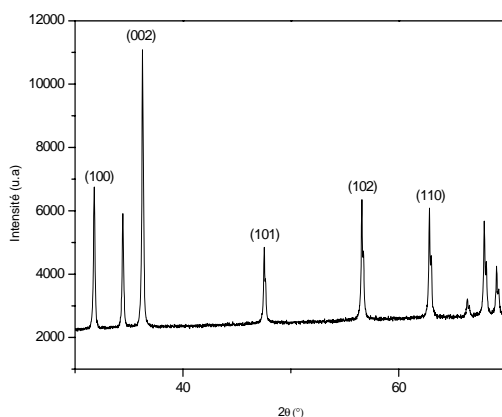
avec  $\lambda$  est la longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  du cuivre,  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Les paramètres  $a$  et  $c$  sont  $a = 0,3246$  nm and  $c = 0.5204$  nm. Ces valeurs s'accordent bien avec celles de ZnO monocristallin, ce qui indique que l'introduction du cérium n'affecte pas les paramètres de maille.

La taille moyenne des grains de la poudre de ZnO dopée au cérium est de 77 nm. Cette valeur est obtenue en utilisant la formule de Scherrer:

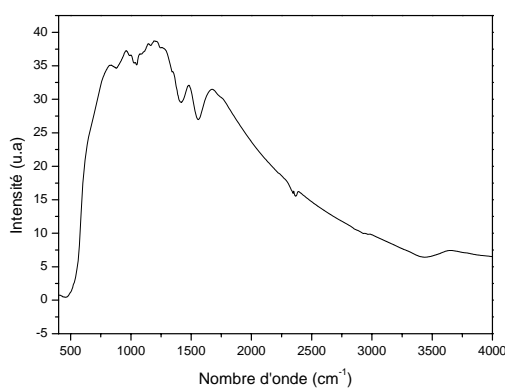
$$d = \frac{0.89}{\Delta \theta \cos \theta} \quad (3),$$

avec  $\Delta \theta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.



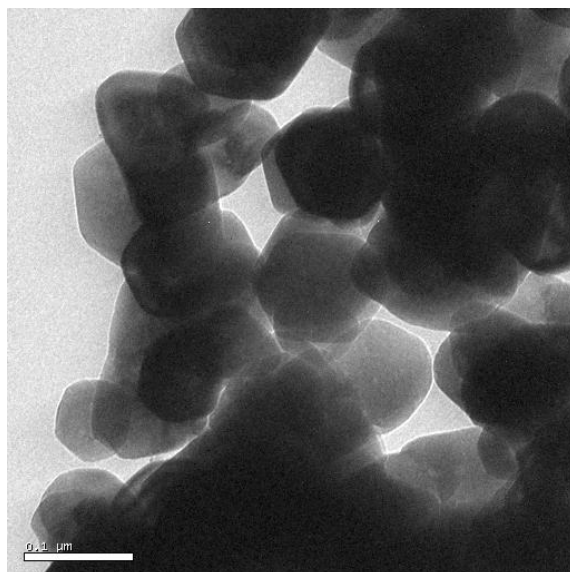
**Figure 1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO dopée au Ce.**

Les échantillons élaborés ont été également caractérisés FT-IR. La figure 2 représente le spectre FT-IR de l'aérogel de ZnO dopé au cérium. On remarque la présence de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation la liaison O-H à  $3434\text{ cm}^{-1}$  due à la présence de quelques traces d'eau. Il y a présence également de traces de  $\text{CO}_2$  ( $2366\text{ cm}^{-1}$ ). Les vibrations d'élongation asymétrique, d'élongation symétrique et la vibration de déformation de la liaison C=O sont observées respectivement en  $1560\text{ cm}^{-1}$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$  et  $1046\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes citées ci-dessus sont dues aux faits que l'élaboration est réalisée à l'air ambiant. La vibration de la liaison Zn-O est observée à  $460\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande témoigne de la formation de ZnO.



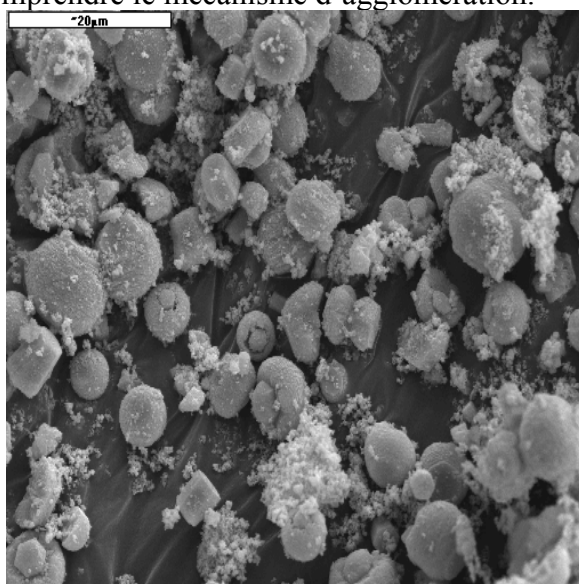
**Figure 2 : Spectre FT-IR de la poudre de ZnO dopé cérium**

L'analyse par MET de la poudre de ZnO dopée au cérium (figure 3) révèle la taille nanométrique de la poudre élaborée. La taille moyenne des grains de la poudre est de 78 nm. Ce résultat vient confirmer les mesures de diffraction X. Sur la figure on remarque que certains grains sont hexagonaux et d'autres sont triangulaires.



**Figure 3: Image MET de l'aérogel de ZnO:Ce.**

La figure 4 montre une image MEB de l'aérogel de ZnO dopé au cérium. On constate l'existence de trois morphologies : hexagones, sphères et hexagones insérés dans des tores. Le diamètre des sphères et des tores est de 5  $\mu\text{m}$ . Pour les hexagones, les paramètres  $c$  et  $a$  sont respectivement 5  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ . On peut dire que les grains primaires de taille 78 nm (voir résultats DRX et MET) s'agglomèrent pour former soit des hexagones, soit des sphères ou bien des tores dans lesquels sont insérés les hexagones. Des investigations plus approfondies sont nécessaires pour comprendre le mécanisme d'agglomération.



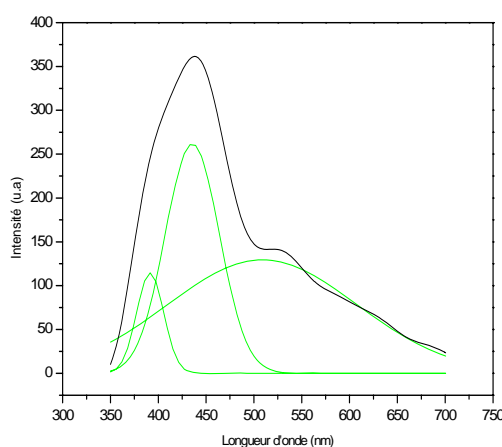
**Figure 4: Image MEB de ZnO :Ce.**

Le spectre de photoluminescence à température ambiante de la poudre de ZnO dopée est représenté sur la figure 5. Le spectre d'émission de la poudre de ZnO :Ce comporte deux raies centrées autour de 440 et 530 nm en plus d'un épaulement à 390 nm.

L'émission du  $\text{Ce}^{3+}$  dans de nombreux matériaux est bien expliquée. L'ion  $\text{Ce}^{3+}$  possède la configuration électronique  $4f_1$ . L'état fondamental de  $\text{Ce}^{3+}$  est constitué du doublet  $2F_{5/2}$  et  $2F_{7/2}$ . Les états excités inférieurs possèdent la configuration  $5d$ , sensible au champ cristallin. L'émission du  $\text{Ce}^{3+}$  correspond donc à des transitions de la bande  $5d$  vers les niveaux  $2F_{5/2}$  et  $2F_{7/2}$ . Les niveaux de l'état excité  $5d$  sont sensibles au champ cristallin et sont couplés aux

vibrations du réseau cristallin ce qui induit une bande d'émission au lieu d'une ligne d'émission [11]. Naturellement l'ion  $Ce^{3+}$  possède deux bandes d'émission en raison de la nature du doublet 4f ( $2F_{5/2}$  et  $2F_{7/2}$ ). Ces derniers niveaux sont séparés d'environ 2000  $cm^{-1}$ . L'absence de l'émission caractéristique du doublet  $2F_{5/2}$  et  $2F_{7/2}$  dans tout réseau indique l'existence d'un fort champ cristallin et, par conséquent, d'une séparation plus importante des niveaux de l'état 4f de  $Ce^{3+}$  [11]. L'apparition de plus d'une bande d'excitation de  $Ce^{3+}$  dans tout réseau est probablement dû à l'existence de plusieurs niveaux dans l'état 5d (maximum cinq). L'émission du  $Ce^{3+}$  sera dans les faibles nombres d'ondes si le niveau le plus bas de l'état 5d est exceptionnellement bas et si le décalage Stokes est exceptionnellement élevé. La nature des ligands entourant le cérium influence également la position des bandes d'émission. Le ligand le plus électronégatif déplace l'émission vers les grandes longueurs d'onde en raison de la baisse de la différence énergétique entre l'état fondamental et l'état 5d [11]. Comme les niveaux d'énergie de  $Ce^{3+}$  dans les cristaux sont fortement affectés par la symétrie et par le champ cristallin, les transitions optiques se décalent de l'UV au visible dans les différents réseaux. L'augmentation du décalage Stokes donne lieu à l'élargissement des bandes d'émission. Ainsi, les bandes d'émissions deviennent indiscernables et apparaissent comme une seule bande [11]. L'émission du  $Ce^{3+}$  peut également être élargie par un fort couplage électron-phonon du réseau ou par les défauts du réseau. Ainsi, une seule bande apparaît au lieu d'un doublet [11]. Dans tout réseau hôte à grandes concentrations en ions  $Ce^{3+}$ , l'émission dans les courtes longueurs d'onde a une intensité réduite en raison de l'auto-absorption [11]. Aux faibles concentrations, la composante d'émission de courte longueur d'onde domine. La diminution de l'intensité de la composante 5d -  $2F_{5/2}$  avec l'augmentation de la concentration  $Ce^{3+}$  indique la migration de l'énergie [11].

La bande centrée autour de 530 nm est la luminescence verte du ZnO. Il est remarquable que l'intensité de l'émission verte est faible devant la bleue. Cette dernière est attribuée au cérium. On peut dire que les nanocristaux de ZnO en absorbant de l'énergie excitatrice la transfèrent d'une manière non radiative vers les niveaux 5d du  $Ce^{3+}$  et celle-ci domine le piégeage des trous. Les électrons des niveaux bas  $D_{3/2}$  se recombinaient avec les trous dans les niveaux  $2F_{7/2}$  et  $2F_{5/2}$  du cérium. Ainsi la luminescence bleue domine. L'intensité de l'émission verte diminue considérablement à cause de la disparition de certains défauts de structure dans le ZnO et en raison du transfert d'énergie vers le cérium. Dans ce cas, et d'après les considérations ci-dessus, les deux raies du cérium sont indiscernables à cause de l'augmentation du décalage stokes.



**Figure 5 : Photoluminescence des poudres de ZnO dopé cérium.**

#### 4. Conclusion

On a élaboré par la méthode sol-gel des nanocristallites du semi-conducteur ZnO dopé au cérium dont le spectre d'émission présente une forte luminescence bleue UV. La poudre élaborée présente trois différentes morphologies : microhexagones, microtores et des microhexagones insérés dans le cœur du tore. La DRX montre une structure hexagonale de la poudre de ZnO dont la taille moyenne et de l'ordre de 77 nm. La microscopie MET a révélé des grains de taille moyenne de 78 nm et de forme hexagonale.

#### Remerciements

Les auteurs remercient H. Widatellah de l'Université Soltan Quabos Oman et L. Guerbous du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger pour les différentes caractérisations.

#### Références

- [1] Li P.G., Wang X., Tang W.H., *Materials Letters* **63**, 718-720 (2009)
- [2] Lee S., Umar A., Kim S. H., Reddy N. K., Hahn Y-B., *Korean Journal of Chemical Engineering* **24**,1084-1088 (2007).
- [3] Yang H., Lee J-S., Bae S., Hwang J. H., *Curent Applied Physics*, **9**, 797-801 (2009).
- [4] Oranghzeb Khan, PhD , Université d'Ohio
- [5] Liu S.M., Gu S.L., Zhu S.M., Ye J.D., Liu W., Zhou X., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D., *Journal of Crystal Growth* **299**, 303-308 (2007).
- [6] Reshchikov M.A., Avrutin V., Izyumskaya N., Shimada R., Morkoç H., *Physica B: Condensed Matter* **401-402**, 374-377 (2007).
- [7] Ekem N., Korkmaz S., Pat S., Balbag M.Z., Cetin E.N., Ozmumcu M., *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5218-5222 (2009).
- [8] McLoughlin C., Hough P., Costello J., McGlynn E., Mosnier J.P., *Ultramicroscopy* **109**, 399-402 (2009).
- [9] Ergin B., Ketenci E., Atay F., *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 5249-5254 (2009).
- [10] Hwangbo S., Lee Y-J. , Hwang K-S., *Ceramic International* **34**, 1237–1239 (2008).
- [11] Sankar R., *Solid State Science* **10**, 864-1874 (2008).
- [12] Sofiani Z., Derkowska B., Dalasiński P., Wojdyła M., Dabos-Seignon S., Alaoui, Lamrani M., Dghoughi L., Bała W., Addou M., Sahraoui B., *Optical Commication* **267**, 433-439(2006).