

EFFET DU DOPAGE AVEC AL SUR LES PROPRIETES STRUCTURALE & OPTIQUE DES NANOPOUDRES DE ZNO SYNTHETISEES PAR VOIE SOL-GEL

ARAB L¹., GUERGOURI K²., BERKANE H³

¹Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques, Université de Biskra, Algérie

²Laboratoire de Physique-Chimie des Semi-conducteurs, Université Constantine 1, Algérie

³Laboratoire des Matériaux et des Défauts dans les Matériaux, Université Constantine 1, Algérie

e-mail: louiza.arab@gmail.com

Reçu le 22/01/2013 – Accepté le 04/01/2014

Résumé

Dans le but d'améliorer les applications des nanomatériaux, on a synthétisés des nanopoudres de l'oxyde de zinc purs et dopés avec Al par voie sol-gel, sol gel est une méthode simple et peu couteuse, nous permettre d'obtenir des poudres de ZnO à des tailles de grains très petites. La solution a été préparée en dissolvant l'acétate de zinc dihydraté dans 2-méthoxyéthanol, on a ajouté quelques millilitres du monoéthanolamine pour stabiliser la solution. Les nanopoudres de ZnO dopées avec l'Al sont obtenues en ajoutant une quantité de nitrate d'aluminium, variée entre 0 à 10% en moles. La diffraction des rayons X montrent que toutes les poudres sont des solutions solides avec une structure hexagonale compacte et une taille des grains varient entre 23 à 36 nm. FTIR des poudres registrent une bande d'absorption autour de 429,92 cm⁻¹, correspondant au liaison Zn-O. L'UV-Vis des nanopoudres synthétisées indique que le gap est environ 3,44 eV, un bleu shift est enregistré par apport au ZnO massive (3,37 eV).

Mots clés : ZnO Nano poudre, Sol-gel, dopant Aluminium, AFM, IR, UV-visible.

Abstract

In order to improve the applications of nanomaterials, we synthesized nanopowders of pure zinc oxide and doped with al sol-gel, sol gel is a simple and inexpensive method, enable us to obtain powders ZnO sizes of very small grains. The solution was prepared by dissolving zinc acetate dihydrate in 2-methoxyethanol, was added a few milliliters of monoethanolamine to stabilize the solution. Nanopowders of ZnO doped with Al are obtained by adding an amount of aluminum nitrate, varied between 0 to 10 mol%. The X-ray diffraction showed that all powders are solid solutions with a compact hexagonal structure and a grain size ranging from 23-36 nm. FTIR powders registrent an absorption band around 429.92 cm⁻¹, corresponding to the Zn-O bond. The UV-Vis nanopowders synthesized shows that the gap is about 3.44 eV, a blue shift is recorded by massive contribution to the ZnO (3.37 eV).

Keywords: ZnO Nano Powder, Sol-gel, dope Aluminium, AFM, IR, UV-visible.

ملخص

من أجل تحسين تطبيقات المواد النانوية، ونحن توليفها مساحيق النانو أكسيد الزنك النقي ومخدر مع آل سول هلام، هلام سول هي طريقة بسيطة وغير مكلفة، تمكننا من الحصول على مساحيق أحجام أكسيد الزنك من الحبوب الصغيرة جدا. تم عن طريق إذابة الزنك خلات ثنائي الهيدرات في 2-methoxyethanol-أعد الحل، وأضيف عدد قليل مليلتر من مونوايثانولامين لتحقيق الاستقرار في الحل. ويتم الحصول على مساحيق النانو أكسيد الزنك مخدر مع شركة وذلك بإضافة مبلغ نترات الألومنيوم، تنوعت ما بين 0-10 مول٪. أظهر حيود الأشعة السينية أن جميع المساحيق هي حلول متينة مع بنية سداسية صغير وحجم الحبوب تتراوح 23-36 نانومتر. مساحيق **FTIR registrent** فرقة امتصاص حوالي 429.92 سم-1، الموافق السندات الزنك O-ومساحيق النانو أشعة فوق البنفسجية فيس توليفها تبين أن الفجوة حوالي 3.44 فولت، وتسجل تحولا الأزرق بمساهمة واسعة النطاق لأكسيد الزنك (3.37 فولت).

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك Nano Powder ، سول-جل، مخدر الألومنيوم، فواد، الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية مرئية.

I. INTRODUCTION

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, à cause du fait qu'il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certains nombres d'applications comme par exemple les varistances (dispositifs électroniques à base de céramique polycristallin possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires), employées pour bloquer les surtensions électriques. Il peut également trouver des applications en optoélectronique industriels, à cause du fait qu'il présente des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation.

Le ZnO est un semiconducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K), il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente également des applications en [1-4], cathodoluminescence, photoluminescence [5], électroluminescence, en photocatalyse [6], pour la dépollution d'eau et tant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN [7], ou comme matériau piézoélectrique [8], ainsi que d'autres utilisations très variées.

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les procédés de production de poudres sont classifiés selon une grande variété de techniques [6, 9-12], liées à la diversité des applications et la maîtrise certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille.

Parmi ces procédés on a adopté dans ce travail la méthode sol-gel, une méthode simple, non couteuse et qui offre la possibilité de développer des matériaux originaux, particulièrement performants pour le dépôt de revêtements. Les réactions de polymérisation mises en jeu dans ce procédé permettent de synthétiser des verres et des céramiques hybrides organo-minéraux, matériaux totalement originaux. Ces composés sont destinés à de nouvelles applications dans des domaines faisant appel à des matériaux à fonction spécialisée (biomatériaux, membranes inorganiques [13], capteurs, photonique, fabrication de produits à grande diffusion comme métallurgie [14-17] ...),

II. MATERIEL ET METHODE EXPERIMENTALS

Dans notre synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec l'aluminium, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (purity > 99%, Biochem-Chempharma) source de ZnO, 2-méthoxyethanol ($C_3H_8O_2$) (purity > 99%, Fluka), et monoethanolamine (MEA) (C_2H_7NO) (purity > 99% Prolab) comme solvant et stabilisateur respectivement. Pour les poudres de ZnO dopé avec l'aluminium, on a ajouté à la solution initiale une quantité du nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (purity > 99%, Biochem-Chempharma). La figure 1 présente les différentes étapes expérimentales respectées pour préparer des poudres de ZnO pur et dopée en Al.

Les nanopoudres d'oxyde de zinc synthétisées sont analysées par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) et microscope à force atomique (AFM) pour

l'étude structurale et morphologique, l'infrarouge pour l'analyse en composition, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

Les nanopoudres d'oxyde de zinc synthétisées sont analysées par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) et microscope à force atomique (AFM) pour l'étude structurale et morphologique, l'infrarouge pour l'analyse en composition, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

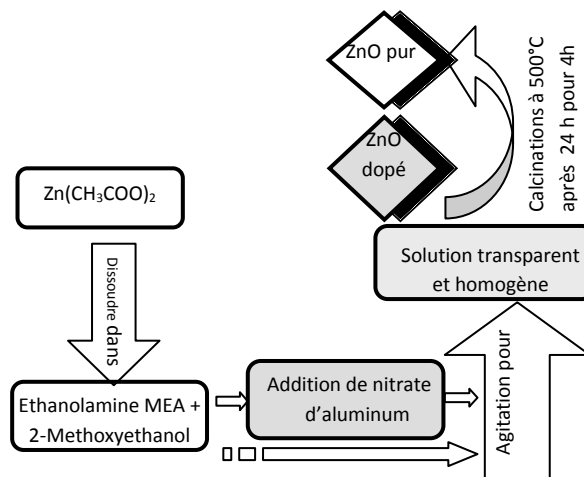


Fig. 1. Organigramme présentes les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé avec Al

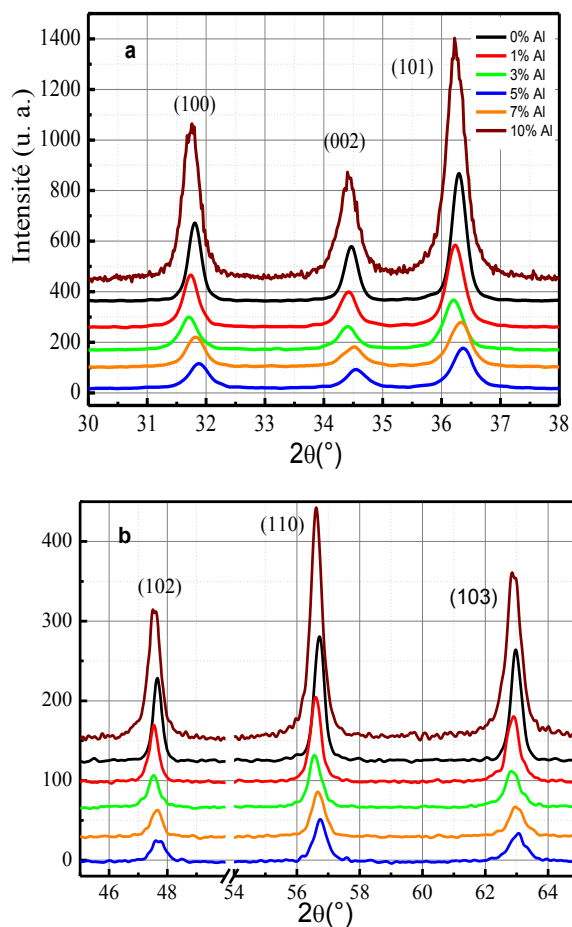


Fig. 2. Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pures et dopées avec la concentration du dopant Al.

La comparaison des spectres DRX des poudres synthétisées (fig. 2) avec les données du fichier ASTM confirme que ces poudres sont effectivement du ZnO possédant une structure hexagonale. Les spectres des poudres des ZnO dopées avec l'Al montrent que ces derniers sont des solutions solides, on n'a pas enregistré l'appariations de nouvelles phases.

La taille des grains a été calculée à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la méthode de Scherrer, donnée par la formule ci dessous [18] :

$$\Phi = \frac{0,9\lambda}{\delta(2\theta_{hkl})\cos\theta_{hkl}}$$

Où : Φ désigne la taille de grain.

θ_{hkl} la position du pic.

λ la longueur d'onde de diffraction.

δ la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

La lecture de la figure 3 à partir de la courbe extrapolée des points expérimentaux indique une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du pourcentage de l'Al, cette diminution atteint sa valeur minimale (23nm) pour le taux de dopage 5% Al.

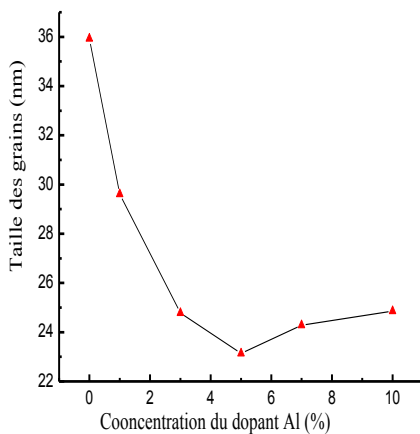


Fig. 3. Effet de la concentration du dopant Al sur la taille des grains

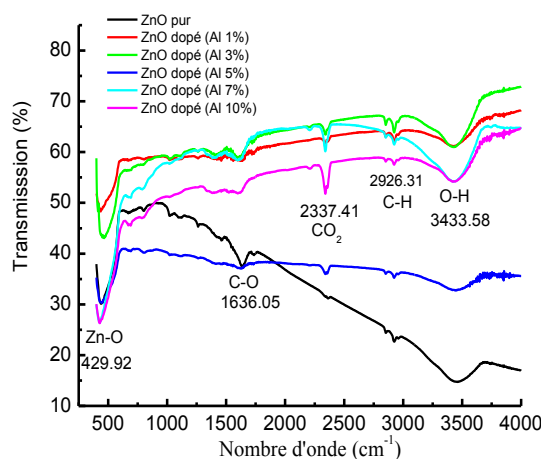


Fig. 5. Spectres IR de poudres de ZnO pour différentes concentrations d'Al.

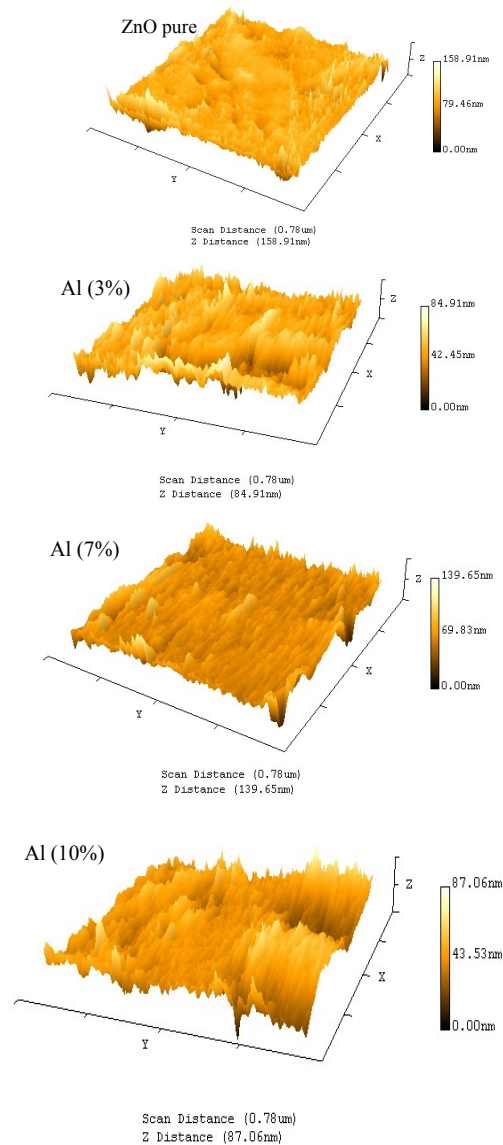


Fig. 4. Images d'AFM des nanopoudres de ZnO pure et dopées avec l'Al

Les images à 3D d'AFM montrent des reliefs très différents pour pratiquement chaque échantillon : nous avons une morphologie plus ou moins identique où on observe des monts et des vallées sur presque toute la surface pour les poudres pure et dopée avec 3% Al. Pour le reste des poudres (7% et 10% Al) la surface photographiée est différente d'une région à une autre où on remarque une alternance entre des surfaces ne possédant pas de monts et de vallées avec d'autres plus réduites possédant ces monts et ces vallées.

Les spectres IR obtenus pour différents échantillons (fig. 5) déterminent les différentes liaisons intervenant dans les poudres synthétisées, on constate la présence des liaisons Zn-O et quelques liaisons liées aux conditions d'élaboration (C-O, CO₂, O-H). Cette constatation confirme le résultat obtenu auparavant de non apparition de nouvelles phases.

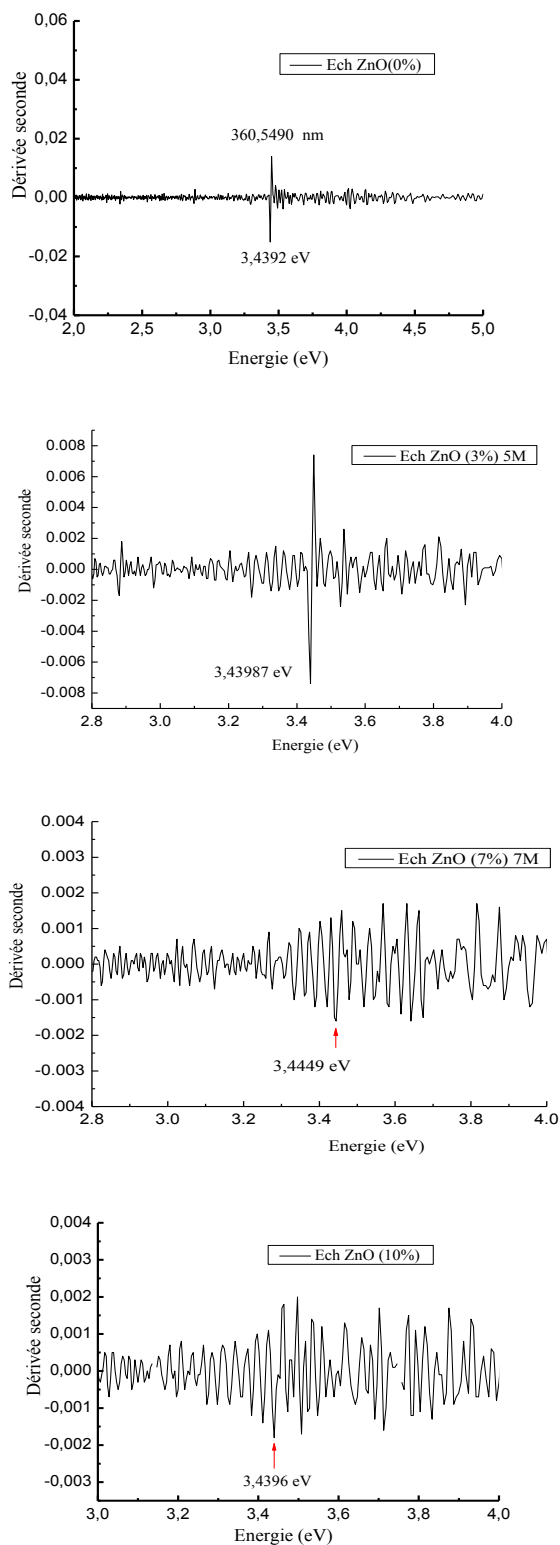


Fig. 6. Courbes de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO pur et dopés

L'énergie du gap (E_g) est calculée utilisant la méthode de la dérivée seconde des spectres d'absorption [19]. On

constate que ce soit les poudres de ZnO pures ou dopées, on relève un gap optique quasi constant aux environs de 3.44 eV.

III. CONCLUSION

Les poudres de ZnO synthétisées par voie chimique sol-gel cristallisent dans une structure hexagonale würtzite.

Le dopage des nanopoudres de ZnO avec l'aluminium a montré une certaine diminution de la taille des grains avec la concentration du dopant, Cette décroissance atteint un minimum situé à environ 5% Al.

Les suspensions de nos poudres élaborées montrent une forte transparence dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. L'énergie du gap E_g est de l'ordre de 3.44 eV.

Poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

La morphologie des poudres est schématisée par des monts et des vallées bien définis. Les résultats de l'IR confirment ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

Les suspensions de nos poudres élaborées montrent une forte transparence dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. L'énergie du gap E_g est de l'ordre de 3.44 eV.

REFERENCES

- [1] N. Boulares, these de doctorate, Algeria, 2005.
- [2] D.P. Yu, Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng, Applied Physics Letters 72, pp. 3458–3460, 1998.
- [3] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee, Applied Physics Letters 78, pp.3304–3306, 2001.
- [4] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. Lee, Applied Physics Letters 81, pp. 3648–3650, 2002.
- [5] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, Journal of Applied Physics 93, pp. 8995–9000, 2003.
- [6] S.Y. Kuo, W.C. Chena, F.I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang, W.F. Hsieh, Journal of Crystal Growth. 287, pp. 78–84. 2006.
- [7] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Solid State Communications, 105, pp. 399–401, 1998.
- [8] V.E. Wood, A.E. Austin, Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals, Gordon and Breach, London, 1975.
- [9] M. Shim, C. Wang, D.J. Norris, P. Guyot-Sionnest, MRS Bulletin 26, pp.1005–1008, 2001.
- [10] W.F. Miao, J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, Journal of Applied Physics 79, pp. 2079–2083, 1996.
- [11] M.R. Vaezi, S.K. Sadmezhaad, Materials and Design 28, pp. 515–519, 2007.
- [12] J. Ma, F. Ji, H.-L. Ma, S.-Y. Li, Solar Energy Materials and Solar Cells 60, pp. 341–348, 2000.
- [13] L. Cot, A. Ayrat, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, Solid State Sciences 3(2), pp.313, 2000.
- [14] M. Shane and M. L. Mecartney, J. of Non-Crys. Solids, 91, pp. 262, 1987.
- [15] R. Di Maggio, P. Scardi and A. Tomasi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., pp.180, 1990.
- [16] S. Randall Holmes-Farley and L. C. Yanyo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., pp.180, 1990.

- [17] D.J. Taylor, B.D. Fabes et M.G. Steinthal, Mat. Res. Soc. Proc., 180, pp.1047, 1990.
- [18] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2, (1918). pp. 98
- [19] A. Othmani, J. C. Plent, E. Berstien, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet P. Gilliot, R. levy, J. B. Grun, J. of Crystal growth, pp.141-144, 1994.