

THÈSE

Présentée par

AIT ABDELOUHAB Zina

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Chimie

Option : Chimie et Environnement

Thème

Synthèse de nanocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) par voies de chimie douce et étude de l'effet de dopage cérium sur ses propriétés morphologiques, structurales et vibrationnelles

Soutenue le 08/03/2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr BEZZI Nacer	Professeur	Univ. de Béjaïa	Président
Mr DJOUADI Djamel	Professeur	Univ. de Béjaïa	Rapporteur
Mr CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Univ. de Béjaïa	Co-Rapporteur
Mr BOUDEGHDEGH Kamel	MCA	Univ. de Jijel	Examineur
Mr AZIZI Amor	Professeur	Univ. de Sétif 1	Examineur
Mr BELKAID Mohamed-Said	Professeur	Univ. de Tizi-IOuzou	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021.

A mes parents

A Mon époux

Et à mes filles.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse rentre dans le cadre d'un Doctorat en science réalisée à l'Université A. Mira de Bejaia, Algérie. La partie pratique de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire Génie de l'Environnement.

Je tiens, tout d'abord à remercier mon promoteur M^r **DJOUADI Djamel** Professeur à l'Université A.MIRA Bejaia, sa confiance exprimée envers mes capacités à réaliser ce travail, ses conseils, sa disponibilité et surtout ses remarques pertinentes qui m'ont beaucoup aidé durant toute la période de réalisation de cette thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont aussi vers M^r **CHELOUCHE Azeddine** Professeur à l'université A.MIRA Béjaia

Il m'est très agréable de remercier vivement M^r **BEZZI Nacer**, Professeur à l'Université A.MIRA Bejaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de la thèse.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : M^r **AZIZI Amar**, Professeur à l'Université de Sétif, M^r **BOUDEGHDEGH Kamel** Maître de Conférences à l'Université de Jijel. **BELKAID Mohamed-Said** Professeur à l'Université de Tizi-I Ouzou.

Mes profondes et sincères pensées vont à mes très **Chers Parents** et à **mon marie** dont *je ne trouverai pas assez de mots pour* leurs exprimer toute mon affection et ma reconnaissance pour leurs patiences et leurs soutiens permanents et à mes très chères sœurs **Faiza** et **Karima** et à mon frère **Abderezak** qui ont eu à supporter mes exigences et à partager mes soucis, et à mes filles **Rym**, **Takwa** et **Kenza** votre maman qui vous aime merci.

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation des différentes structures cristallographiques de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite.....	5
Figure I.2 : Structure hexagonale du ZnO (wurtzite) et sa maille élémentaire.....	6
Figure I.3 : Structure électronique de l'oxygène et du zinc.....	9
Figure I.4 : Diagramme de la bande de ZnO [Preston 2008].....	9
Figure I.5 : Schématisation de l'implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [Tainoff 2009].....	11
Figure I.6 : Exemples de nanostructures de ZnO: Nano-tiges (a et b), nano-aiguilles (c et d), nano-bougies (e et f), nano-disques (g et h), nano-écrous (i et j), micro-étoiles (k et l), micro-ovnis (m et n) et des microbilles (o et h) [Cho 2008].....	14
Figure I.7 : Ensemble de nanostructures de ZnO synthétisés dans des conditions contrôlées par évaporation thermique des poudres solides [Wang2004a].....	14
Figure I.8 : Structures électroniques et transition optiques des ions Ce^{3+} extraits du diagramme de Dieke [Hild 2017].....	17
Figure I.9 : Quelques applications de l'oxyde de zinc.....	20
Figure I.10 : Approche utilisée pour l'élaboration des nanoparticules.....	21
Figure II.1 : Synthèse hydrothermale des nano-poudres de ZnO : Cas du $ZnCl_2$ et NaOH.....	25
Figure II.2 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.....	28
Figure II.3 : Représentation de l'interaction rayonnement-matière [Mermillod-Blondin 2003].....	29
Figure II.4 : Représentation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et son principe de fonctionnement.....	30
Figure II.5 : Principe d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier.....	32
Figure II.6 : Diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière par une molécule soumise à une excitation laser.....	33
Figure II.7 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman, ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.....	34
Figure III.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres de ZnO pur et dopé synthétisés avec NaOH et KOH.....	38
Figure III.2 : Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des poudres du ZnO pur et dopé synthétisés avec NaOH et KOH(En insertion le grossissement du pic (101)).....	39
Figure III.3 : Images MEB et spectres EDAX des nano-poudres de ZnO pur et dopéCe élaborés avec NaOH.....	43
Figure III.4 : Images MEB et spectres EDAX des nano-poudres de ZnO pur et ZnO:Ce élaborés avec KOH.....	45
Figure III.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO pur et dopéCe, synthétisés avec NaOH et KOH.....	46
Figure III.6 : Spectres μ -Raman des poudres de ZnO pur et dopéCe synthétisés avec NaOH et KOH.....	48
Figure IV.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres de ZnO pur et dopéCe synthétisés avec NaOH et KOH.....	53
Figure IV.2 : Diffractogrammes des pics les plus prononcés des nano-poudres du ZnO pur et dopéCe, synthétisés avec NaOH et KOH (dans l'encarte, le pic (101)).....	54

Figure IV.3 : Images MEB (a,b) et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO purs et ZnO:Ce dopés élaborés avec NaOH.	57
Figure IV.4 : Images MEB et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO purs et ZnO:Ce dopés élaborés avec KOH.	59
Figure IV.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO purs et dopés au Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	61
Figure IV.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres de ZnO purs et dopés au Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	63
Figure V.1 : Spectres DRX des nano-poudres du ZnO pur et dopé au Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	68
Figure V.2 : Diffractogrammes des pics les plus prononcés des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH(en insertion, le grossissement du pic (101)).	69
Figure V.3 : Images MEB (a,b) et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO purs et ZnO:Ce dopés élaborés avec NaOH.	72
Figure V.4 : Images MEB (c,d) et EDAX des nano-poudres ZnO purs et ZnO:Ce dopés élaborés avec KOH.	73
Figure V.5 : Spectres FTIR des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	75
Figure V.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	77
Figure VI.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce synthétisés avec NaOH et KOH.	82
Figure VI.2 : Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des poudres ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH (En insertion le grossissement du pic (101)).	83
Figure VI.3 : Images MEB (a,b) et EDAX (c,d) correspondantes aux nano-poudres du ZnO pur et ZnO:Ce élaborés avec NaOH.	87
Figure VI.4 : Images MEB (e,f) et EDAX (j,h) des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce élaborés avec KOH.	89
Figure VI.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	91
Figure VI.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.	93

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [Sofiani 2007]	7
Tableau III-1 : Récapitulatifs des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).	41
Tableau IV-1 : Récapitulatifs des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).	55
Tableau V-1 : Récapitulatif des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).	70
Tableau VI-1 : Récapitulatifs des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).	84

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

<i>Introduction générale</i>	1
---	----------

Chapitre I: Etude bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO)

I.1	Introduction	4
I.2	Propriétés du ZnO	4
I.2.1	Structure cristalline	4
I.2.2	Propriétés électriques	7
I.2.3	Propriétés électroniques	8
I.2.4	Propriétés optiques	10
I.2.5	Propriétés morphologiques	12
I.2.6	Dopage	15
I.2.6.1	Caractéristiques de l'ion Ce^{3+}	17
I.2.7	Propriétés catalytiques	18
I.2.8	Les applications de ZnO	19
I.3	Méthodes d'élaboration du ZnO	21
I.4	Conclusion	22

Chapitre II: Synthèse des nanostructures de ZnO et leurs techniques de Caractérisation

II.1	Introduction	23
II.2	Le choix du procédé d'élaboration	24
II.3	Synthèse par voie hydrothermale	24
II.3.1	Le protocole expérimental d'élaboration	24
II.4	Techniques de caractérisation	26

II.4.1	Caractérisations structurale et morphologique	27
II.4.1.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	27
II.4.1.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	28
II.4.2	Caractérisations vibrationnelles	30
II.4.2.1	Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	31
II.4.2.2	Spectroscopie μ -Raman.....	32
II.5	Conclusion	35

Chapitre III: Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec l'acétate de zinc

III.1	Introduction	32
III.2	Caractérisations structurale, morphologique et composition chimique.....	33
III.2.1	Diffraction des rayons X(DRX)	33
III.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	37
III.2.3	Composition chimique des nanoparticules de ZnO.....	39
III.3	Caractérisation vibrationnelles	40
III.3.1	Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)	40
III.3.2	Spectroscopie μ -Raman.....	42
III.4	Conclusion	44

Chapitre IV: Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le chlorure de zinc

IV.1	Introduction	51
IV.2	Caractérisation structurale, morphologique et composition chimique	51
IV.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	51
IV.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	59
IV.2.3	Composition chimique des nanoparticules de ZnO.....	60
IV.3	Caractérisation vibrationnelle.....	60
IV.3.1	Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
IV.3.2	Spectrophotométrie μ -Raman	62
IV.4	Conclusion	64

Chapitre V: Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le nitrate de zinc

V.1	Introduction	66
V.2	Caractérisations structurale, morphologique et composition chimique.....	66
V.2.1	Diffraction des Rayons X(DRX).....	66
V.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	74
V.2.3	Composition chimique des nanoparticules de ZnO.....	74
V.3	Caractérisations vibrationnelles.....	74
V.3.1	Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	75
V.3.2	Spectrophotométrie μ -Raman	76
V.4	Conclusion.....	78

Chapitre VI: Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le sulfate de zinc

VI.1	Introduction	81
VI.2	Caractérisations structurale et morphologique	81
VI.2.1	Diffraction des Rayons X(DRX).....	81
VI.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	84
VI.2.3	Composition chimique des nanoparticules de ZnO.....	88
VI.3	Caractérisation vibrationnelles	89
VI.3.1	Spectrophotométrie Infrarouge Rouge (FTIR).....	89
VI.3.2	Spectrophotométrie μ -Raman	91
VI.4	Conclusion.....	93

<i>Conclusion générale et Perspectives</i>	95
---	----

Bibliographies

Introduction générale

Les nanomatériaux ont connu un grand intérêt et une importance considérable vu leurs diverses applications en optique, électronique, dépollution et environnement. Beaucoup de travaux ont été conduits sur leurs synthèses, l'étude de leurs propriétés et leurs éventuelles applications. Aujourd'hui, les recherches sont orientées vers l'amélioration de leurs propriétés et sur le développement de nouvelles propriétés de ces nanomatériaux puisqu'il est possible de les moduler en jouant sur leurs tailles et leurs morphologies.

Pour se faire, il faut alors concevoir des méthodes de synthèse qui permettent le contrôle de la taille, de la morphologie et, particulièrement la distribution de taille des nanostructures pendant le processus de leur élaboration. Ces méthodes doivent aussi être respectueuses de l'environnement, moins coûteuses, faciles à mettre en œuvre et permettre une production à grande échelle. Parmi ces procédés d'élaboration, la synthèse par voie hydrothermale [Hu 2016] est considérée comme l'une des méthodes chimiques les plus utilisées car elle permet l'obtention de poudres de nanostructures à des températures modérées et de bonne qualité.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats pour de nombreuses applications car ils sont sensibles pour la détection des gaz [Yousefi 2011], transparents dans l'UV et visible, mais aussi comme photocatalyseurs. Parmi ces oxydes, l'oxyde de zinc a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés uniques qui lui sont connues : non toxique, biocompatible, sensible aux variations des conditions environnementales, piézoélectrique, faible coût de synthèse, stable (physiquement et chimiquement), large bande interdite (3.37 eV) [Hammad 2013] et une importante énergie de liaison de l'exciton (60 meV). L'amélioration des propriétés du ZnO implique des modifications de nature chimique (dopage et traitement chimique), électronique (variation de la taille des cristallites, hybridation avec nanoparticules de métaux nobles) et celles de type structural ou morphologique.

Le dopage est la stratégie la plus souvent utilisée pour améliorer la qualité des nanoparticules du ZnO. Il est effectué par plusieurs éléments : cationique avec les métaux de transition (Mn, Cu) [Tseng 2013], anionique avec les halogènes (F, Cl, I) [Ntep 1999], métaux

nobles (Ag, Au, Pt) et les terres rares (Eu, Er, Ce). Grâce aux excellentes caractéristiques (optiques, électriques et magnétiques) des terres rares, notamment le cérium (Ce) [Ge 2007; Yang2008], les nanostructures du ZnO dopé Ce (ZnO:Ce) sont largement utilisées dans l'industrie pour des applications comme la détection des gaz, la photocatalyse, l'activité antibactérienne,....etc.

La modification des nanostructures de ZnO obtenues par voie hydrothermale est la thématique sur laquelle notre travail est axé. Quatre précurseurs de zinc (acétates, chlorures, nitrates et sulfates) ont été utilisés comme sources des ions Zn^{2+} . La potasse caustique (KOH) et la soude caustique (NaOH) ont été chacune utilisées comme surfactant pour aider à la croissance de ZnO et de fournir un environnement de réaction basique (source des ions OH^-) pour chaque précurseur de Zn^{2+} . Dans les mêmes conditions ont été élaborées des nanostructures de ZnO dopé avec le cérium. Le rapport atomique $[Ce]/[Zn]$ a été fixé à 0.01 (1% at.) dans toutes les solutions en utilisant les nitrates de cérium comme source des ions terres rares.

Les différents produits obtenus ont fait objet de caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX ou EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la spectroscopie micro-Raman.

Le contenu de cette thèse est composé d'une introduction, six chapitres et s'achève par une conclusion générale sur ces travaux de thèse et une perspective sur la possibilité d'étendre cette étude.

Le premier chapitre est consacré à faire le point sur le ZnO, ses diverses propriétés, ses multiples applications potentielles et les différentes méthodes de son élaboration. Les propriétés des ions cérium y ont été aussi décrites.

Le chapitre deux est réservé à la description de la méthode hydrothermale et aux protocoles suivis pour élaborer les nanostructures de ZnO et ZnO:Ce. Les techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse sont aussi décrites.

Le chapitre trois est consacré aux nanostructures de ZnO pur et dopé cérium (1 % at.) élaborées à partir de l'acétate de zinc comme précurseur (source des ions Zn^{2+}) et les deux

bases caustiques (NaOH et KOH) comme source d'ions OH^- . Les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles et vibrationnelles des échantillons obtenus y sont étudiés.

Le chapitre quatre est dédié aux nanocristaux de ZnO pur et dopé cérium (1 % at.) élaborés par la méthode hydrothermale en utilisant le chlorure de zinc comme précurseur et les deux bases caustiques (NaOH et KOH) comme source des ions OH^- . Les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles et vibrationnelles des échantillons obtenus y sont étudiés.

Le chapitre cinq est réservé à l'examen des propriétés cristallographiques, morphologiques, composition chimique et spectroscopiques (IR et Raman) des nanostructures de ZnO pur et dopé cérium (1 at. %) élaborées à partir des nitrates de zinc et les deux sodes (NaOH et KOH).

Dans le chapitre six, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles et vibrationnelles des poudres de ZnO pur et dopé élaborées à partir des sulfates de zinc et NaOH et KOH comme bases caustiques.

La thèse se termine par une conclusion générale dans laquelle sont exposés tous les résultats surlignés obtenus ainsi que des perspectives envisagées pour la poursuite des travaux entamés.

Chapitre I : Etude bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO)

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons présenter des généralités bibliographiques portant sur l'oxyde de zinc (ZnO) ainsi qu'un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques, morphologiques, optiques, chimiques et thermiques. Puis, nous nous intéressons à ses domaines d'application. Nous concluons ce chapitre, par l'illustration de quelques méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc. En revanche, nous portons l'accent sur le procédé hydrothermal qui fait l'objet de notre étude. On évoque aussi les différents paramètres pouvant affecter la préparation de nos poudres.

I.2 Propriétés du ZnO

Dans cette partie, nous décrivons l'ensemble des différentes propriétés de l'oxyde de zinc.

I.2.1 Structure cristalline

Actuellement, on dénombre trois structures cristallographiques relatives à l'oxyde de zinc (ZnO). La structure blende, la structure de type NaCl (cubique), et la structure la plus stable thermodynamiquement qui est la wurtzite (hexagonale) (figure I.1) [Amrani 2006; Cui 2009]. Cette dernière fait l'objet de notre travail.

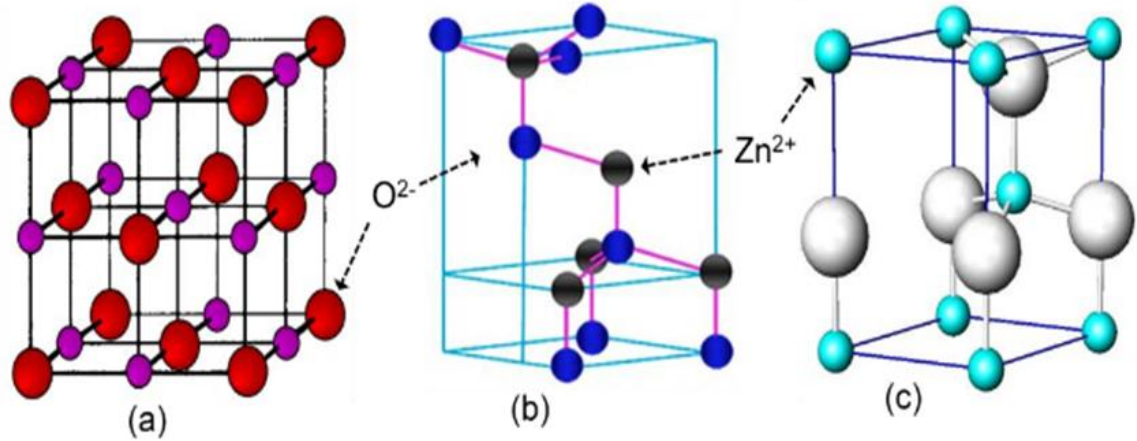


Figure I.1 : Représentation des différentes structures cristallographiques de ZnO : (a) NaCl cubique, (b) zinc blende cubique et (c) hexagonale wurtzite.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'oxyde de zinc se cristallise suivant une structure hexagonale compacte (wurtzite) ou chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Cela signifie que les ions de zinc (Zn^{2+}) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (O^{2-}) (figure I.2). L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm (groupe d'espace P_3^6mc) [Moulahi 2014] avec des paramètres de maille correspondant aux grandeurs a et c dont les valeurs sont respectivement résumées dans le tableau I.1 avec un rapport de c/a égal à 1,6019 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1,633$). La figure I.2 représente la structure hexagonale compacte (wurtzite) du ZnO ainsi que sa maille élémentaire. Les positions des ions formant cette dernière sont : O^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$.

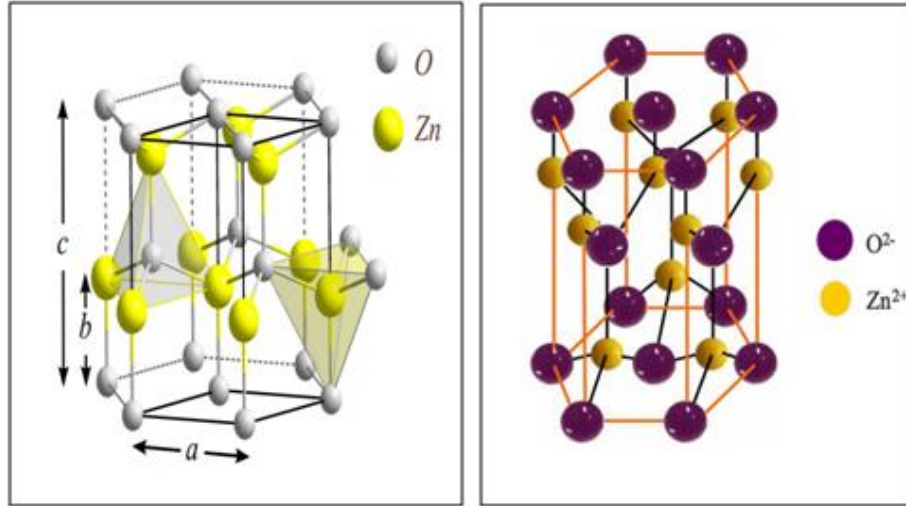


Figure I.2 : Structure hexagonale du ZnO (würtzite) et sa maille élémentaire.

Les phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques pouvant être observés dans l'oxyde de zinc (ZnO) à l'état solide s'expliquent généralement par la présence d'espace engendré par les atomes de zinc et d'oxygène (ces derniers n'occupant que 40% du volume du cristal laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å [Joussot-Dubien 1962]). Dans le cas de présence d'un excès d'atomes de Zn (ZnO riche en Zn, par exemple) ou d'ions de différentes impuretés, ces atomes ou ions excédentaires peuvent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle.

Afin de compléter notre étude sur la structure cristalline de ZnO, nous présentons dans le tableau I.1, ces principales caractéristiques.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [Sofiani 2007].

Réseau		Structure hexagonale wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	$\Rightarrow c/a = 1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
		Pour les autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn_{neutre} = 1,31 \text{ \AA}$	$O_{neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

I.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) semi-conducteur, dont la structure est hexagonale (wurtzite), appartient au groupe A^{II}-B^{VI} et représente un matériau attractif pour de nombreux chercheurs en raison de ces excellentes propriétés électriques.

À la température ambiante, le ZnO possède un grand intervalle de résistivité électrique allant de 10^{-4} à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [Kim 2014] et une large bande interdite dont la valeur est égale à 3,37 eV selon de nombreux auteurs (Z. L. Wang, G. Yi et *al.*, D. Polsongkram et *al.* [Wang 2004a ; Yi 2005 ; Polsongkram 2008]). Néanmoins, la valeur de la bande interdite varie entre 3,30 eV et 3,39 eV car cela dépend du procédé d'élaboration et du taux de dopage [Ng-Cheng-Chin 1998 ; Rebien 2002]. Par conséquent, les propriétés électriques de ce matériau peuvent être largement modifiées. L'oxyde de zinc pur ou intrinsèque est de nature considéré comme un semi-conducteur de conductivité type n [Benramache 2013 ; Matei 2014]. Grâce à son réseau cristallin, le ZnO présente deux types d'imperfections responsables de sa conductivité : l'un est engendré par les atomes de Zn en positions interstitielles (Zn_i) ou par les lacunes d'oxygènes (V_O) (imperfection intrinsèque) et l'autre est intentionnel (par introduction d'atomes étrangers ou dopage) [Kohan 2000].

Selon de nombreuses études, la méthode d'élaboration, la variation des différents paramètres de synthèse, le dopage ou encore les traitements thermiques peuvent modifier considérablement la valeur de la résistivité ou de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc. K. Dakhsi et *al.* [Dakhsi 2014] ainsi que J.H. Lee et *al.* [Lee 2003] ont rapporté que le dopage avec l'aluminium (Al) ou l'étain (Sn) conduirait à une diminution de la résistivité électrique de ZnO (soit une augmentation de la conductivité électrique). Par exemple, A. D. Pogrebnjak et *al.* [Pogrebnjak 2013] ont obtenu une augmentation significative de la conductivité électrique de $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ par dopage de ZnO avec des atomes d'aluminium avec une teneur $[\text{Al}]/[\text{Zn}]=0.05$ (5 at.%). La conductivité électrique est passée de $8.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le ZnO pur à $18.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le ZnO dopé. Cela peut être interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} ou Sn^{4+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations Zn^{2+} [Lin 2004]. Par conséquent le niveau de Fermi se rapproche du bas de la bande de conduction [Natsume 2000]. La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité.

Un traitement thermique peut également avoir une influence sur la résistivité électrique du ZnO. Q. Humayun et *al.* [Humayun 2013] ont montré que les valeurs de la résistivité des nanotiges de ZnO dopés aux atomes Sn ayant subi un recuit à des températures de 150, 350 et 500°C étaient de $(316,75 \times 10^6)$, $(55,89 \times 10^6)$ et $(20,95 \times 10^6) \Omega \cdot \text{cm}$, respectivement. Cette diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la température de recuit est attribuée à l'augmentation de la taille des cristallites qui engendre une diminution de la diffusion par les joints de grains de ces cristallites qui conduit à une augmentation de la mobilité des électrons (des porteurs de charge) [Vigil 2001].

L'évolution de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la température dépend de la taille des cristallites [Bouderbala 2009].

1.2.3 Propriétés électroniques

La structure électronique du cristal est organisée sous forme de bandes d'énergie, formées d'états occupés ou non par les électrons. Dans ce qui suit, nous allons rappeler la structure électronique de l'oxygène et de zinc (figure I.3):

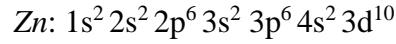
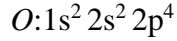


Figure I.3 Structure électronique de l'oxygène et du zinc.

Il faut noter aussi que la connaissance de la structure électronique de bande demeure essentielle pour établir les propriétés électroniques des matériaux. Celle de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques en particulier les techniques ab-initio. Car l'objectif du calcul de la structure de bande du ZnO est de contrôler le type de dopage et de moduler la largeur de la bande interdite, pour obtenir les propriétés requises pour des applications bien visées.

Dans le cas de ZnO la bande de valence est constituée par les états 2p, provenant des atomes d'oxygène, tandis que la bande de conduction est composée par les états 4s, liés aux atomes de zinc.

La figure I.4 représente la structure de la bande de ZnO pur réalisé par Preston *et al.* [Preston 2008]. Pour cela il a fait appel aux calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

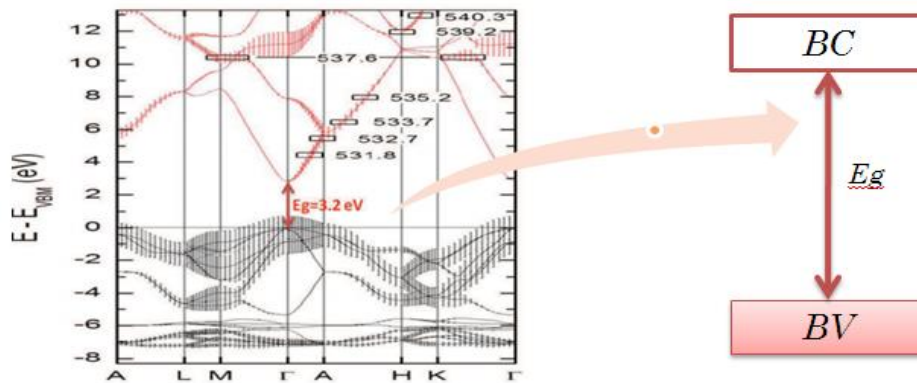


Figure I.4 : Diagramme de la bande de ZnO [Preston 2008].

Le point Γ sur la figure I.4 correspond à un minimum d'énergie de la bande de conduction (BC) et un maximum d'énergie de la bande de valence (BV). Le ZnO est considéré comme un semi-conducteur à gap direct car ces extrema se trouvent sur une même verticale. Sa largeur (différence énergétique entre ces 2 extrema) représente la bande interdite

ou « le gap ». La bande d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est interdite aux électrons, d'où son nom de bande interdite. A la température ambiante, la valeur de ce gap pour le ZnO est de l'ordre de 3.37eV. Cette valeur correspond au minimum d'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Alors pour franchir la barrière du gap, il faut fournir une énergie supérieure ou égale à celle du gap qui mènerait à la création d'un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée exciton, d'une énergie estimée à 60 meV à la température ambiante.

Grâce à sa grande valeur de la bande interdite et de son importante énergie excitonique, le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique.

1.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été mises en évidence grâce à de nombreuses techniques. Parmi elles : l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique.

On peut distinguer deux types de luminescence engendré par l'oxyde de zinc : l'une est dite excitonique produite par la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'énergie supérieure au gap. L'énergie libérée sous forme de photon UV représente l'énergie du gap diminué de l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 60 meV dans ZnO [Teke 2004]. La longueur d'onde mesurée se situe donc aux environs de 380 nm à la température ambiante. L'énergie de liaison de l'exciton est très supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 meV, promettant ainsi une forte luminescence UV. L'autre luminescence est liée à la présence de défauts structuraux, impuretés intrinsèques et extrinsèques (dopants). Ces derniers vont à leur tour former des niveaux d'énergie dans le gap plus ou moins proches des bandes de valence et/ou de conduction [Hapiuk 2006]. La figure I.5 représente schématiquement les positions des défauts dans le gap. On peut constater deux types de défauts, les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont établis à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, les défauts les plus fréquents dans ce cas sont les lacunes ou les

atomes interstitiels de zinc et/ou d'oxygène. Par ailleurs, les défauts dits "peu profonds" sont situés à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes [Tainoff 2009].

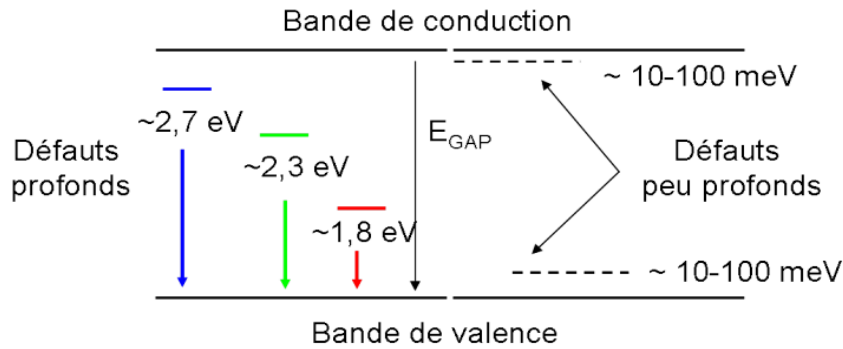


Figure I.5 : Schématisation de l'implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [Tainoff 2009].

Les défauts profonds sont à l'origine de la luminescence du ZnO dans le visible et s'étend du bleu au rouge selon les défauts considérés. Une large plage de longueurs d'onde donnant une lumière blanche peut être obtenue en combinant les bons défauts. L'interaction des excitations avec les défauts peu profonds est responsable de la luminescence excitonique dans le proche UV (luminescence UV) [Tainoff 2009 ; Dumergue 2015]. Cependant, l'origine de la luminescence visible est encore sujette de débat de nos jours [Janotti 2009]. Car, la plupart du temps, il est admis que l'émission de l'oxyde de zinc dans le vert est due à la présence de lacunes d'oxygène [Zhang 2001] ou de zinc [Yang 2003], mais elle peut également être expliquée par la présence d'impuretés [Dingle 1969] ou d'atomes en positions interstitielles [Liu 1992].

S. F. Shayesteh et *al.* ont rapporté que le dopage des nanoparticules de ZnO avec le magnésium (Mg) a conduit à l'apparition d'un rayonnement vert décalé vers le bleu avec l'accroissement de la concentration du dopant (Mg). Cette émission verte est causée par le passage d'électrons du niveau donneur profond à la bande de valence en raison de lacunes d'oxygène [Shayesteh 2013 ; Kang 2004]. En outre, R. Chauhan et *al.* ont rapporté que les nanoparticules de ZnO dopé Ag présentent une absorption vers le rouge. Ils ont aussi constaté une diminution de la valeur du gap lorsque la température augmente de 300 à 800 °C et cela pour les deux types d'échantillon de ZnO pur et dopé Ag [Chauhan 2010].

Toutes ces différentes études ont été réalisées pour objectif d'optimiser et d'améliorer les propriétés optiques de ZnO, voire même les adopter pour que le ZnO soit utilisé dans diverses applications. En effet, pouvoir moduler la largeur de la bande interdite de ZnO, permettrait son utilisation dans les détecteurs UV, les émetteurs et pour fabriquer des dispositifs d'émission de lumière fonctionnant dans une région de longueur d'onde plus large. Par exemple, le dopage de ZnO avec Mn a permis d'élargir sa bande interdite, elle est passée de 3,3 à 3,7 eV [Hammad 2013].

En outre, une des propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) qui fait sa particularité est de laisser passer jusqu'à 80% de la lumière visible, lorsqu'il est de qualité cristalline suffisante, c'est pourquoi il est aujourd'hui utilisé comme oxyde transparent conducteur TCO dit (*transparent conductive oxide*) [Marotel 2011]. Le ZnO présente un indice de réfraction égal à 2.0041 à l'état massif [Raut 2015]. Par ailleurs, sous forme de couche mince, son indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les conditions de son élaboration [Bachari 1999].

1.2.5 Propriétés morphologiques

Les nanomatériaux sont des matériaux possédant des propriétés particulières dues à leurs tailles et à leurs formes. Les nanomatériaux peuvent être définis comme étant des matériaux composés ou constitués de nano-objets qui confèrent à ces matériaux des propriétés améliorées ou spécifiques à des dimensions nanométriques (1-100 nanomètres) [Le Marois 2001].

Nombreuses sont les méthodes d'élaboration des nanoparticules de ZnO. Parmi celles-ci on cite: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Protasova 2011], la pulvérisation cathodique magnétron [Jouane 2011], l'ablation laser [Desarkar 2013], les procédés chimiques par voie humide [Kumbhakar 2008], le broyage mécanique [Chen 2009], la synthèse des micro-ondes [Tuyen 2009], le mode vapeur-liquide-solide (VSL), la décomposition thermique de précurseurs, solution-liquide-solide (SLS), la méthode lithographique à faisceau d'électrons (EBL), le dépôt par laser pulsé (PLD) [Saedy 2012], la décomposition thermique [Music 2010], la synthèse sonochimique, la synthèse par pulvérisation pyrolyse [Sahua 2014]. Certaines de ces technologies de fabrication conduisent à l'obtention de matériaux de haute qualité cristalline et de manière très contrôlée, néanmoins, elles nécessitent des

investissements et des coûts d'entretien lourds pour les équipements. Cependant, d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment à savoir: l'électrodéposition, la précipitation / la co-précipitation [Chen 2008], le sol-gel [Zak 2011] et la synthèse hydrothermale [Gao 2009]. Cette dernière fait l'objet de notre travail.

Les méthodes d'élaboration citées précédemment permettent l'obtention de nanostructures de ZnO de formes très variées. Quelques exemples de celles-ci sont présentés sur les figure I.6 et figure I.7. On remarque la présence d'une grande variété de morphologies et de structures. Pour cette dernière, les nanostructures d'oxyde de zinc peuvent se produire dans une structure à zéro (0D), à une (1D), à deux dimensions (2D), ou à trois dimensions (3D) [Kołodziejczak-Radzimska 2014]. Cependant, les structures unidimensionnelles constituent le plus grand nombre de nanostructures. Elles comprennent les nanotiges, les nanotubes [Shi 2013], les nano-aiguilles [Wahab 2007], les nano-ressorts, les nano-anneaux [Wang 2004b], les nano-hélices [Gao 2006], les nano-rubans, les nanotubes ceintures [Huang 2006], les nano-fils [Baruah 2008] et les nano-peignes [Yang 2002]. En outre, l'oxyde de zinc peut être obtenu dans des structures en 2D, tels que les nano-feuillets, les nano-feuilles et les nanobilles [Chiu 2010]. D'autre part, des exemples de nanostructures de ZnO en 3D à savoir les nano-fleurs, les nano-pissenlits, les nano-flocons de neige, les nano-conifères d'oursin [Polshettiwar 2009 ; Xie 2005] ...etc. Cette versatilité aboutit à des propriétés différentes qui peuvent répondre aux besoins spécifiques de chaque application.

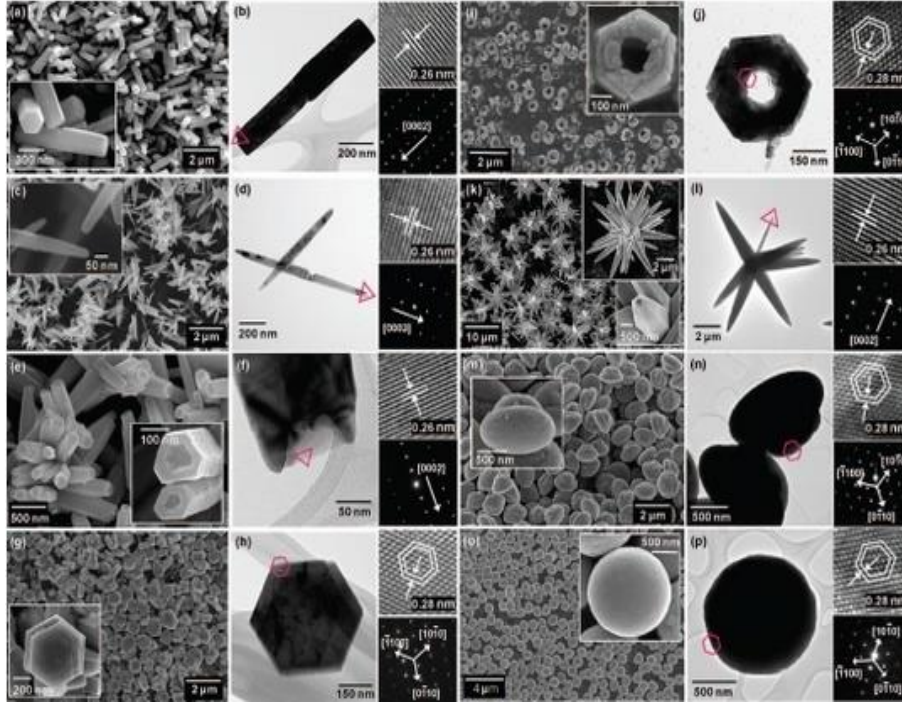


Figure I.6 : Exemples de nanostructures de ZnO: Nano-tiges (a et b), nano-aiguilles (c et d), nano-bougies (e et f), nano-disques (g et h), nano-écrous (i et j), micro-étoiles (k et l), micro-ovnis (m et n) et des microbilles (o et h) [Cho 2008].

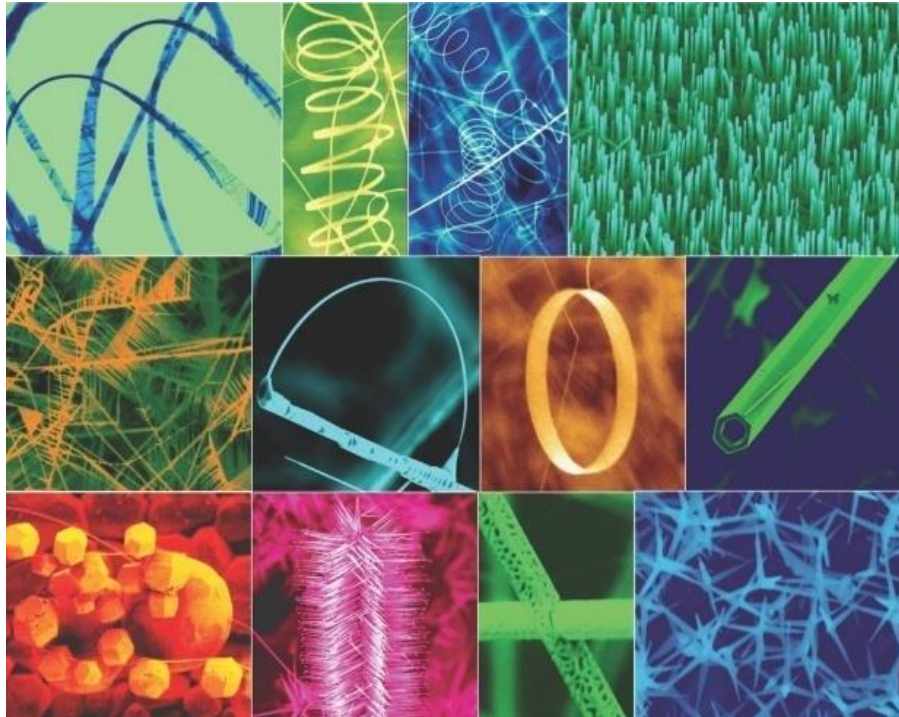


Figure I.7 : Ensemble de nanostructures de ZnO synthétisés dans des conditions contrôlées par évaporation thermique des poudres solides [Wang 2004a].

1.2.6 Dopage

Par opposition aux matériaux conducteurs, les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés par la présence d'une bande interdite dite «le gap ». Cette dernière constitue l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour qu'un semi-conducteur soit alors conducteur, il suffit de lui fournir l'énergie nécessaire pour franchir le gap (permettre aux électrons présents dans la bande de valence de se déplacer vers les électrons de la bande de conduction). Cette énergie est appelée énergie d'activation, elle peut être soit thermique ou photonique [Serier 2009].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur intrinsèque, c'est à dire qu'il ne contient pas d'impuretés (d'atomes étrangers). Autrement dit: c'est un semi-conducteur pur ou non dopé. De plus, le ZnO est connu par sa large bande interdite qui fait de lui presque un isolant.

À l'état naturel, le ZnO présente une conduction de type n [Van de Walle 2000]. Cette dernière est attribuée aux défauts ponctuels intrinsèques liés aux imperfections du réseau cristallin. Ces défauts mettent en jeu uniquement les éléments constitutifs de ce réseau. On peut les classer en trois catégories :

- Lacunes : absence d'un atome dans le réseau : V_{Zn} et V_O ;
- Interstitiels : présence d'un atome hors du réseau : Zn_i et O_i ;
- Antisites : permutation entre deux atomes du réseau : Zn_O et O_{Zn} [Brochen 2012].

Les défauts ponctuels intrinsèques du ZnO peuvent affecter ses différents propriétés, néanmoins, ils s'avèrent insuffisants pour certaines applications optoélectroniques ou électroniques qui nécessitent une conductivité relativement élevée. De ce fait, un mécanisme de dopage (introduction d'ions dopants) dans le ZnO sera nécessaire pour générer de telle conduction électronique. Il existe deux types de conduction : l'une est dite de type n et l'autre de type p. La conduction de type n est assurée par les électrons présents dans la bande de conduction (les électrons sont les porteurs majoritaires), par contre, la conduction du type p est assurée par les trous présents dans la bande de valence (les trous sont les porteurs majoritaires) [Serier 2009].

Nombreuses sont les études réalisées sur le dopage de ZnO. Seulement le dopage de type n est le plus répandu. Les éléments du groupe III [Brochen 2012] par exemple : l'aluminium (Al) [Tseng 2013], le bore (B) [Lokhande 2001], l'indium (In) [Agne 2003] et le

gallium (Ga) [Gabas 2013] s'avèrent être utilisés comme dopants de type n, et cela on se substituant au zinc (groupe II). De même, des concentrations d'électrons libres atteignant 10^{21} cm^{-3} ont été obtenues [Morkoc 2009]. Par ailleurs, des éléments du groupe VII comme le chlore (Cl) [Ntep 1999], le fluor (F) [Xu 2005] et le brome (Br) peuvent aussi donner lieu à un dopage de type n pour cela, les dopants se substituent à l'oxygène. D'autres dopants ont été utilisés pour le dopage de type n à savoir les éléments du groupe IV (comme le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn) [Li2015]) et aussi, les métaux des terres rares tels que le scandium (Sc) [Zhou 2005], le yttrium (Y) [Ivanova 2016] et le cérium (Ce) [Ge 2007; Yang 2008]. Le cérium est l'élément choisi comme dopant dans notre travail. Le dopage de type n a été même envisagé en utilisant le co-dopage, par exemple le ZnO co-dopé par Al et Co [El Mir 2007].

Contrairement au dopage de type n, le dopage de type p est moins répandu, malgré l'acharnement des chercheurs sur ce dernier et leurs nombreuses tentatives d'études. Cependant, la faible solubilité [Maksimov 2010] et la grande énergie d'ionisation des dopants potentiels [Lee 2006], ainsi que la formation de précipités avec celui-ci [Nakahara 2001] limitent l'obtention d'une conductivité de type p. Néanmoins, de nombreux candidats ont été envisagés. Parmi eux, les éléments de la colonne I à savoir : le lithium (Li), le sodium (Na) [Liu 2010] et le potassium (K) [Gupta 2011], ainsi que les éléments de la colonne V comme le phosphore (P) [Pan 2008], l'arsenic (As) [Zhang 2008] et l'antimoine (Sb) [Mandalapu 2008] qui ont été utilisés pour le dopage de type p. Seulement, ces derniers ont donné des résultats peu concluants car aucune conductivité de type p n'a été prouvée et la nature des accepteurs induits par ces éléments reste encore à débattre. D'autre part, ces dopants décrivent des niveaux accepteurs profonds et, par conséquent, ils ne sont pas utiles [Janotti 2009].

D'un autre côté, et parmi les éléments de la colonne V, l'azote (N) [Herring 2014] semble être le meilleur candidat et le dopant le plus prometteur pour obtenir un dopage de type p du ZnO, étant donné que son rayon atomique et son électronégativité sont très proches de ceux de l'oxygène. Ces grandeurs vont lui permettre de se substituer plus facilement à l'oxygène comparativement aux autres dopants de la colonne V [Harrison 1999]. Cependant, la faible solubilité de N dans le ZnO introduit des niveaux accepteurs relativement profonds. Par conséquent, une méthode de co-dopage a été proposée [Yamamoto 2002] et des études expérimentales basées sur cette approche ont été réalisées [Nakahara 2001 ; Shtereva 2012].

De ce fait, le contrôle et la maîtrise des dopages n et p sont indispensables pour d'éventuelles applications en optoélectronique.

Après avoir fait par sur le dopage ainsi que ces différents types n et p, dans ce travail, nous essayons de prospecter l'influence du dopant (les ions Ce^{3+}) sur l'oxyde de zinc (ZnO). Mais, avant cela nous devons connaître certaines caractéristiques de ce dopant (les ions Ce^{3+}).

1.2.6.1 Caractéristiques de l'ion Ce^{3+}

Le cérium est un élément chimique, de symbole **Ce** et de numéro atomique 58. Il fait partie de la famille des lanthanides et donc à celle des terres rares. A l'état naturel, le cérium est composé de quatre isotopes : ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce et ^{142}Ce . Le cérium présente deux états d'oxydation (+3 et +4) (à savoir les ions trivalents (Ce^{3+}) et tétravalents (Ce^{4+}) du cérium), mais dans notre étude, on ne s'intéressera qu'aux ions trivalents du cérium (Ce^{3+}).

La configuration électronique de l'ion Ce^{3+} est : $[\text{Xe}] 4f^1$ (Xe: l'atome xénon). Cette dernière montre que les ions Ce^{3+} ne possèdent qu'un seul électron sur la couche 4f, ces ions sont optiquement actifs. Selon la règle de Laporte, les ions Ce^{3+} peuvent donner lieu à des transitions permises entre les configurations $4f^1$ et $5d^1$. La figure ci-dessous (figure I.8) représente les structures électroniques et transition optique des ions Ce^{3+} .

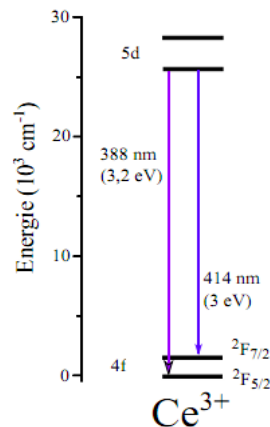


Figure I.8 : Structures électroniques et transition optique des ions Ce^{3+} extraits du diagramme de Dieke [Hild 2017].

Le niveau fondamental l'ion Ce^{3+} est constitué du doublet $4f^1$ formé de deux niveaux $2F_{5/2}$ et $2F_{7/2}$ (voir figure I.8) séparés d'environ 2000 cm^{-1} en raison du couplage spin-orbite. Quand à l'état excité de plus basse énergie est de configuration $5d$, suivant la symétrie du champ cristallin. Les transitions mesurées sont donc attribuées à des recombinaisons radiatives des niveaux $5d$ vers les niveaux $4f$ (la transition $5d-4f$). La différence d'énergie entre les états $5d$ et $4f$ est supérieure à $2,5\text{eV}$. Tout cela donne à l'émission de l'ion Ce^{3+} une structure en doublet caractéristique, en général dans la partie ultraviolette ou violette du spectre de la lumière (une émission dans le bleu/violet qui est entre 350 et 450 nm environ)), et possèdent une section efficace d'absorption bien plus importante (de l'ordre de 10^{-18} cm^2). De plus, elles possèdent un temps de vie court, compris entre la dizaine et la centaine de nanosecondes. Du fait de l'émission des ions Ce^{3+} dans le domaine compris entre 350 - 450 nm , ces derniers trouvent leurs applications dans le domaine de l'éclairage [Sellès 2006 ; Hild 2017].

1.2.7 Propriétés catalytiques

Les matériaux inorganiques tels que les oxydes métalliques (CaO , TiO_2 , CuO , MgO et ZnO) sont très convoités par l'industrie et plus particulièrement avec le développement des catalyseurs nanométriques. Car ces derniers ont la capacité d'améliorer l'activité catalytique en remplaçant les catalyseurs chers par de petites quantités de nano-catalyseurs peu coûteux. Parmi les nano-catalyseurs, les nanoparticules d'oxyde de zinc qui ont suscité un intérêt considérable en raison de leur non toxicité, faible coût et présentant des avantages environnementaux, c'est-à-dire un temps d'exécution minimal, une faible corrosion, une minimisation des déchets, un recyclage du catalyseur, un transport facile et l'élimination du catalyseur [Sachdeva 2013; Sadraei 2016].

En raison de leurs particularités, les nanoparticules de ZnO ont trouvé usage dans des réactions de synthèse organique et la photo-dégradation de nombreux polluants organiques. Plus récemment, le ZnO a été utilisé comme catalyseur efficace pour une pléthore de réactions organiques [Vinay Kumar 2011; Zielinska 2015] telles que l'acylation de Friedel-Crafts, les réarrangements de Beckmann, la synthèse d'urées cycliques à partir de diamines, les réactions de Biginelli, les condensations de Knoevenagel, les additions de Phospha-Michael, la N-formulation des amines, la N-alkylation des imidazoles ...etc. [Zielinska 2015]. D'autre part,

les nanoparticules de ZnO sont utilisées comme capteur chimique de gaz pour H₂, NH₃, CH₄, CO, NO₂, l'éthanol et l'acétone [Leonardi 2017]. Néanmoins, la performance et la capacité catalytique du catalyseur ZnO sont influencées par leurs compositions chimiques et leur méthode de préparation [Chen 2007]. Ces dernières sont essentiellement dues au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

Précédemment, nous avons décrit les principales propriétés de l'oxyde de zinc. Il serait intéressant de connaître ces diverses applications dans notre vie courante.

1.2.8 Les applications de ZnO

Compte tenu de ses diverses propriétés physiques et chimiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreuses industries. Parmi elles : l'industrie du caoutchouc où l'oxyde de zinc est ajouté afin d'améliorer la conductivité thermique du caoutchouc dans la pneumatique (voir figure I.9) [Kołodziejczak-Radzimska 2014], et en raison de ses propriétés antibactériennes, désinfectantes et siccatives [Mirhosseini 2013], il est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique (voir figure I.9) [Lu 2015]. De plus, le ZnO rentre dans la production de plusieurs médicaments comme substances dermatologiques contre les inflammations et les démangeaisons (sous forme de pommades et de crèmes solaires). De nombreuses études ont démontré l'efficacité des nanoparticules d'oxydes de titane et de zinc dans les crèmes solaires composés, puisqu'elles ont la capacité d'absorber les rayons UV, n'irritent pas la peau et sont facilement absorbés par celles-ci [Cross 2007]. Le ZnO est également utilisé dans une variété de produits nutritionnels et compléments alimentaires comme source de zinc [Espitia 2016].

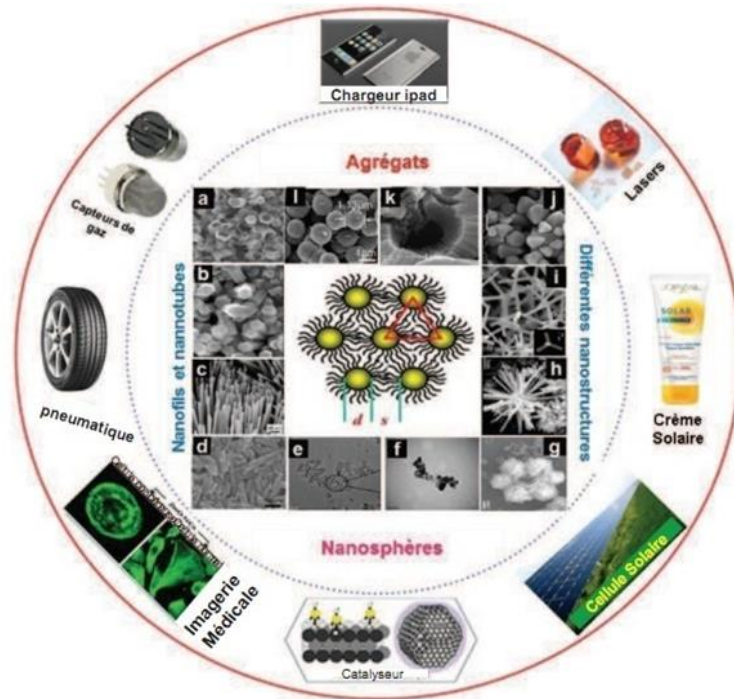


Figure I.9 : Quelques applications de l'oxyde de zinc.

Du fait de sa capacité à absorber les rayonnements UV, le ZnO rentre également dans l'industrie du textile comme composant des revêtements antireflets (anti-UV) [Becheri 2008]. Hormis ses propriétés physicochimiques, le ZnO possède d'excellentes propriétés catalytiques, optiques et électriques. Ces dernières lui confèrent un potentiel d'applications remarquables en optoélectronique y compris les photo-détecteurs, les diodes électroluminescentes (DEL), les dispositifs laser et les cellules photovoltaïques [Zhang 2012]. Enfin, le ZnO possède d'autres atouts tels que sa non toxicité et son faible coût de fabrication.

Dans ce qui suit, nous présentons les deux approches utilisées pour l'élaboration des poudres ZnO. On donnera quelques exemples de méthodes relatives à ces approches. Mais dans le cadre de notre travail, on s'intéressera particulièrement à la méthode hydrothermale.

1.3 Méthodes d'élaboration du ZnO

L'intérêt technologique grandissant porté sur les nanomatériaux et particulièrement les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) a poussé les laboratoires de recherche à multiplier leurs activités dans la recherche de nouvelles méthodes d'élaboration ou à améliorer celles qui existent déjà. Pour la synthèse de nanomatériaux, deux approches ont été mises en évidence à savoir : l'approche dite Top-Down (descendante) (voir figure I.10). Elle regroupe les méthodes physiques dont le principe consiste à fragmenter un matériau massif pour obtenir des objets de taille nanométrique. Les méthodes telles que : l'ablation laser [Thareja 2007; Guill 2015], le sputtering [Rashid2014] ou le dépôt physique en phase vapeur (DPV) [Jimenez-Cadena 2010] sont des exemples de cette approche. A l'inverse, l'approche dite Bottom-Up (ascendante) (voir aussi la figure I.10) dont le principe consiste à agencer les nano-objets et les nanomatériaux à partir d'un assemblage d'atomes ou de molécules. Cette dernière approche privilégie les méthodes chimiques, telles que : la synthèse par voie sol-gel [Vanaja 2016], la synthèse solvothermale [Singh 2012 ; Zhang 2013], la synthèse par précipitation [Kumar 2016] et la synthèse hydrothermale [Hu 2016]. La méthode hydrothermale utilisée dans notre travail sera détaillée dans le chapitre II.

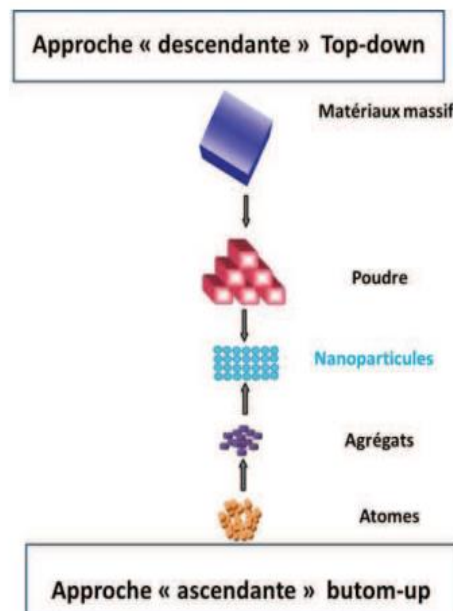


Figure I.10 : Approche utilisée pour l'élaboration des nanoparticules.

Par ailleurs, les méthodes physiques utilisent des appareillages lourds et sophistiqués conduisant à un rendement important du produit final mais de qualité inférieure (distribution

de la taille des particules, pureté...etc.), comparativement aux méthodes chimiques qui sont généralement synthétisées au laboratoire avec un matériel simple et dont le produit final est de meilleure qualité (contrôle de morphologie, de distribution de la taille des particules et de pureté), mais en petites quantités. La particularité des méthodes chimiques réalisées au laboratoire est l'intervention de façon directe et au moment voulu sur les nanoparticules lors de leurs élaborations.

1.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur l'oxyde de zinc, commençant par sa structure, suivie de ses diverses propriétés et multitudes applications et terminant par ses nombreuses méthodes de synthèse. L'oxyde de zinc (ZnO), dont les propriétés sont exceptionnelles, est l'un des matériaux les plus convoités dans le monde de la recherche. Par ailleurs, les nanoparticules de ZnO sont d'autant plus intéressantes car elles ont la particularité de modifier leurs propriétés électroniques, optiques et électriques en fonction de leurs tailles et de leurs morphologies. Néanmoins, ces dernières dépendent du mode et des conditions d'élaboration ainsi que l'absence ou la présence de dopant. Le chapitre suivant détaillera notre procédé d'élaboration des nanoparticules de ZnO (qui est la voie hydrothermale avec variation de certains paramètres). Ensuite, nous allons montrer l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés de ZnO.

Chapitre II: Synthèse des nanostructures de ZnO et leurs techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Actuellement, l'enjeu scientifique se situe au niveau des méthodes d'élaboration qui privilégient la miniaturisation des matériaux, et celles aussi qui permettraient de moduler la taille et la morphologie des particules. Les oxydes métalliques, et particulièrement l'oxyde de zinc (ZnO), sont les matériaux par excellence pour leurs diverses applications. Pour des fins industrielles, l'engouement grandissant des chercheurs a permis le développement de multitude méthodes d'élaboration. On distingue parmi elles, les méthodes chimiques, dont les plus utilisées sont : la méthode sol-gel [Djouadi 2014 ; Khan 2016], la synthèse solvothermale, la méthode par précipitation [Khoshhesab 2011] et la synthèse hydrothermale [Zhai 2008; Djouadi 2010; Senthilkumar 2018]. Ces synthèses par voie chimique sont connues par leur simplicité, leur facilité à mettre en œuvre et aussi leur coût acceptable. Dans le cadre de cette de thèse notre choix a été porté par la synthèse par voie hydrothermale, l'une des méthodes d'élaboration les plus convoités et les plus intéressantes.

Dans ce chapitre, nous détaillons le protocole expérimental d'élaboration des nanostructures de ZnO pur et dopé cérium (Ce), suivant les principales étapes de synthèse et avec des conditions opératoires bien précises. Puis, nous donnons un rappel bibliographique décrivant les différentes techniques d'analyse nécessaire à la détermination des propriétés des produits élaborés. Nous commençons par les techniques de caractérisations structurales et morphologique (à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB)), et nous terminons par les techniques de caractérisation vibrationnelle (à savoir la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie micro-Raman).

Avant de décrire le procédé hydrothermal ainsi que les étapes de synthèse de nos échantillons, nous expliquons les raisons du choix de ce procédé

II.2 Le choix du procédé d'élaboration

La méthode hydrothermale a été choisie pour la simplicité de ces étapes d'élaboration, économique car elle renvoie à un traitement sous basses pressions et basses températures. Elle permet de faire varier un grand nombre de paramètres pour contrôler la taille et la forme des particules. De plus, le procédé hydrothermal ne nécessite ni l'utilisation de solvants organiques ni traitement supplémentaire du produit.

II.3 Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse par voie hydrothermale fait partie des techniques de synthèse chimique en solution. Le principe de cette méthode d'élaboration repose sur la formation d'une phase solide à partir d'un mélange de deux solutions liquides. Autrement dit, il s'agirait d'une réaction de précipitation à température ambiante ou modérée ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette voie de synthèse consiste à précipiter un sel métallique (comme l'acétate, le nitrate, le sulfate ou le chlorure de zinc de formulation respective $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ou ZnCl_2) en milieu basique (NaOH , KOH , LiOH , NH_4OH ...). Après dissolution du sel en milieu aqueux, l'incorporation de la base va précipiter les ions Zn^{2+} pour former de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [Valour 2017].

II.3.1 Le protocole expérimental d'élaboration

Des nanoparticules de l'oxyde de zinc (ZnO) pur ont été synthétisées par voie hydrothermale à basse température. Un mélange de deux solutions aqueuses a été préparé : les masses correspondantes aux concentrations des précurseurs de synthèse ont été pesées et dissoutes dans des volumes d'eau distillée pour aboutir aux molarités de 3M pour les soutes et 0.2M pour les sels. Les différentes étapes suivies pour l'élaboration des nanostructures de ZnO pur et dopé Ce à partir de chlorure de zinc et de NaOH sont illustrées sur la figure II.1. Les solutions obtenues ont été mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante jusqu'à l'apparition d'une solution blanchâtre. La solution obtenue précédemment est mise à l'intérieur d'un bain marie muni d'un thermostat, afin de maintenir le mélange pendant une heure (1h) à une température de synthèse égale à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le produit final est formé

c'est un précipité blanc. Ce dernier a été filtré, ensuite lavé avec de l'eau distillée à maintes reprises afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. Les poudres d'oxyde de zinc (ZnO) obtenue ont été séchées à la température ambiante, puis elles ont subi un traitement thermique à 600 °C pendant 2 heures. Le schéma ci-dessous illustre les étapes d'élaboration des nanoparticules de ZnO pur et dopé Ce.

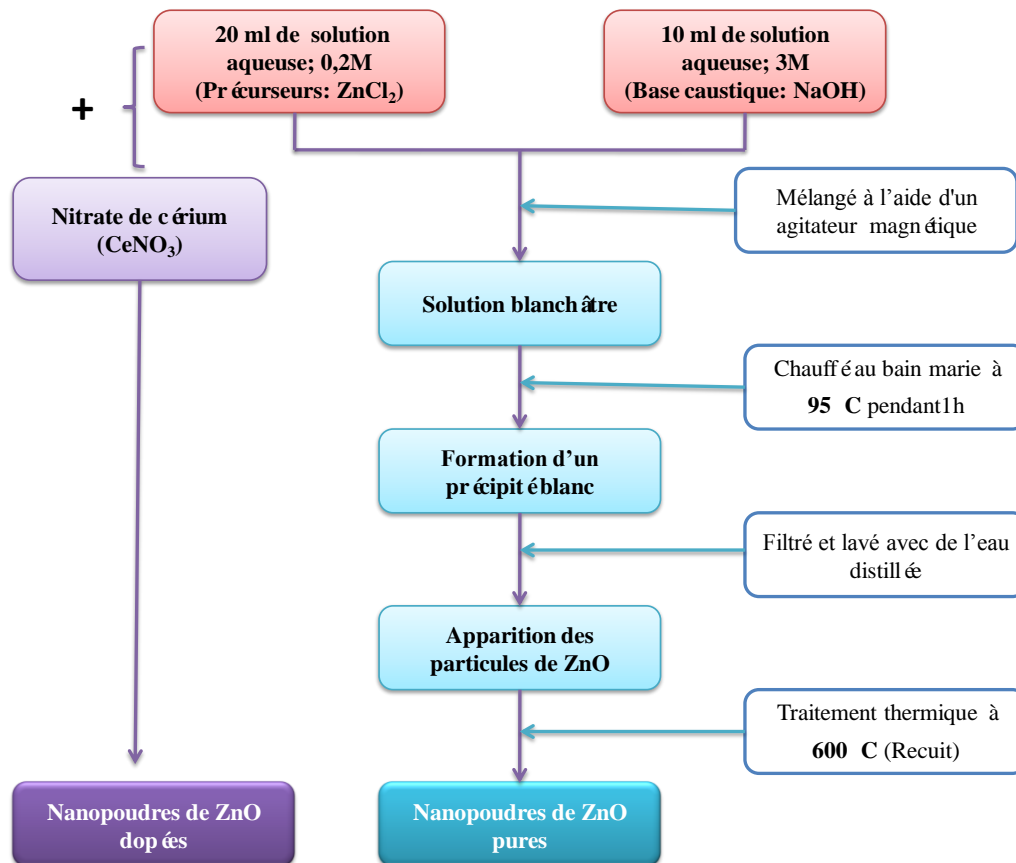


Figure II.1 : Synthèse hydrothermale des nano-poudres de ZnO : Cas du ZnCl_2 et NaOH.

Dans un procédé identique, la poudre de ZnO a été élaborée en utilisant le KOH à la place de NaOH avec la même molarité (3M). Par contre, afin d'obtenir des poudres ZnO dopées au Ce ($\text{ZnO}:\text{Ce}$), le même principe d'emploi précédemment a été utilisé. Seulement, une quantité de nitrate de cérium [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich] correspondant au rapport atomique $[\text{Ce}] / [\text{Zn}] = 0,01$ (1%) a été rajouté à la solution de précurseur. Toutes les poudres ont été préparées de manière identique et dans les mêmes conditions.

Comme toute méthode d'élaboration, la synthèse par voie hydrothermale possède des avantages et des inconvénients. L'un des avantages du procédé de la synthèse par voie

hydrothermale, est de permettre l'obtention de nanostructures de taille et de dimension à différentes échelles (micro- ou nano) de ZnO et possédant différentes morphologies telles que des tiges, des bâtonnets et des sphères ou des structures plus complexes telles que des fleurs, des étoiles et des feuilles et cela en fonction des précurseurs, autrement dit, en fonction de la composition du mélange de départ et de la température du procédé. Le produit synthétisé possède un haut degré de cristallinité et de grande pureté [Mongia 2014]. D'autre part, ce procédé est très respectueux de l'environnement. Quant à l'inconvénient majeur de cette méthode, c'est la non reproductibilité à l'échelle industrielle (c.à.d. ce qui peut être réalisable en laboratoire, ne peut pas toujours être appliqué à l'échelle industrielle) vu le nombre de paramètres à contrôler. Sachant aussi, qu'à l'échelle industrielle, il est important que le procédé soit économiquement efficace avec un bon rendement et simple à mettre en œuvre.

Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes techniques de caractérisations des poudres de ZnO utilisées en physiques.

II.4 Techniques de caractérisation des poudres de ZnO

Après élaboration des différents échantillons, une panoplie d'analyses a été utilisée afin de permettre leurs caractérisations et de visualiser l'influence des différents paramètres opératoires. La diffraction des rayons X (DRX) permettra une caractérisation structurale de nos poudres (la détermination de la structure cristalline des poudres de ZnO). La microscopie électronique à balayage donnera un aperçu sur la morphologie de nos cristallites ainsi que leurs compositions chimiques. Quant à la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie μ -Raman donneront les propriétés vibrationnelles de nos poudres.

II.4.1 Caractérisations structurale et morphologique

II.4.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux. Elle est l'une des techniques d'analyse les plus prisées par les scientifiques, considérée comme un outil de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie et très puissante pour l'investigation des solides. Facile à mettre en œuvre et non destructive, la diffraction des rayons X permet l'étude des solides cristallins et non cristallins. Grace à cette technique, de

nombreuses informations peuvent être obtenues : structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et composition des échantillons (qualitatives et quantitatives). La diffraction des rayons X s'applique dans les cas des matériaux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné

Le principe de la diffraction consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer les intensités des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace (figure II.2). On enregistre les intensités détectées en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (II.1)$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques (hkl) consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde du rayonnement X et n l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle θ_{hkl} .

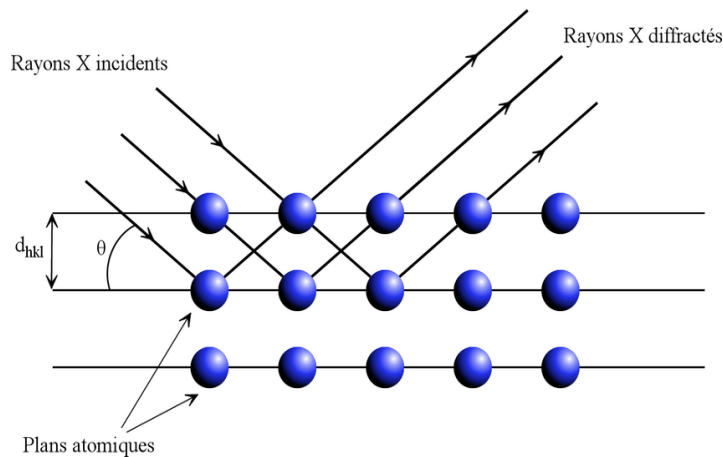


Figure II.2 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type Pan-Analytical (X'pert pro) opérant à 40 kV et un courant de 30 mA et utilisant une radiation de longueur d'onde 1.5418Å (Cu K α).

II.4.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive. Elle permet la détermination de la morphologie et la composition chimique de l'échantillon à analyser. Pour la réalisation de cette thèse, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage Quanta 2000 muni d'un spectroscope à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX).

Avant d'expliquer le principe du microscope électronique à balayage, il est nécessaire de savoir que l'interaction entre les électrons primaires du faisceau incident et l'échantillon engendre plusieurs types d'émissions (les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger et les photons X...) [Vu Thien 2004]. La figure II.3 illustre une représentation de l'interaction rayonnement-matière et donne un aperçu sur les interactions entre les faisceaux d'électrons incidents et l'échantillon.

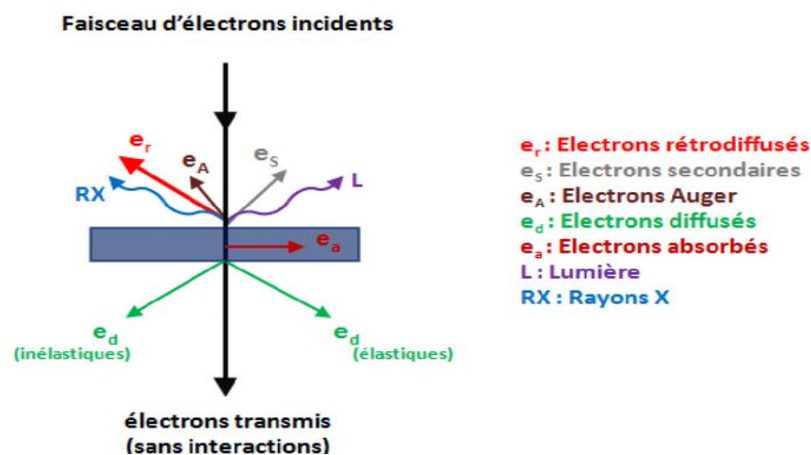


Figure II.3 : Représentation de l'interaction rayonnement-matière [Mermillod-Blondin 2003].

Le principe d'un microscope électronique à balayage est de balayer la surface de l'échantillon à analyser avec un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons et focaliser par des lentilles électromagnétiques. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation des électrons secondaires de plus faible énergie (voir figure II.3). Ces derniers sont alors amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de la surface de l'échantillon à analyser. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la morphologie de l'échantillon et de fournir une image en relief. C'est l'analyse du nombre et la nature des particules réémis par différents détecteurs qui permettra de reconstituer l'image de la surface, déterminer la composition et la texture de la surface observée [Mortier 2011]. La figure II.4 permet de visualiser les différents compartiments d'un microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que son principe.

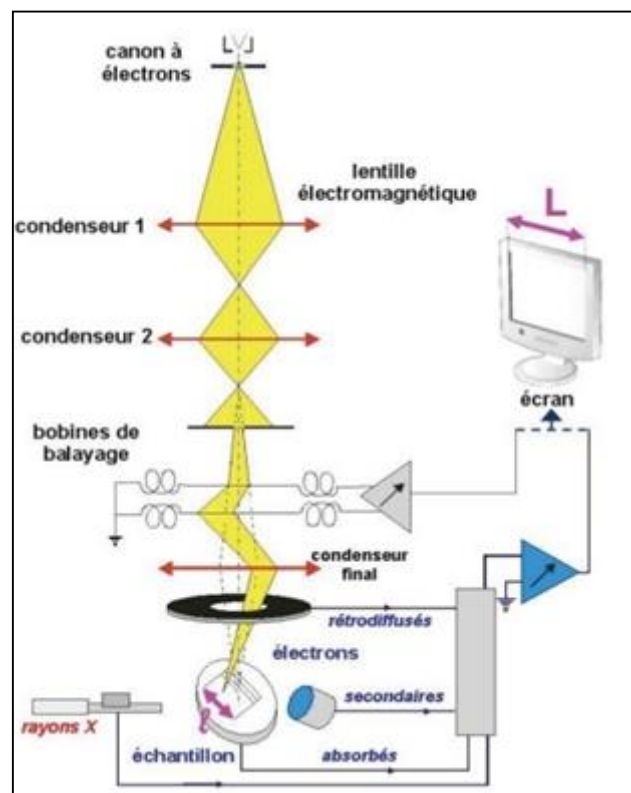


Figure II.4 : Représentation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et son principe de fonctionnement.

II.4.2 Caractérisations vibrationnelles

Parmi les méthodes analytiques instrumentales, les techniques de spectroscopie vibrationnelle. Devenues aujourd'hui des outils indispensables dans le milieu de la recherche, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie micro-Raman fournissent des informations sur la structure, la composition moléculaire, et les interactions au sein d'un échantillon. C'est deux techniques sont en plus très complémentaires. Elles permettent de déterminer la composition chimique d'une substance solide, liquide ou gaz par l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les liaisons moléculaires qui la composent. Elles fournissent des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon étudié.

L'étude vibrationnelle a été précédée par certain rappel sur la spectroscopie et la spectroscopie IR, suivi du principe de fonctionnement par la spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

II.4.2.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Ces phénomènes dépendent à la fois des caractéristiques du rayonnement et des propriétés physico-chimiques des composants de l'échantillon. Dans le cas d'une spectroscopie infrarouge IR, ce sont les niveaux vibrationnels des liaisons chimiques qui sont sollicités. Et pour l'étude des vibrations moléculaires, la gamme des longueurs d'onde (domaine IR) utilisé est comprise entre 2,5 μm à 25 μm , soit en nombre d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La spectroscopie infrarouge est une technique de pointe pour l'analyse des matériaux car le spectre infrarouge représente l'empreinte digitale de l'échantillon à analyser. Ces pics d'absorption correspondent aux fréquences de vibrations entre les liaisons des atomes constituant le matériau. Chaque matériau possède une combinaison unique d'atomes, cela signifie, qu'il n'existe pas deux composés qui produisent exactement le même spectre infrarouge. Le succès de cette technique repose sur la rapidité de caractérisation et la sensibilité des molécules existantes. Par conséquent, la spectroscopie infrarouge peut aboutir à une analyse qualitative et quantitative de chaque type de matériau.

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (abrégée spectroscopie FTIR).

Le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier est représenté sur la figure II.5. On distingue une source de rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson élément clé de cette technique et qui est constitué d'une lame séparatrice et deux miroirs, l'un mobile et l'autre fixe. Le rayonnement infrarouge émis par la source est dirigé vers la lame séparatrice semi-transparente de l'interféromètre qui le divise en deux faisceaux identiques : l'un réfléchi vers le miroir fixe et l'autre transmis vers le miroir mobile. Les deux faisceaux vont alors être réfléchis par les miroirs et, en repassant par la séparatrice, ils vont converger vers le détecteur en passant par l'échantillon. Le signal brut obtenu sur le détecteur est un interférogramme qui correspond à une signature de l'intensité en fonction de la différence de trajet optique (dite aussi différence de marche) entre chaque faisceau [Mathurin 2019]. La forme et l'amplitude de l'interférogramme va changer en fonction des molécules présentes dans l'échantillon. L'interférogramme atteint le détecteur et est converti en signal électrique. Enfin, un traitement mathématique est réalisé par une transformée de Fourier pour obtenir un spectre en transmittance ou en absorbance en fonction du nombre d'onde [Pham 2014].

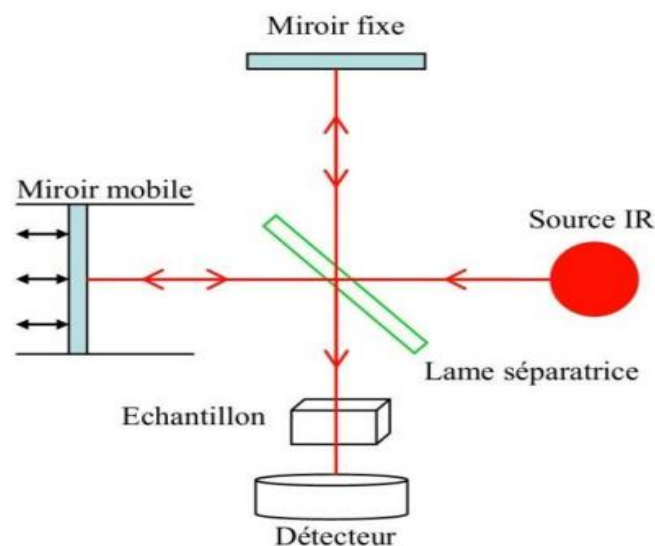


Figure II.5 : Principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [PHAM 2014].

Pour la détermination de la nature des liaisons chimiques présentes dans nos échantillons à savoir: les poudres du ZnO pur et dopé Ce élaborés, nous avons effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type IRAffinity-1 SHIMADZU, piloté par un micro-ordinateur et dont gamme spectrale est entre 4000 à 400 cm^{-1} .

II.4.2.2 Spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une technique optique d'analyse physico-chimique non destructive et non invasive de milieux très divers. Elle permet d'identifier la composition chimique des substances et de les quantifier. L'effet Raman, a été découvert en 1928 par le physicien Sir C.V Raman [Raman 1928]. Ses travaux de recherche lui ont valu le prix Nobel de physique en 1930. L'effet Raman est basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, il est couramment utilisé pour étudier autant les substances organiques qu'inorganiques jusqu'au niveau moléculaire. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques et cela à partir d'un processus de diffusion de la lumière de ces transitions vibrationnelles.

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique tel qu'un laser (de fréquence ν_0) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie et analysée par un spectromètre. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée : une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Une autre partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence: c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) [Jones 2019] (elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents). La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman [Maslova 2014]. La figure II.6 illustre les diffusions élastiques et inélastiques.

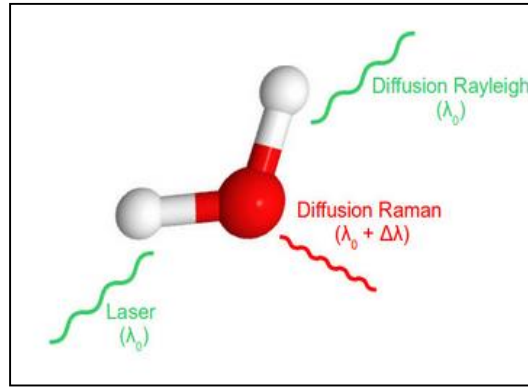


Figure II.6 : Diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière par une molécule soumise à une excitation laser.

La figure II.7 représente un diagramme d'énergie montrant l'origine des raies stokes et anti-stokes du spectre Raman.

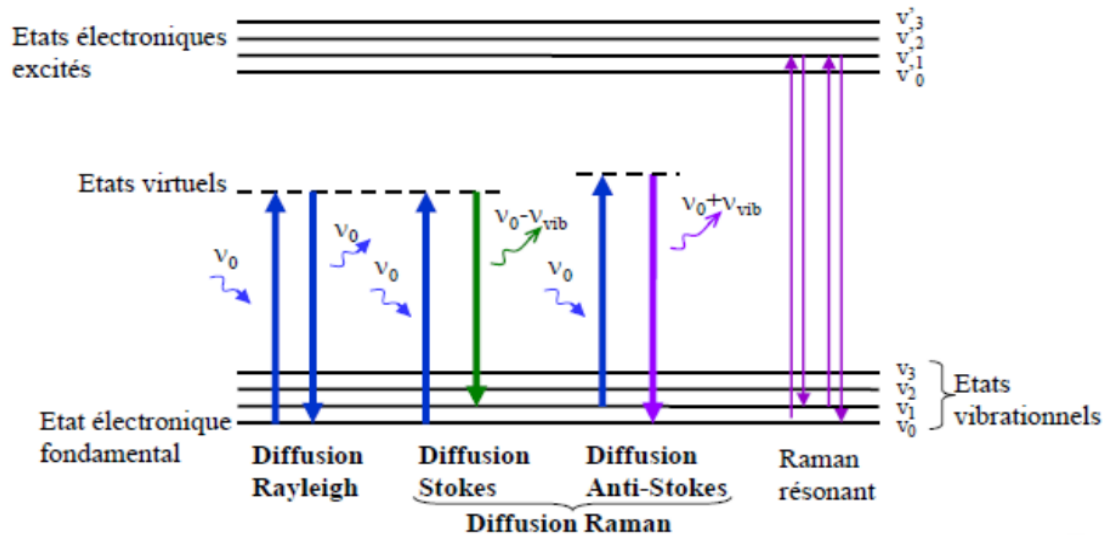


Figure II.7 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman, ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

La figure ci-dessus illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman : si la fréquence ($\nu_0 - \nu_{vib}$) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon), on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu_{vib}$), il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), on parle alors de raie anti-Stokes.

Dans le cadre de cette étude, des mesures μ -Raman ont été effectuées pour déterminer la composition structurale des poudres du ZnO pur et dopé Ce. Pour cela nous avons utilisé un spectromètre de marque Horiba Jobin Yvon HR 800UV μ -Raman doté d'une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Ce spectromètre a permis l'obtention de différents spectres qui seront détaillés dans les chapitres III, IV, V et VI.

II.5 Conclusion

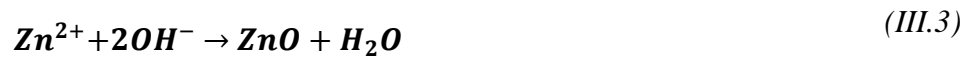
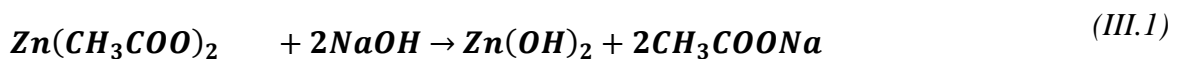
Ce chapitre a permis la compréhension du procédé de synthèse par voie hydrothermale, ainsi que le protocole expérimental qui régit l'élaboration de nos échantillons. Ensuite, on s'est penché pour élucider le principe des techniques d'analyses nécessaires à notre étude à savoir : la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie FTIR et la spectroscopie μ -Raman.

Chapitre III : Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec l'acétate de Zinc

III.1 Introduction

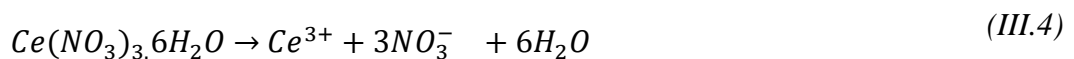
L'essentiel de la partie bibliographique a été entrevu à travers les deux chapitres I et II. Ces derniers ont permis d'identifier et de sélectionner, d'une part les matériaux dont le potentiel est destiné à divers applications, et d'autre part, les procédés associés à leur élaboration. Parmi les nanomatériaux répertoriés, les nano-poudres à base de ZnO. Celles-ci feront essentiellement l'objet de notre étude. Et plus précisément, dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des nanoparticules de ZnO synthétisées avec le procédé hydrothermal. Dans ce travail, les bases caustiques (NaOH et KOH) employées comme source des ions OH⁻, l'acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂) est utilisé comme précurseur (source des ions Zn²⁺) et les nitrates de cérium comme source de l'élément dopant (cérium (Ce)).

Les réactions chimiques possibles lors de la synthèse de ZnO par le procédé hydrothermal en utilisant NaOH comme base caustique sont décrites comme suit [Kołodziejczak-Radzimska 2014, Panda 2013]:



Pour le ZnO dopé cérium

Cas de dopage:



L'ensemble des échantillons élaborés (les poudres de ZnO pur et dopé Ce) ont été caractérisées par différentes techniques physiques à savoir la diffraction des rayons X (DRX),

la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie l'infrarouge (FTIR) et la spectroscopie Raman.

III.2 Caractérisations structurale, morphologique et composition chimique

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de ZnO pur et dopé cérium (ZnO:Ce) élaborées avec l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) par le procédé hydrothermal en utilisant deux bases caustiques (NaOH) et (KOH) sont illustrés sur la figure III.1. Tous les pics de diffraction observés [(100), (002), (101), (102), (103), (200), (112) et (201)] sont ceux du ZnO de structure hexagonale de type wurtzite correspondant aux données standard de la fiche JCPDS N° 79-2205 du ZnO ($a = 3.250 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$). Les caractéristiques de ces pics de diffraction montrent que les échantillons du ZnO pur et dopé présentent une cristallinité et une taille nanométrique des particules élaborées. Aucun pic de diffraction propre au cérium Ce ou à l'un des composés à base de cérium comme CeO_2 ou Ce_2O_3 n'a été détecté sur les différents diffractogrammes de ZnO. Cela confirme que les ions Ce^{3+} sont bien introduits dans le réseau du ZnO et sont uniformément substitués dans les sites Zn^{2+} ou bien la quantité du cérium utilisée est tellement faible qu'elle ne peut être détectée par l'instrument utilisé [Bechambi 2015].

La figure III.2 représente les 3 plus importants pics de diffraction des rayons X à savoir (100), (002) et (101) pour les différentes poudres élaborées de ZnO. A travers ces pics, nous allons visualiser et déterminer l'effet des hydroxydes alcalins utilisés à savoir le NaOH et le KOH ainsi que l'impact du dopant Ce sur la structure de ZnO. Comme on peut le voir sur la figure III.2, les pics correspondant aux poudres pures de ZnO (NaOH) sont les plus intenses pour l'ensemble des pics de diffraction. Mais, avec l'introduction des atomes de cérium dans le ZnO, l'intensité des pics a été réduite, de plus, la position des pics de diffraction du ZnO:Ce (NaOH) a été légèrement décalée vers la région des petits angles de diffraction. Par ailleurs, nous constatons que l'intensité des pics de diffraction correspondant aux poudres ZnO (KOH) et ZnO:Ce (KOH) est pratiquement la même. Cependant, la position des pics de diffraction des poudres de ZnO dopé est légèrement décalée vers les petits angles à cause de la différence dans les rayons ioniques de cérium et de zinc (l'ion $\text{Ce}^{3+}(1.034 \text{ \AA})$ et l'ion $\text{Zn}^{2+}(0.74 \text{ \AA})$) conduisant ainsi à une différence dans les paramètres de maille du réseau

de ZnO. Ces pics indiquent que les ions Ce^{3+} ont été incorporés avec succès dans le réseau de ZnO et se sont substitués aux sites des ions Zn^{2+} . Le décalage dans la position des pics confirme la substitution du cérium dans le réseau ZnO. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [Chang 2014 ; Ahmad 2015]. La diminution de l'intensité des pics et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) observée, indiquent une légère diminution de la cristallinité des poudres de ZnO.

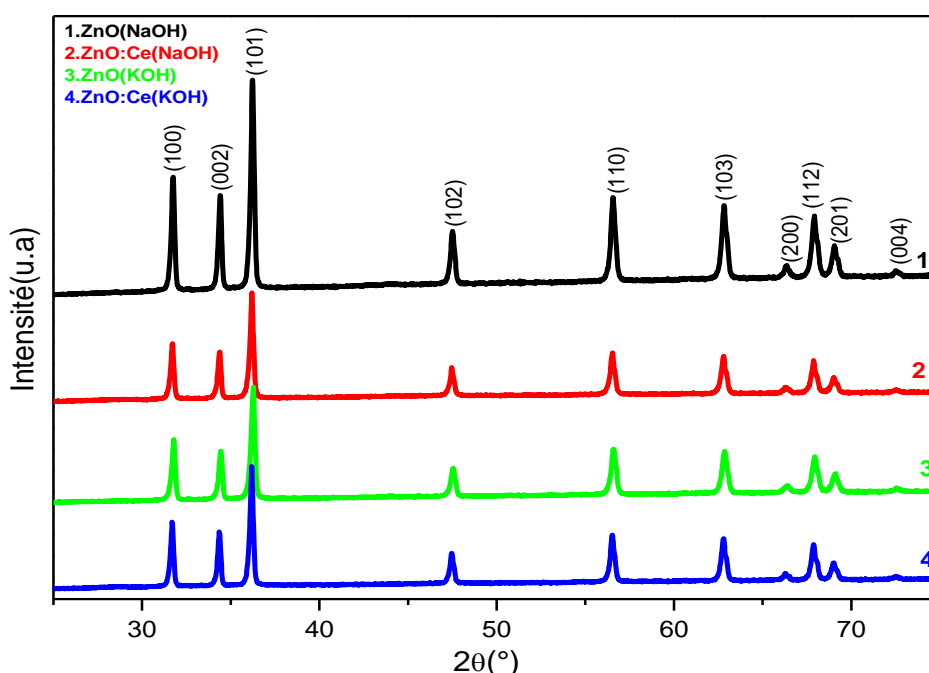


Figure III.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres de ZnO pur et dopé synthétisées avec NaOH et KOH.

En outre, l'intensité élevée des pics, observée dans le spectre du ZnO pur (NaOH) comparé à celle du ZnO pur (KOH), est due au pH et à la forte solubilité de KOH dans l'eau comparée à celle de NaOH. Daneshvar et *al.* [Daneshvar 2007] ont rapporté que la dissolution de ZnO se produit en présence d'une concentration élevée en ions OH^- (pH élevé). D'autre part, Vernardou et *al.* [Vernardou 2007] ont rapporté que la qualité cristalline des poudres de ZnO dépendait de la valeur du pH de la solution. L'élévation du pH peut

engendrer une augmentation de la vitesse de réaction, ce qui signifie une augmentation de la vitesse de précipitation des solutions. Ce qui a été observé dans notre cas, les poudres ZnO élaborées avec NaOH dans le pH(NaOH) est égal à 12,98 sont de meilleure qualité cristalline que celles synthétisées avec KOH (voir figure III.2) dans le pH(KOH) est égal 13,35. Le bon choix de la solution alcaline est l'un des facteurs clé pour la synthèse de poudres de ZnO de bonne qualité cristalline.

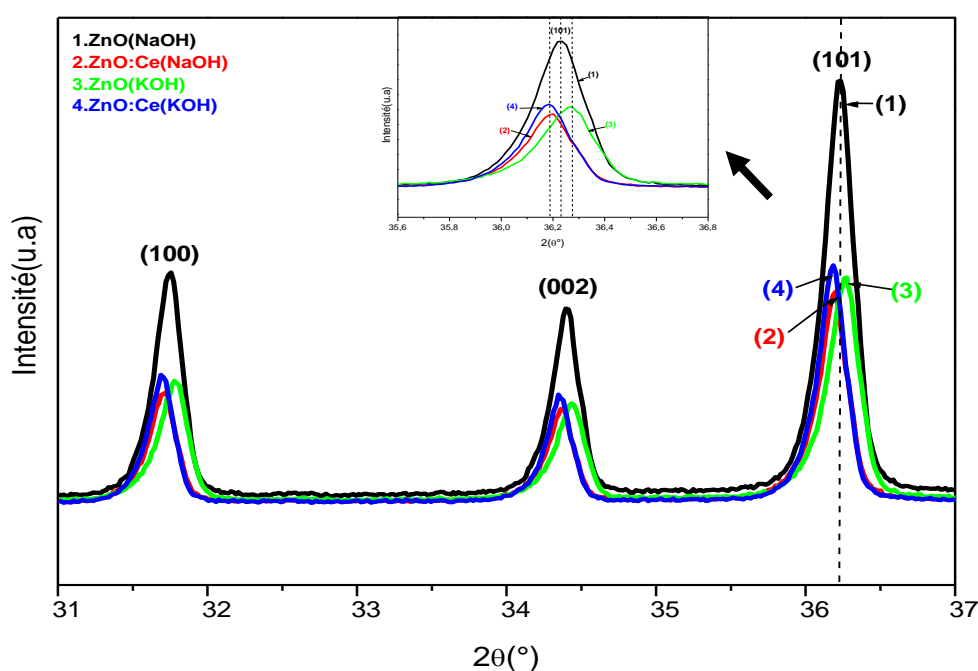


Figure III.2 : Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des nano-poudres du ZnO pur et dopé, synthétisées avec NaOH et KOH(En insertion le grossissement du pic (101)).

Pour une meilleure compréhension de l'effet des différents précurseurs alcalins et du dopage sur les propriétés structurales des cristallites de ZnO, l'essentiel des paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau III.1 et calculer à partir des formules suivantes:

✓ Le volume de la maille de ZnO :

$$V = 0.866 a^2 c \quad (III.5)$$

Où a et c représentent les paramètres de la maille du ZnO calculés à partir des positions des pics (1 0 0) et (0 0 2), respectivement en utilisant les formules [Barret 1980] suivantes :

$$(a = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta) \text{ et } (c = \lambda / \cos \theta) \quad (III.6)$$

✓ La longueur de la liaison Zn-O (l) calculée à partir de la formule ci-dessus [Barret 1980] :

$$l = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2 c^2} \quad (III.7)$$

Où le paramètre u est une grandeur qui dépend de la structure cristalline. Pour la structure de type hexagonale wurtzite, le paramètre u est donné par la formule suivante [Barret 1980] :

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (III.8)$$

On peut observer que le dopage au cérium augmente légèrement les paramètres de maille de ZnO, indiquant que les ions Ce^{3+} ont uniformément remplacés les ions Zn^{2+} dans les sites de Zn^{2+} ou dans les sites interstitiels du réseau de ZnO. En effet, les rayons ioniques des ions Ce^{3+} (1,034 Å) sont supérieurs à ceux de Zn^{2+} (0,74 Å), ce qui a provoqué un écartement des paramètres de maille " a " et " c " dans le réseau de ZnO [Yousfi 2011]. Par exemple, les paramètres de la maille ZnO (NaOH) non dopé sont $a=b=3,251\text{Å}$, $c=5,208\text{Å}$, mais avec le dopage Ce, on a constaté une augmentation de ces derniers pour devenir $a=b=3,255\text{Å}$ et $c=5,214\text{Å}$ (voir le tableau ci-dessous) et un décalage de position du pic le plus intense et correspondant au plan (101) passant de $36,23^\circ$ à $36,19^\circ$.

Tableau III.1 : Récapitulatif des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).

Echantillon	a (nm)	c (nm)	c/a	V (Å ³)	l (nm)
ZnO (NaOH)	0.3251	0.5208	1.6019	47.667	0.19783
ZnO:Ce (NaOH)	0.3255	0.5214	1.6018	47.839	0.19806
ZnO (KOH)	0.3248	0.5204	1.6022	47.543	0.19763
ZnO:Ce (KOH)	0.3256	0.5215	1.6016	47.878	0.19806
JCPDS N° 79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	47.629	0.19776

De plus, une observation minutieuse des différents résultats répertoriés dans le tableau précédent (voir tableau III.1), on peut constater que l'ajout des atomes cérium a conduit à une augmentation de tous les paramètres de maille (a et c), du volume (V) ainsi que de la longueur de liaison (l) pour les différentes cristallites de ZnO, et cela dans le cas des deux hydroxydes alcalins à savoir NaOH et KOH. Néanmoins, on remarque que le rapport c/a est presque constant et a une bonne corrélation avec la valeur standard pour la structure wurtzite (1,60). Ces résultats nous permettent de considérer que les nanocristaux élaborés ont une bonne qualité structurale et l'incorporation du cérium (Ce) n'a pas endommagé le réseau cristallin de ZnO.

III.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie et la microstructure des matériaux ont été caractérisées et analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures III.3 et III.4 montrent les images MEB à faible grossissement des poudres de ZnO pur et dopé Ce, élaborées avec NaOH et KOH respectivement. Comme le montrent les micrographies, les poudres synthétisées ont une morphologie de nanotiges semblables à des crayons. Cependant, on a constaté que la croissance des nanotiges pour les échantillons de ZnO pur (figure III.3.a, figure III.4.c) était caractérisée par une densité élevée et une distribution aléatoire. Quant aux poudres de ZnO (NaOH):Ce (figure III.3.b), les nanotiges se sont rassemblés pour former des nanostructures ressemblant à des fleurs ayant une distribution uniforme. D'autre part, la croissance de ces nanotiges est aléatoire et se fait à partir du centre (cœur) de la fleur

c'est-à-dire que la partie centrale de la structure florale fournit un support pour la croissance des nanotiges. De nombreux auteurs ont étudié l'influence du pH et de la basicité de la solution sur la morphologie des cristallites de ZnO. Zhang *et al.* [Zhang 2002] ont observé la transformation des nanotiges vers une forme semblable à des fleurs et cela avec l'augmentation de la basicité de la solution (pH plus élevé). De la même façon que précédemment, Wahab *et al.* [Wahab 2009] ont étudié l'influence du pH sur la forme des structures de ZnO et ont constaté que pour un pH entre 8 et 9, les cristallites de ZnO avaient la forme de nanotiges qui était initialement en forme de plaque. A pH=10 des structures en forme de bâtonnet et hexagonale sont apparues. Ensuite, à pH=11, ces dernières sont évoluées en forme de fleur, et à pH=12 une morphologie complète de fleur composée de nanotiges hexagonales pointues a été obtenue. D'un autre côté, l'image MEB agrandie et représentée sur la figure III.4.c détermine approximativement la longueur et le diamètre des nanotiges ZnO (KOH) pur. On estime des dimensions entre 1,5 et 2 μm pour la longueur, et entre 250 et 300nm pour le diamètre. Dans le cas des poudres de ZnO dopé Ce préparées avec KOH, le diamètre de la plupart des tiges synthétisées est presque identique sur toute leur longueur avec une légère réduction de diamètre à leur extrémité. De même, les tiges sont encore répartis de manière aléatoire et aucune agglomération remarquable n'a été observée (voir figure III.4). On peut conclure que la basicité dans le processus hydrothermal est un facteur important pour une synthèse contrôlable, en particulier pour la morphologie florale du ZnO et que les variations des conditions d'élaboration telles que les hydroxydes alcalins, le dopant et la basicité de la solution ont une influence importante sur la morphologie de ZnO.

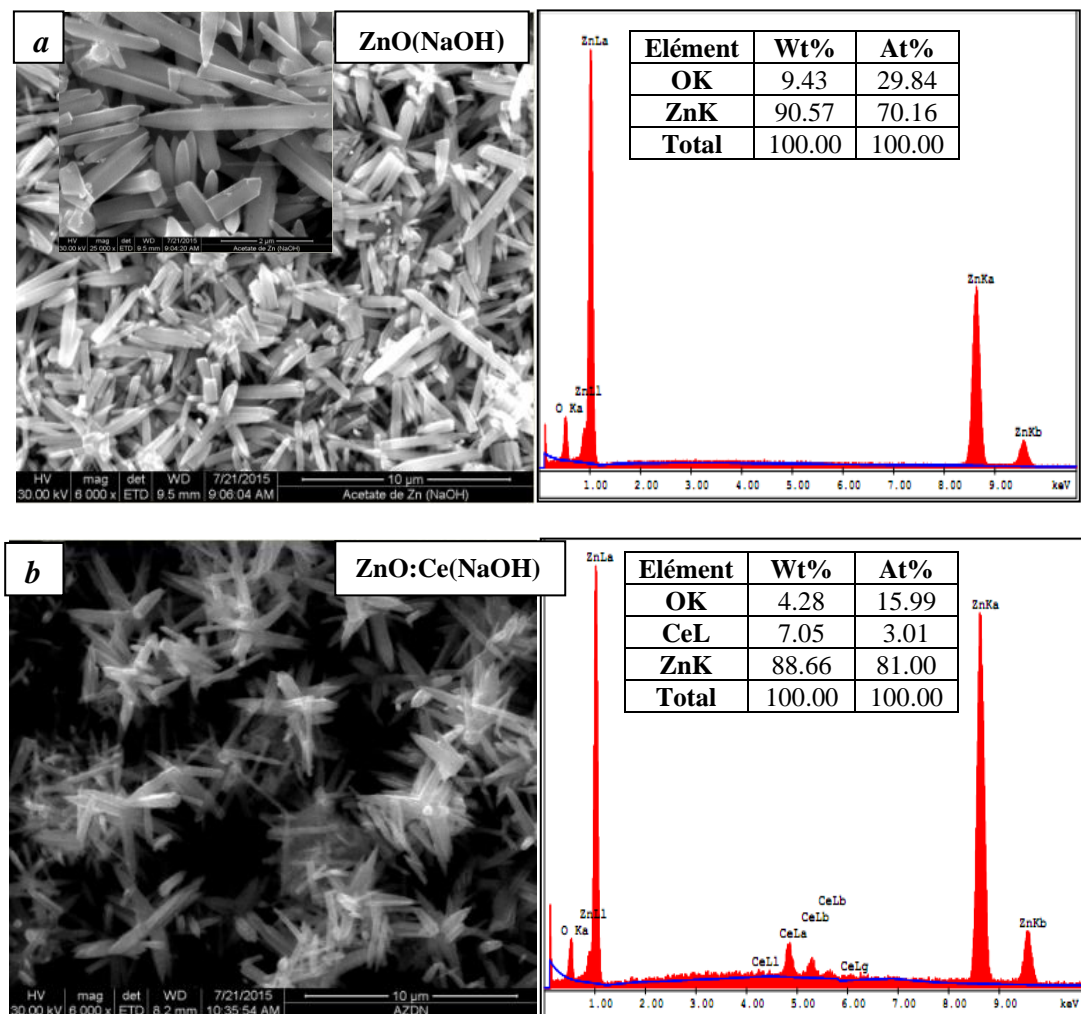


Figure III.3 : Images MEB et spectres EDAX des nano- poudres de ZnO pur et dopé Ce élaborées avec NaOH.

III.2.3 Composition chimique des nanoparticules de ZnO

Pour quantifier l'introduction des atomes Ce dans les nanotiges de ZnO, une analyse EDAX a été réalisée. Cette dernière va permettre d'évaluer la composition élémentaire des nanotiges synthétisées (pures et dopées Ce). Les résultats EDAX pour les poudres de ZnO pur et dopé Ce sont présentés respectivement sur les figures III.3 et III.4. Les spectres EDAX montrent de nombreux pics bien définis liés uniquement aux atomes de Zn, O et Ce. Ce résultat indique que les nanotiges préparées sont uniquement constituées de Zn, O et Ce et qu'aucun pic lié à d'autres impuretés n'a été détecté dans les spectres EDAX. Ainsi, ces indications confirment que les nanotiges synthétisées sont du ZnO pur et du ZnO dopé Ce.

A partir des valeurs de composition, on peut noter que les tiges sont riches en Zn. Selon les données publiées [Rodnyi 2011 ; Kohan 2000], les lacunes en oxygène (V_o) sont les prédominantes dans les cristaux riches en Zn car leur énergie de formation est inférieure à l'énergie de formation des interstices de zinc (Zn_i). A travers ces résultats EDAX, on constate que la contribution totale en oxygène diminue, passant de 29,84% atomique (ZnO (NaOH) pur à 15,99% atomique (ZnO:Ce (NaOH)) et de 27,39% (ZnO (KOH) pur à 22,96% atomique (ZnO:Ce (KOH))). Ce résultat peut être expliqué par la création de clusters Ce-O qui sont plus favorables en milieu NaOH. Ces agrégats peuvent contribuer à l'agglomération des nanotiges ZnO:Ce(NaOH). Par ailleurs, si on observe le rapport atomique calculé $[Ce]/[Zn]$, on a obtenu 3,7% pour le ZnO dopé Ce synthétisé avec NaOH contre 1,17% dans le cas des nanotiges préparées avec KOH. Ce résultat montre que les ions Ce^{3+} sont répartis de manière plus homogène dans la solution de KOH que dans celle de NaOH. Ce résultat indiquerait que les ions Ce^{3+} n'occuperaient que les sites des ions Zn^{2+} dans les échantillons de ZnO (KOH). Par contre, dans le cas des échantillons de ZnO (NaOH), ils occuperaient les sites des ions Zn^{2+} et interstitiels, en raison de la concentration élevée en ion de cérium observée dans ZnO synthétisé avec une base caustique de NaOH (voir résultats EDAX).

Par ailleurs, l'image MEB agrandie de la figure III.4 montre que la longueur des nanotiges est de l'ordre de 1,5 à 2 μm , et quant au diamètre, il est de l'ordre de 250 à 300 nm (cas des nanotiges ZnO (KOH) non dopées). Concernant les nanotiges (ZnO:Ce (KOH)) dopées, on remarque que le diamètre de la plupart des tiges synthétisées est presque identique sur toute leur longueur avec une légère réduction des diamètres à leurs extrémités (pointes).

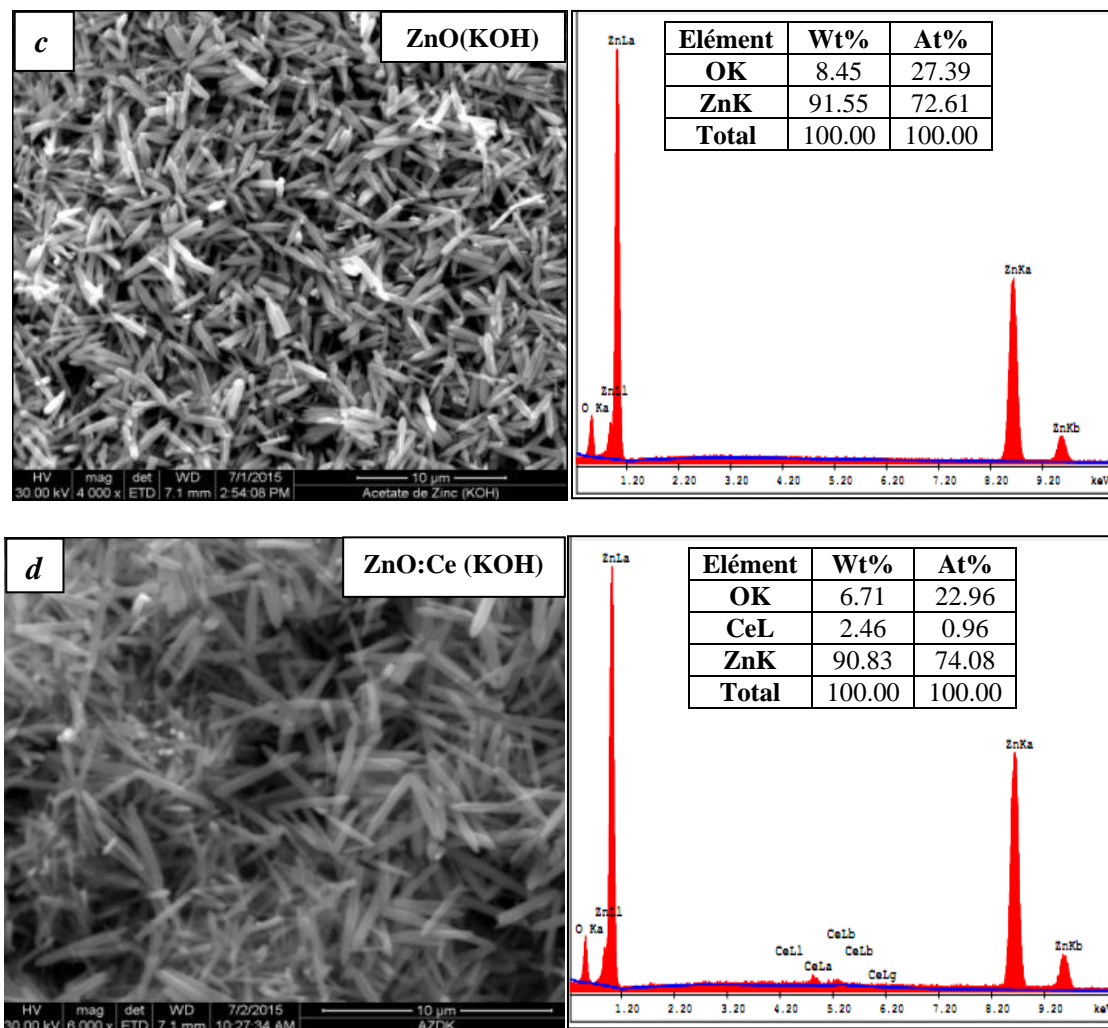


Figure III.4 : Images MEB et spectres EDAX des nano-poudres de ZnO pur et ZnO:Ce élaborées avec KOH.

III.3 Caractérisations vibrationnelles

III.3.1 Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)

Afin de confirmer la composition chimique des nanotiges du ZnO pur et dopé Ce, les poudres élaborées étaient caractérisées par spectroscopie infrarouge (FTIR) à la température ambiante. Les spectres FTIR obtenus de tous les échantillons sont montrés sur la figure III.5. Divers signaux (pics) de faible intensité à 507, 881, 1019, 1436, 1627, 2373, 2929 et 3444 cm^{-1} ont été observés dans tous les spectres et qui diffèrent uniquement par leur intensité relative. Le pic le plus intense, situé à 507 cm^{-1} est attribué aux liaisons oxygène-métal

(Zn-O), confirmant ainsi la formation de ZnO [Khan 2016]. La large bande située à 3444cm^{-1} est due au mode d'élongation du groupe O-H qui révèle l'existence d'une petite quantité d'eau absorbée par les nanotiges de ZnO [Malakar 2015]. Le pic à 1627 cm^{-1} est assigné à la vibration de flexion OH [Domineguez 2017], et celui situé à 2929 cm^{-1} est attribué à l'élongation du C-H [Safawo 2018]. Le pic observé à 2373 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du CO_2 [Gayen 2008]. Le très petit signal à environ 881 cm^{-1} est dû à l'étirement de la liaison C-O. La petite bande à $\sim 1018\text{cm}^{-1}$ est propre à la vibration d'élongation du groupe (NH)-C-O, et celle située à 1435 cm^{-1} est due aux vibrations d'étirement aromatique -CH [Awwad 2014]. Les intensités très insignifiantes des signaux observés confirment que les nanotiges synthétisées sont d'une grande pureté.

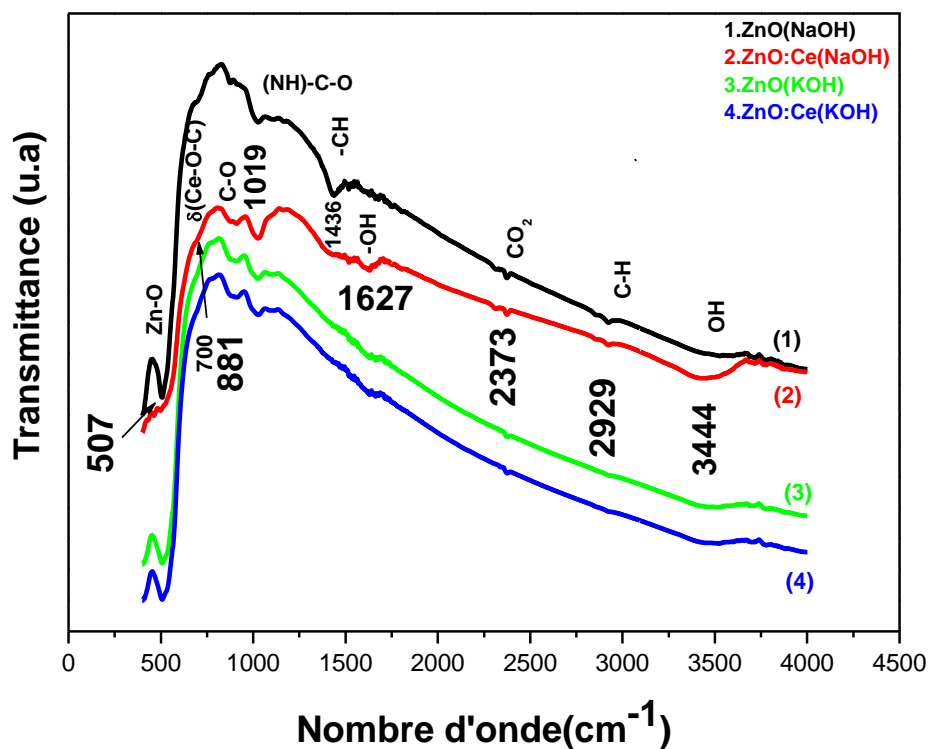


Figure III.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce, synthétisées avec NaOH et KOH.

La bande de vibration de la liaison Zn-O observée dans le ZnO pur à 502 cm^{-1} est décalée à 510 cm^{-1} dans des nanotiges de ZnO dopé Ce. La diminution de l'intensité de la bande et l'apparition d'un épaulement autour de 700 cm^{-1} dans les spectres des échantillons dopés sont probablement dues à la présence des ions Ce^{3+} . Il a été rapporté que le spectre

FTIR de l'oxyde de cérium présente une large bande en dessous de 700 cm^{-1} qui est due au mode δ (Ce-O-C) [Dos Santos 2008]. Il convient de noter que toutes les bandes de vibration liées aux liaisons carboniques détectées dans les spectres FTIR sont très faibles, indiquant la présence d'une très petite quantité d'atome de carbone provenant de l'atmosphère. Les très faibles intensités de raies observées témoignent de la grande pureté chimique des nanotiges synthétisés.

III.3.2 Spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman vient compléter la caractérisation structurale des échantillons élaborés. Les spectres μ -Raman des nanotiges de ZnO pur et dopé Ce, synthétisés par voie hydrothermale avec les hydroxydes alcalins NaOH et KOH, sont illustrés sur la figure III.6. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Il est bien connu que la structure de ZnO wurtzite possède 12 branches actives de phonons: trois branches acoustiques et neuf branches optiques [Narlikar 2017]. Sur la figure III.6, cas des spectres du ZnO pur, on peut observer la présence de deux pics intenses à 418 et 438 cm^{-1} et cinq pics de faible intensité à 267, 335, 378, 405 et 534 cm^{-1} . Le pic le plus intense et aigu à 438 cm^{-1} est attribué au mode $E_2(\text{high})$ de la structure de wurtzite ZnO [Guo 2009]. Ce mode est typique à la symétrie $P6_3mc$ provenant de la vibration d'oxygène dans le réseau de ZnO. De plus, il indique la haute cristallinité du wurtzite ZnO [Ben Yahia 2008 ; Russo 2014]. Le pic intense à 418 cm^{-1} est attribué au mode $E_1(\text{TO})$ des nanotiges de ZnO. Celui-ci est dû à la présence de lacunes d'oxygène ou des interstitiels de zinc ou de leurs complexes [Samuel 2010]. Ce résultat confirme les mesures EDAX des nanotiges de ZnO synthétisés. La bande de faible intensité observée à 335 cm^{-1} est attribuée au spectre Raman de second ordre issu des phonons de la zone-frontière [$E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$] de ZnO de structure hexagonale [Scepanovic 2010; Rong 2019]. La bande observée à 534 cm^{-1} est liée aux processus multi-phonons, et peut être attribuée au mode Raman de second ordre issu des phonons présents dans la zone limite. Cette bande a été observée dans les nanotiges de ZnO à 542 cm^{-1} [Samuel 2010]. Ce décalage peut être attribué à la localisation des phonons par des défauts tels que les lacunes d'oxygène, l'excès en atomes de zinc et les impuretés de surface [Samanta 2006; Samuel 2010]. Le pic situé à 378 cm^{-1} peut être assigné aux modes de vibration $A_1(\text{TO})$ du ZnO wurtzite [Cuscó 2007; Cheng 2009]. Le pic autour de 405 cm^{-1} est attribué au mode polaire des phonons

$A_1(TO)$ dans lequel les atomes Zn et O se déplacent parallèlement à l'axe c respectivement dans la structure hexagonale de ZnO [Sreenivas 2005]. Certains auteurs attribuent le petit pic à 267 cm^{-1} aux lignes de plasma laser utilisé dans l'expérimentation [Samuel 2010].

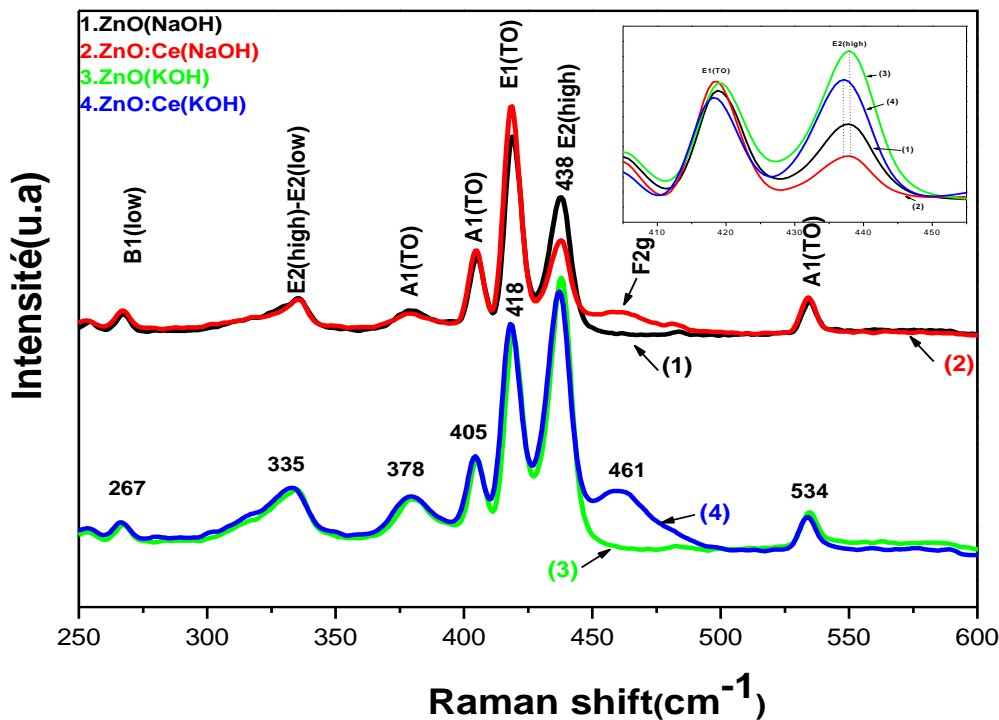


Figure III.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce synthétisées avec NaOH et KOH.

Dans les spectres μ -Raman des nanotiges de ZnO dopé Ce, un pic supplémentaire moins intense a été observé à environ 461 cm^{-1} . Ce signal provient du mode Raman actif caractéristique des matériaux à structure fluorée CeO_2 à symétrie F_{2g} et correspond à l'unité vibrationnelle Ce-O₈ [Khan 2013; Chouchene 2016]. Comme on peut le voir sur la figure III.6, les pics Raman du ZnO dopé Ce sont légèrement décalés vers les plus faibles fréquences par rapport à ceux du ZnO pur, suggérant l'existence d'une variation de déformation dans les nanotiges de ZnO dopé Ce. Généralement, le décalage vers les basses fréquences des modes E2 (high) et $A_1(TO)$ peuvent être attribuées au confinement optique des phonons [Richter 1981]. Ainsi, nous pouvons suggérer que les ions Ce^{3+} favorisent l'amplification du confinement optique des phonons lorsque des bases caustiques sont

utilisées dans le processus de synthèse hydrothermale. La longueur des nanostructures est beaucoup plus grande que le diamètre, ce qui signifie que l'effet de confinement se produit principalement le long de la direction du diamètre. A part le spectre de ZnO (NaOH) dopé Ce, le mode d'intensité du pic à 418 cm^{-1} (E1(TO)) reste presque invariable dans tous les autres spectres. Ceci indique que les morphologies de structures synthétisées sont toutes des nanotiges comme il a été confirmé par des images MEB. L'augmentation de l'intensité de ce pic dans le spectre du ZnO dopé Ce (NaOH) implique une évolution de la morphologie des nanostructures élaborées (voir la figure III.6) comme le montre les images MEB. Au contraire, l'intensité du mode E2 (high) à 438 cm^{-1} change fortement. Dans le spectre du ZnO (KOH) le pic d'intensité E2 (high) est supérieur à celui du mode E1(TO), alors que le comportement contraire est observé pour le ZnO (NaOH). Les pics liés au mode E2 (high) dans ZnO (KOH) sont relativement intenses par rapport à ceux de ZnO (NaOH), ce qui peut s'expliquer par les différences dans la qualité cristalline des différentes nanotiges, mais aussi par le fait que les modes E2 (high) sont non seulement décalés, mais en plus élargis. Samuel et *al.* [Samuel 2010] ont calculé l'élargissement et le déplacement des pics Raman des nanotubes de ZnO à partir du modèle de confinement et ont clairement montré que le décalage et l'élargissement asymétrique des pics Raman étaient causés par les effets anharmoniques provenant du confinement de l'effet quantique des phonons.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse de nanotiges de ZnO pur et dopé Ce avec différentes bases caustiques (NaOH et KOH) a été obtenue par une méthode hydrothermale simple. Les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles et vibrationnelles des échantillons ont été étudiées. Tous les matériaux synthétisés ont une morphologie de nanotiges de 1,5 à $2\mu\text{m}$ de longueur et de 250 à 300 nm de diamètre. Les nanotiges du ZnO dopé Ce (NaOH) se rassemblent pour former des nanostructures ressemblant à des fleurs avec une distribution uniforme. Les mesures EDAX montrent que les tiges sont riches en atomes de Zn avec une forte concentration de lacunes d'oxygène. L'analyse DRX met en évidence la phase hexagonale wurtzite avec une très bonne cristallinité de l'échantillon élaboré. L'introduction d'ions cérium dans le réseau du ZnO détériore la qualité cristalline de ZnO (NaOH) et améliore celle de ZnO (KOH). Les intensités insignifiantes observées dans les signaux FTIR confirment que les nanotiges synthétisées sont de haute pureté. Les mesures μ -Raman

montrent que les pics liés au mode E_2 (high) dans le ZnO (KOH) sont relativement intenses comparés à ceux de ZnO (NaOH). Les pics Raman des nanotiges du ZnO dopé Ce se décalent vers les faibles fréquences après l'introduction des ions Ce dans le réseau du ZnO. Les études de spectroscopie Raman montrent clairement l'élargissement du spectre vibrationnel en fonction des effets anharmoniques provenant du confinement quantique des phonons.

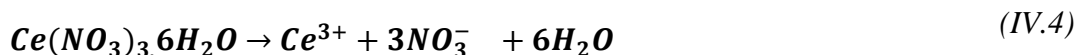
Chapitre IV : Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le chlorure de zinc

IV.1 Introduction

Ce chapitre vise à étudier l'impact de certains paramètres d'élaboration tels que les précurseurs (source de Zn^{2+} qui est le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et les hydroxydes alcalins source des ions OH^- (à savoir NaOH et KOH)) ainsi que l'influence des atomes de cérium (élément dopant) sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des nanostructures de ZnO synthétisées par voie hydrothermale à basse température. Les éventuelles réactions générées sont comme suit:



Cas de dopage :



Les poudres de ZnO pur et dopé Ce ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), par spectrométrie l'infrarouge (FTIR) et la spectroscopie Raman.

IV.2 Caractérisation structurale, morphologique et composition chimique

IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les poudres. C'est une technique facile à mettre en œuvre et non destructive, elle peut être utilisée sur la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les poudres. La diffraction des rayons X nous permettra d'identifier les propriétés structurales des micro/nanostructures des nano-poudres

élaborées. Les diffractogrammes obtenus pour les différentes poudres élaborées du ZnO pur et dopé Ce sont enregistrés en géométrie θ - 2θ sur la plage de 20° à 70° et ils sont représentés sur la figure IV.1. Une identification des phases a été réalisée sur la base de la banque de données JCPD. Les spectres enregistrés présentent un certain nombre de fortes réflexions de Bragg observées à $31,80^\circ$, $34,34^\circ$, $36,22^\circ$, $47,49^\circ$, $56,52^\circ$ et $62,81^\circ$. Ces pics observés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale de type wurtzite de l'oxyde de zinc conformément à la fiche JCPDS N°79-2205 ($a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$) ayant pour groupe spatial P63mc [Chouhan 2010]. En revanche, les pics DRX se sont révélés être assez nets et intenses, ce qui implique une bonne cristallinité des nanostructures préparées. De plus, les poudres sont pures et présentent une structure polycristalline. En revanche, dans les diffractogrammes du ZnO dopé Ce, aucun pic de diffraction lié aux phases cristallines du cérium ou de ses oxydes n'a été détecté, ce qui suggère que les ions Ce^{3+} se substitueraient uniformément dans les sites Zn^{2+} ou dans les sites interstitiels du réseau de ZnO [Ahmad 2015]. Par ailleurs, et dans la majorité des diffractogrammes, un pic de très faible intensité apparaît aux alentours de $43,5^\circ$. Ce dernier peut être attribué au zinc métallique conformément à la fiche N°00.001.1238. Ce pic est le pic de diffraction le plus important (101) de la structure hexagonale wurtzite du zinc métallique. Ce résultat révèle que les particules de ZnO obtenus sont riches en atomes de Zn, sauf dans le cas de l'échantillon ZnO pur élaboré avec NaOH ou le pic de zinc n'apparaît pas ou de très faible intensité.

Pour mettre en évidence l'influence des hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) et des atomes du dopant Ce sur les propriétés structurales des poudres du ZnO, nous allons sur les 3 pics les plus prononcés en l'occurrence les pics (100), (002) et (101). De manière remarquable, on peut constater sur la figure IV.2 qu'il existe une différence dans le rapport entre l'intensité relative et la largeur totale à mi-hauteur du pic de diffraction des échantillons préparés à partir de différentes bases caustiques. On constate que l'intensité des pics des poudres du ZnO synthétisé avec NaOH est supérieure à celles des poudres élaborées avec KOH, ce qui suggère une cristallinité supérieure des nanostructures préparées avec NaOH. Cette différence peut être due à la variation de la qualité cristalline et la taille des cristallites élaborées. Des constatations analogues ont été observées par Kittisittipong et *al.* [Kittisittipong 2014]. Par contre, un cas contraire a été obtenu par Singh et *al.* [Singh 2012]. Dans notre cas, on remarque que les poudres du ZnO synthétisé avec NaOH possèdent une meilleure qualité cristalline, alors que dans le cas des travaux réalisés par Demianets et *al.* [Demianets 2002], ce sont les structures du ZnO élaboré avec KOH qui présentaient la

meilleure structure cristalline que celles du ZnO préparé avec NaOH. Ils ont suggéré que le rayon de l'ion K^+ est plus grand que celui de l'ion Na^+ , ce qui donne une probabilité plus faible de son incorporation dans le réseau de ZnO.

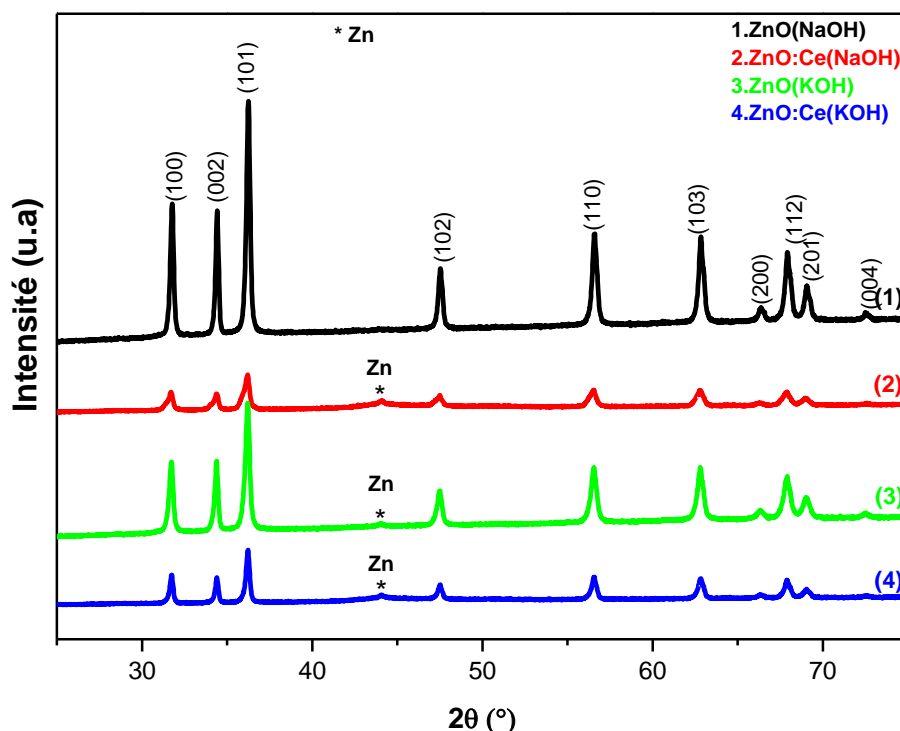


Figure IV.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce synthétisées avec NaOH et KOH.

D'autre part, l'inclusion des atomes de cérium (Ce) dans les poudres du ZnO élaboré avec NaOH et KOH a entraîné une diminution flagrante de l'intensité relative et un élargissement de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pics de diffraction (voir figure IV.2). Cela signifie que les atomes Ce ont des effets néfastes sur la qualité cristalline de l'ensemble des nanostructures, c'est-à-dire une dégradation de leur qualité cristalline. D'autre part, un léger décalage des positions des pics de diffraction vers les petits angles a été observé pour l'ensemble des poudres du ZnO dopé Ce, si on les compare à ceux du ZnO pur. Ce décalage dans la position des pics pourrait être dû à la différence dans les rayons ioniques de cérium et du zinc (Ce^{3+} (1,03Å) est plus grand que celui de Zn^{2+} (0,74Å), indiquant ainsi l'incorporation des ions Ce^{3+} dans le réseau cristallin de ZnO [Yang 2008; Ahmed 2018].

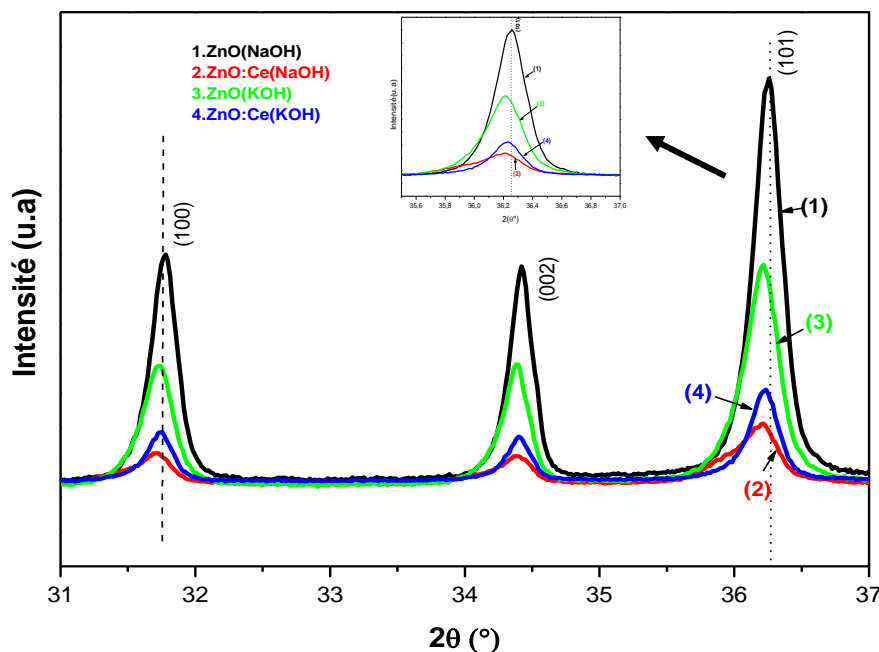


Figure IV.2 : Diffractogrammes des pics les plus prononcés des poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisées avec NaOH et KOH (dans l'encarte, le pic (101)).

Les paramètres structuraux les plus importants des poudres de ZnO pur et dopé Ce sont résumés dans le tableau IV.1. On remarque que la valeur des paramètres de maille a et c correspondant à l'ensemble des poudres de ZnO dopé ont augmenté dans les deux cas de poudres (ZnO synthétisé avec NaOH et KOH). Cette augmentation est peut être due à la substitution uniforme des ions Ce^{3+} aux sites Zn^{2+} ou aux sites interstitiels du réseau de ZnO [Cheng 2004 ; Xia 2013]. Cette substitution est à l'origine du décalage de position dans les diagrammes de diffraction des rayons X. En revanche, une tendance peut être dégagée, celle de l'augmentation de tous les paramètres structuraux à savoir les paramètres de maille (a et c), le volume V de la maille ainsi que de la longueur de la liaison Zn-O (l) qui sont probablement dus à l'introduction du cérium. La position des pics est liée essentiellement aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question. Les atomes de cérium sont peut être à l'origine d'un changement modéré dans la structure du réseau ZnO [Ahmed 2018]. Par ailleurs, le facteur de forme c/a calculé pour les échantillons pur et dopé Ce présente une bonne corrélation avec la valeur standard (1.60) de ZnO de structure hexagonale. Cela suggère que les ions Zn^{2+} ont été substitués par les ions Ce^{3+} dans la

structure cristalline de ZnO [Kannadasan 2014]. Les valeurs des différents paramètres liés à la structure sont calculées selon les formules déjà vues au chapitre III et sont renseignées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Récapitulatifs des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).

Echantillon	a (nm)	c (nm)	c/a	V (\AA^3)	l (nm)
ZnO(NaOH)	0.3248	0.5202	1.6016	47.522	0.19761
ZO:Ce(NaOH)	0.3258	0.5214	1.6003	47.925	0.19819
ZnO(KOH)	0.3249	0.5203	1.6014	47.563	0.19766
ZnO:Ce(KOH)	0.3252	0.5208	1.6014	47.696	0.19786
JCPDS N° 79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	47.629	0.19776

On peut conclure que la variation des paramètres d'élaboration tels que les bases caustiques (NaOH ou KOH), ou l'inclusion d'un élément dopant tel que le cérium (Ce) affectent les propriétés structurales des poudres de ZnO. Cependant, l'introduction du cérium dans le réseau de ZnO a entraîné une détérioration de la qualité cristalline des différentes poudres ZnO élaborées.

IV.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des nanomatériaux joue un rôle important dans de nombreuses applications. Donc, le contrôle du processus de synthèse lors de fabrication des nanomatériaux nanostructurés devient le nouveau centre de recherche dans les domaines des nanosciences et des nanotechnologies. Alors, il est donc important de trouver une méthode simple et efficace pour la synthèse de nanoparticules de ZnO et de trouver un moyen pour le contrôle de la morphologie et la croissance des nanostructures. La méthode hydrothermale est un procédé simple, peu coûteux et se réalise à basse température. Il a été rapporté dans la littérature que ce procédé pouvait être affecté par plusieurs paramètres d'élaboration, tels que

la température, la nature des précurseurs et de leur concentration, le pH des solutions, la nature des impuretés utilisées comme élément dopant ainsi que leur teneur (concentration). Notre étude vient illustrer l'influence des différents précurseurs basiques et celle de la terre rare (dopant cérium) sur la morphologie des nanoparticules de ZnO. Les figures IV.3 et IV.4 illustrent les images MEB des nanostructures de ZnO pures et de ZnO dopées au Ce élaborées avec NaOH ou KOH, respectivement. L'image présentée sur la figure IV.3.a est celle des nanostructures de ZnO pur élaboré avec NaOH et révèle une morphologie florale (semblable à une fleur). Une visualisation complète de l'une de ces microfleurs, nous laisse voir que la structure en forme de fleur est constituée d'une accumulation de plusieurs nanotiges de ZnO de forme hexagonale et dont les extrémités sont pointues. La caractérisation individuelle des tiges hexagonales révèle que celles-ci possèdent une longueur comprise entre 1,5 et 2,5 μm et un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. Il ressort clairement de l'image MEB que les nanotiges ne sont pas originaires du centre de la fleur (non homocentrique) et se développent de manière à présenter une structure sphérique en forme de fleur. D'autre part, les nanostructures de ZnO élaborées avec KOH (figure.4.c) s'avèrent avoir une morphologie similaire à celle de ZnO synthétisés avec NaOH, c.à.d. une magnifique forme florale. Une bonne observation de ces microfleurs nous laisse penser que ces dernières sont constituées de nanotiges dont la provenance est le centre de la fleur (i.e. homocentrique). Le centre de la fleur fournit la racine pour la croissance des nanotiges de ZnO avec les caractéristiques suivantes : une longueur des nanotiges cultivées comprise entre 250 nm et 500 nm, et un diamètre de 50 à 200 nm. Dans une étude similaire faite par Kittisittipong et *al.* [Kittisittipong 2014], les nanoparticules de ZnO avaient une morphologie différente à la notre, une forme presque sphérique de taille homogène obtenue avec NaOH (comme précipitant (base caustique)), en revanche, une morphologie similaire avait été obtenue dans le cas de KOH.

Généralement, le processus de formation des cristaux en solution s'effectue en deux étapes: la nucléation et la croissance cristalline [Hassan 2013; Wahab 2009]. Cependant, la taille et la forme des cristaux obtenus dépendent du taux de nucléation ainsi que du taux de croissance des cristaux [Wang 2011]. Ces deux procédés sont affectés par les paramètres d'élaboration telles que la température, les précurseurs, leurs concentration ainsi que leurs solubilités, la basicité de la solution et le pH de la solution [Arca 2009 ; Zhang 2004]. Dans un procédé hydrothermal, lorsque les concentrations de Zn^{2+} et OH^- atteignent le degré de sursaturation, les noyaux de ZnO se forment. Dans le cas de notre étude, les ions Zn^{2+}

proviennent du chlorure de zinc (ZnCl_2), quant aux ions OH^- proviennent des bases caustiques NaOH ou KOH. Par ailleurs, il a été rapporté dans la littérature que l'unité de croissance de ZnO est $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ qui joue un rôle important dans la détermination des morphologies des cristallites de ZnO. Zhang et al. [Zhang 2002] ont rapporté que la concentration des ions OH^- dans la solution réactionnelle est le facteur clé pour le contrôle de la vitesse de croissance des différentes faces cristallines et conduit ainsi à la formation de nanostructures en forme de tiges ou de fleurs.

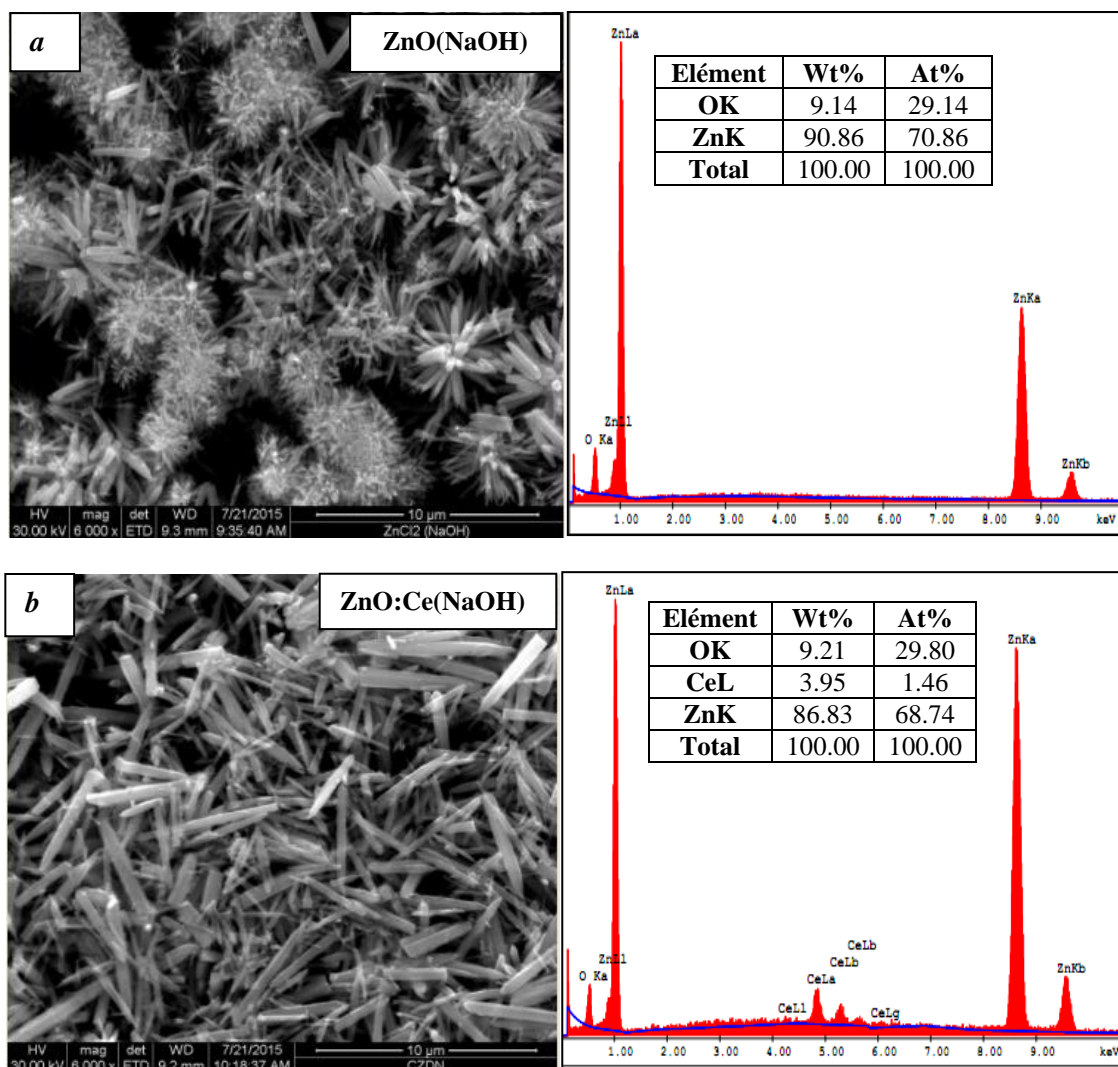


Figure IV.3 : Images MEB (a,b) et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO pures et ZnO:Ce dopées élaborées avec NaOH.

Ils ont rapporté aussi que la tige individuelle de ZnO croît de manière homocentrique pour former la fleur ZnO. Ce procédé corrobore avec nos résultats obtenus dans le cas de ZnO synthétisé avec KOH.

En revanche, l'introduction du cérium (Ce) lors de la synthèse des poudres de ZnO avec NaOH et KOH a conduit à un changement radical de la morphologie. On observe la formation des nanotiges qui est la forme typique des nanostructures de ZnO. Ces nanotiges sont caractérisées par une taille et une distribution uniforme dont le diamètre est d'environ 150 et 250 nm et une longueur de tige allant de 2,5 et 7 μm (cas des nanotiges de ZnO élaborées avec NaOH). La spécificité de ces nanotiges est de ressembler à des crayons dont les extrémités sont pointues (figure IV.3.b). D'autre part, les nanostructures de ZnO synthétisées avec KOH se présentent sous deux formes: une morphologie dominante semblable à la précédente (i.e. des nanotiges dont les caractéristiques sont comme suit : fines ressemblent à des nanofils dans la longueur est entre 1,5 et 2,5 μm et un diamètre de l'ordre de quelque nanomètre), et une morphologie minoritaire semblable à une éolienne obtenue par un assemblage de nanotiges (figure IV.4.d).

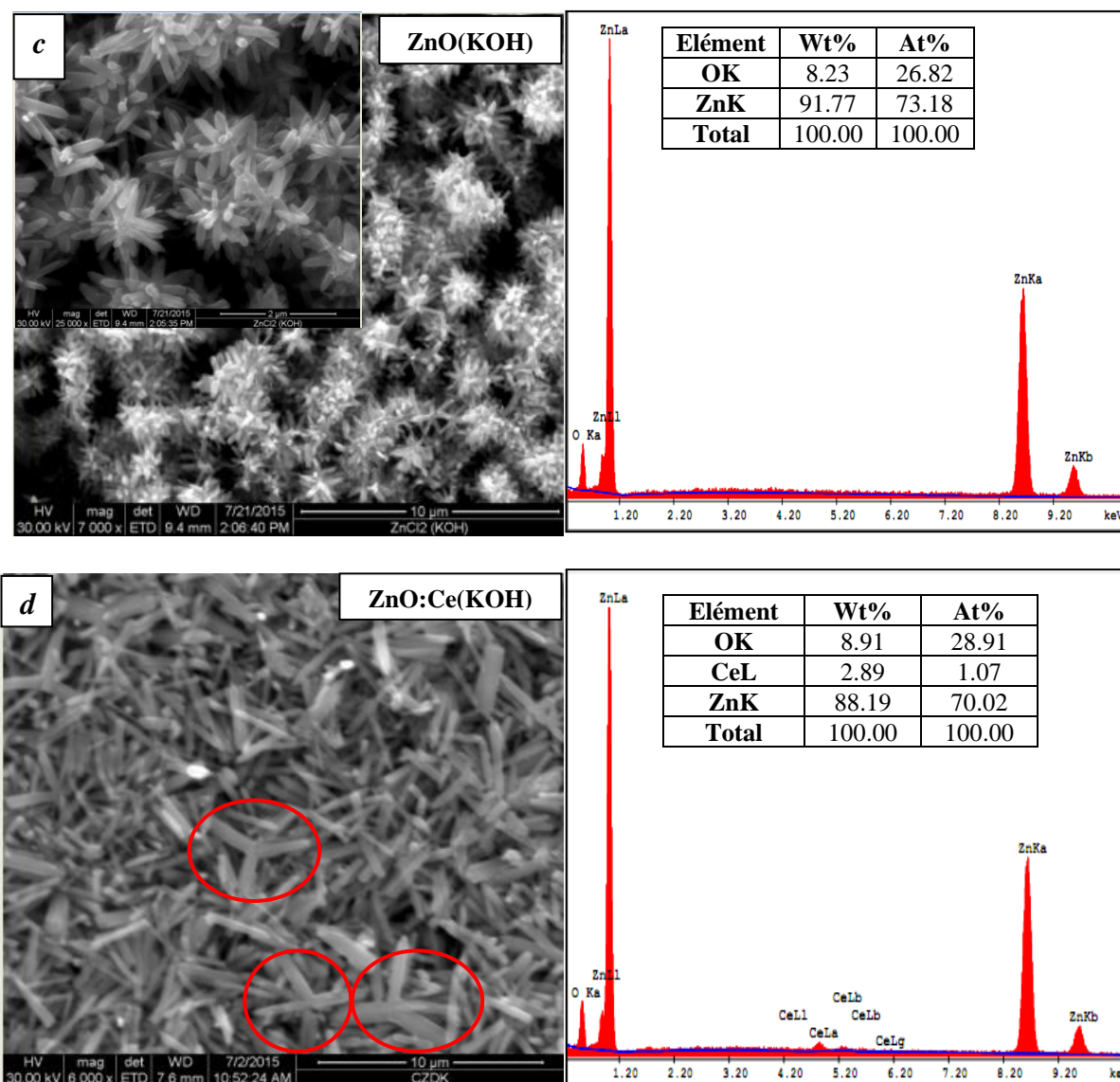


Figure IV.4 : Images MEB et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO pures et ZnO:Ce dopées élaborées avec KOH.

IV.2.3 Composition chimique des nanoparticules de ZnO

L'analyse de la composition chimique des nanostructures élaborées (EDAX) permet de déterminer les principaux éléments présents dans les échantillons. Les figures IV.3 et IV.4 représentent les spectres EDAX correspondant aux nanostructures ZnO pur et dopé. Des pics nets et bien définis correspondant aux éléments Zn, Ce et O ont été observés. Cela confirme

que les nanostructures préparées sont uniquement constituées des atomes Zn, O et Ce. De plus, l'analyse EDAX ne révèle pas la présence des autres pics qui sont à l'origine des impuretés. Ces résultats confirment que les nanostructures synthétisées sont du ZnO dopé au Ce. Par ailleurs, la même teneur en cérium a été obtenue pour les nanostructures de ZnO dopé, ce qui suggère que la distribution des ions Ce^{3+} dans les échantillons est homogène (c.à.d. la teneur en cérium introduite dans la solution est pratiquement égale à la quantité trouvée dans l'échantillon). Le taux de cérium dans les échantillons de ZnO dopé a été estimé à 1,07 % at. pour ZnO (NaOH) dopé Ce et à 1,46 % at. pour ZnO (KOH) dopé Ce (sachant que la quantité de Ce utilisé est de 1% at.). Quant à la teneur en oxygène O%, il a été constaté qu'elle était pratiquement égale ou supérieure à celle attendue, ce qui indique une diminution des lacunes d'oxygène dans les nanoparticules de ZnO dopé Ce. Ce résultat est opposé à celui constaté par Fifer et *al.* [Fifere 2018] où la teneur en O est inférieure à celle attendue indiquant une augmentation des lacunes en oxygène. En conclusion, nous pouvons dire qu'il n'y a pas d'impuretés dans les échantillons élaborés comme il a été montré par les résultats de la DRX.

IV.3 Caractérisations vibrationnelles

IV.3.1 Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Après avoir déterminé les différentes morphologies correspondantes à nos échantillons, une analyse en spectroscopie infrarouge (FTIR) vient approfondir notre étude et permettra la détermination de la nature des liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres de ZnO pur et dopé.

Différentes poudres de ZnO pur et dopé ont été synthétisées par la simple voie hydrothermale. Les spectres FTIR de tous les échantillons sont représentés sur la figure IV.5. Différents signaux de faible intensité à 511, 882, 1026, 1432, 1627, 2355, 2921 et 3455 cm^{-1} ont été observés dans tous les spectres. Un pic intense apparaissant à 511 cm^{-1} pourrait être attribué aux liaisons métal-oxygène (Zn-O), confirmant la formation de ZnO [Malik 2019]. Une large bande a été enregistré à 3455 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H de H_2O ; [Wahab 2008 Yang 2010] qui révèle l'existence d'une faible quantité d'eau absorbée par les nanostructures de ZnO. On a noté aussi la présence de quelques traces du dioxyde de carbone (CO_2) à 2355 cm^{-1} [Rokesh 2016]. La bande d'absorption à 1627 cm^{-1}

correspond à la vibration de flexion OH [Geetha 2016], quant à celle à 2921 cm^{-1} , elle indique la vibration l'élongation du C-H [Velumani 2013]. Le très petit signal aux environs de 882 cm^{-1} est induit par l'allongement de la liaison C-O [Abdul Rahman 2014]. D'autre part, la petite bande à 1026 cm^{-1} indique les vibrations d'élongation du groupe (NH)-C-O, quant à celle située à 1432 cm^{-1} , elle est due à des vibrations d'élongation -CH aromatiques [Awwad 2014]. Cependant, l'apparition d'un épaulement autour de 689 cm^{-1} dans les spectres d'échantillon dopé est probablement due à la présence d'ion cérium. Dos Santos *et al.* [Dos Santos 2008] ont rapporté que l'oxyde de cérium présente une large bande inférieure à 700 cm^{-1} dans le spectre FTIR, celle-ci est due au mode δ (Ce-O-C). Par ailleurs, la présence de certains pics d'intensité très insignifiante confirme la pureté des nanostructures élaborées.

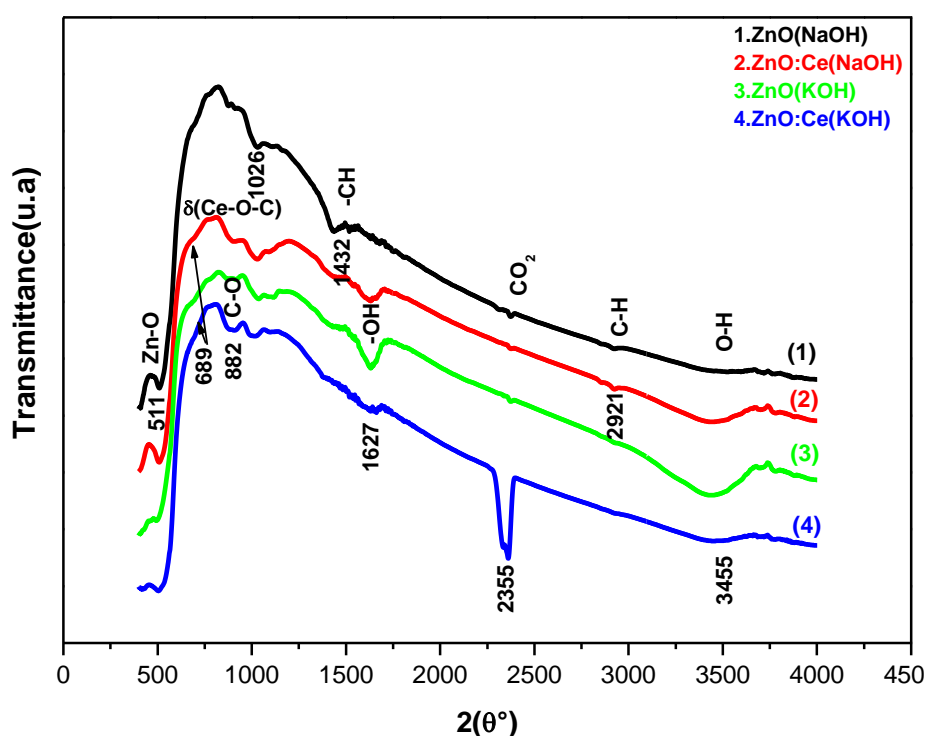


Figure IV.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO pures et dopées au Ce, synthétisées avec NaOH et KOH.

IV.3.2 Spectrophotométrie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une méthode de caractérisation non destructive pour l'étude des propriétés vibratoires de nanostructures de ZnO. Elle est connue pour sa sensibilité aux matériaux nanostructurés et peut être utilisée pour obtenir des informations sur la pureté de la phase et la cristallinité des échantillons synthétisés. La figure IV.6 illustre les spectres μ -Raman des nanostructures de ZnO pur et dopé Ce élaborées avec les hydroxydes alcalins NaOH et KOH. Tous les spectres ont été obtenus à la température ambiante dans un intervalle allant de 250 à 600 cm^{-1} et excité par un laser à 785 nm. Les spectres μ -Raman obtenus pour le ZnO pur présentent plusieurs pics correspondant aux modes de vibration Raman actif de la structure wurtzite de ZnO. A partir de la figure IV.6, on peut distinguer deux pics intenses situés à 418 et 437 cm^{-1} , ils peuvent être attribués aux modes $E_1(\text{TO})$ et $E_2(\text{high})$, respectivement. Le pic le plus intense, est centré autour de 418 cm^{-1} affecté au mode $E_1(\text{TO})$ des nanotiges de ZnO. Celui-ci est dû à la présence de lacunes d'oxygène ou des interstitiels de zinc ou de leurs complexes [Ahmed 2014]. Le mode haute fréquence $E_2(\text{high})$ est associé uniquement aux atomes d'oxygène et caractéristique de la phase wurtzite hexagonale du ZnO [Giri 2007; Zhu 2007 ; Lang 2010] ayant pour groupe spatial C_6v_4 ($P6_3mc$) [Bechambi 2015]. Par ailleurs, on peut observer d'autres pics de faible intensité situé à 267, 335, 378, 404 et 533 cm^{-1} . La bande de faible intensité observée à 335 cm^{-1} est attribuée au mode multi-phonon [$E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$] correspondant au spectre Raman de second ordre [Moulahi 2014 ; Ghosh 2009 ; Reddy 2018]. L'apparition du pic $E_2(\text{high})$ comme pic dominant par rapport au pic $E_2(\text{low})$ indiquerait que les échantillons synthétisés sont de bonne qualité cristalline, ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus par Ahmed et *al.* [Ahmed 2018]. Le pic situé à 378 cm^{-1} peut être attribué aux modes de vibration $A_1(\text{TO})$ du wurtzite ZnO [Cheng 2004 ; Chouchene 2016]. Par contre, le pic situé autour de 404 cm^{-1} est attribué au mode polaire $A_1(\text{TO})$ dominé par l'oxygène des phonons dans lequel les atomes Zn et O se déplacent parallèlement à l'axe c , respectivement dans la structure hexagonale de ZnO [Sreenivas 2005 ; Korepanov 2019]. Le pic à 267 cm^{-1} est assigné aux lignes de plasma laser [Samuel 2010].

Par ailleurs, les spectres μ -Raman des nanostructures ZnO dopé Ce, présenteraient un pic supplémentaire plus large et relativement moins intense situé à environ 460 cm^{-1} . Ce signal provient du mode actif en Raman F_{2g} caractéristique de la structure cubique de la fluorite CeO_2 , et correspondant au mode d'élongation symétrique dans l'unité vibratoire [Ce-

O₈] [Fifere 2018]. En comparant l'impact du dopage cérium sur les deux modes Raman dominants (le mode E₂ (high) et le mode E₁(TO)) sur l'ensemble des nanostructures, nous constatons que celui-ci réagit différemment. Une légère diminution de l'intensité du mode E₂(high) dans le cas nanostructures ZnO élaborées avec NaOH (ce qui signifie que le dopage Ce réduit la qualité cristalline des nanostructures synthétisées avec NaOH). Quant au mode E₁(TO), une augmentation de son intensité avec un léger décalage vers les basses fréquences ont été observées. Cela peut s'expliquer par l'incorporation des ions Ce³⁺ dans les interstices de Zn²⁺, conduisant à une baisse des fréquences vibratoires du mode E₁(TO).

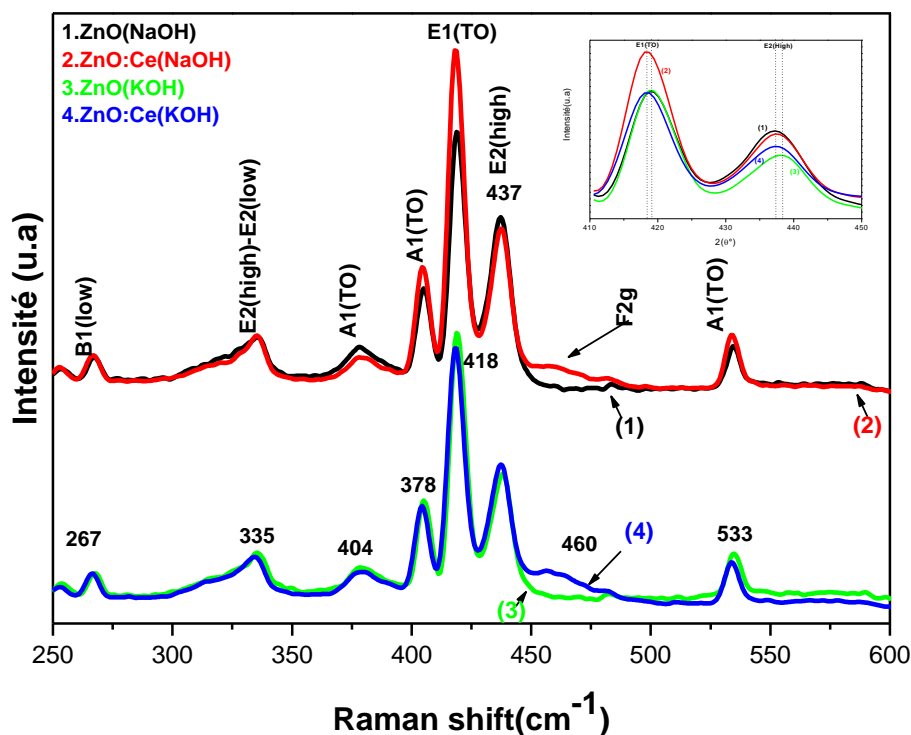


Figure IV.6 : Spectres μ - Raman des nano-poudres de ZnO pures et dopées au Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

En revanche, un comportement inverse a été observé avec l'introduction du Ce dans les nanostructures de ZnO synthétisées avec (KOH). On a constaté une augmentation de l'intensité du pic E₂(high) avec un léger décalage vers les basses fréquences (exemple: E₂(high) 438 cm⁻¹ avant le dopage et passé à 437 cm⁻¹ avec le dopage Ce). Taziwa et al. [Taziwa 2017] ont rapporté que le changement significatif des fréquences vibratoires liées au

mode $E_2(\text{high})$ dans le ZnO sont plus particulièrement dues à la présence des espèces étrangères (dopants / impuretés), c'est-à-dire que la présence du dopant dans le réseau de ZnO peut induire un décalage important de la fréquence vibratoire Raman du mode E_2 (high), étant donné que cette dernière est liée aux vibrations des atomes d'oxygène. De l'autre côté, Ozgur et *al.* [Ozgur 2005] ont rapporté que le déplacement vers les basses fréquences (décalage vers le rouge) du mode vibrationnel E_2 (high) est dû à l'existence de lacunes dans la structure cristalline des nanomatériaux. De plus, une légère diminution du pic $E_1(\text{TO})$ avec un léger décalage vers les basses fréquences (exemple: $E_1(\text{TO})$ 419 cm^{-1} avant le dopage et passé à 418 cm^{-1} avec le dopage Ce) a été observé après l'introduction des atomes de cérium. On peut conclure que la variation des paramètres d'élaboration tels que les bases caustiques ou l'introduction de dopant induit à un changement dans les modes vibratoires des nanostructures de ZnO.

IV.4 Conclusion

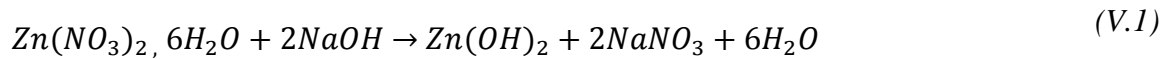
Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de certains paramètres d'élaboration sur les nanostructures de ZnO pur et dopé Ce. En particulier, nous avons déterminé l'impact des bases caustiques et du dopant Ce sur les propriétés structurales, morphologiques, composition chimique et vibrationnelles. L'essentiel des résultats marquants cette partie expérimentale ont été récapitulés comme suit : des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce (1%) en présence de différents précurseurs ont été synthétisées. Les nano-poudres sont monophasiques et présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec une bonne qualité cristalline. Par ailleurs, l'analyse structurale diffraction des rayons X a montré que les nano-poudres de ZnO synthétisées avec le NaOH possèdent une meilleure qualité cristalline. En revanche, avec l'incorporation du dopant cérium (Ce), une détérioration de cette dernière a été observée pour l'ensemble des nano-poudres ZnO et sans altération du réseau ZnO, ce qui confirme la substitution des ions dopants Ce^{3+} dans les sites de Zn^{2+} . La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis la détermination des morphologies obtenues pour les nanostructures de ZnO. Différentes formes ont été obtenues: la fleur, le crayon et l'éolienne dont la longueur et le diamètre diffèrent. L'analyse EDAX vient appuyer les résultats de la DRX en montrant que les nanostructures de ZnO sont constituées uniquement des éléments Zn, O et Ce pour ZnO dopé. Quant à la

spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), elle vient confirmer la haute pureté des poudres ZnO préparées malgré la présence de certains signaux dans l'intensité est insignifiante. D'autre part, les mesures μ -Raman ont montré la présence du mode $E_2(\text{high})$ avec une bonne intensité caractéristique de la phase wurtzite hexagonale du ZnO et l'apparition du pic à 460 cm^{-1} relatif au dopant cérium introduit dans le réseau du ZnO. Nous concluons que la variation des paramètres de synthèse avait une influence significative sur les différentes propriétés des nanostructures élaborées.

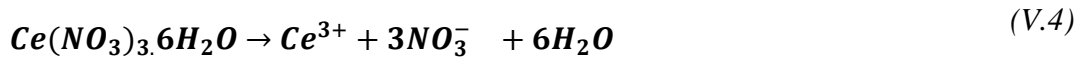
Chapitre V : Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le nitrate de zinc

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous entreprenons une suite aux études précédentes où nous sommes intéressés aux nanoparticules de ZnO élaborées par la voie hydrothermale, et/ou chaque nanoparticule ZnO est élaborée avec un précurseur différent, des bases caustiques différentes (soit le NaOH ou le KOH), en présence ou l'absence du dopant cérium (Ce). A travers cette étude, nous allons déterminer les propriétés structurales, morphologiques, la composition chimique et le comportement vibrationnel des nanoparticules synthétisées. Dans ce chapitre, nous utiliserons le nitrate de zinc hexa-hydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur, les réactions régies par cette synthèse sont les suivantes :



Cas de dopage :



Les poudres ZnO ainsi préparées sont caractérisées à l'aide des techniques comme la DRX, la MEB, la spectroscopie infrarouge, l'analyse EDAX et la spectroscopie μ -Raman.

V.2 Caractérisations structurale, morphologique et composition chimique

V.2.1 Diffraction des Rayons X(DRX)

Afin d'évaluer la formation de la structure cristalline et de la phase cristalline, les échantillons de ZnO pur et ZnO dopé cérium synthétisés avec NaOH et KOH ont été analysés par la diffraction des rayons X. La figure VI.1 montre les diagrammes de diffraction des

rayons X correspondant à l'ensemble des poudres de ZnO pur et dopé. Selon les résultats obtenus, on peut remarquer que la position des pics observés à $31,80^\circ$, $34,43^\circ$, $36,22^\circ$, $47,60^\circ$, $56,52^\circ$, $62,81^\circ$, $66,38^\circ$ et $67,80^\circ$ correspond respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (112), confirmant ainsi la formation d'une phase hexagonale wurtzite de l'oxyde de zinc. Le pic le plus intense est indexé (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier (JCPDS $^\circ$ 79-2205). En revanche, aucune différence considérable n'a pu être observée entre les profils de diffraction des rayons X des poudres de ZnO pur et celles de ZnO dopé au Ce, c'est-à-dire que ces deux profils sont analogues. Par conséquent, il a été analysé que les nanoparticules de ZnO et les nanoparticules de ZnO dopées Ce ont une structure de wurtzite hexagonale et que les données de diffraction de la figure V.1 sont en accord avec carte standard JCPDS 79-2205 de ZnO ($a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$). L'absence de pic d'impureté dans les spectres DRX pour le ZnO dopé nous laisse suggérer que les ions Ce^{3+} sont uniformément substitués aux ions Zn^{2+} et l'intégration de l'ion Ce^{3+} dans le réseau de ZnO n'a aucun effet sur la structure cristalline complète et suggère clairement la formation de ZnO monophasé.

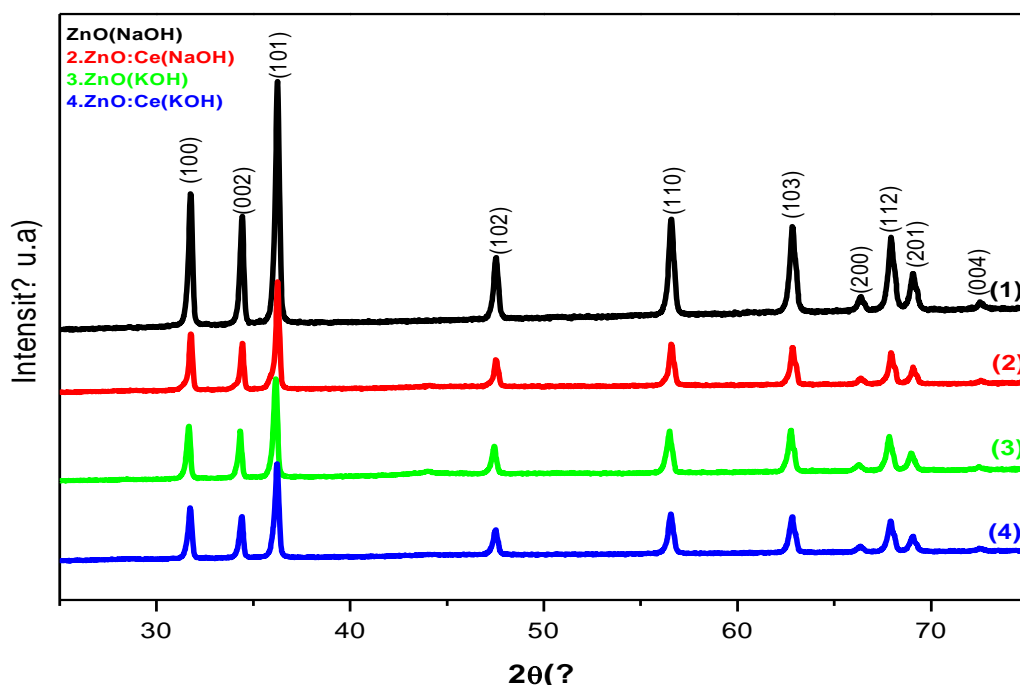


Figure V.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres du ZnO pur et dopé au Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

Dans le cadre d'une étude plus détaillée sur l'impact des bases acoustiques ainsi que le dopant cérium, la figure V.2 est la mieux adaptée. Elle représente un agrandissement des 3 pics les plus intenses [(100), (002) et (101)] de l'oxyde de zinc en poudre. Les pics DRX des poudres du ZnO et ZnO:Ce élaborées avec NaOH sont plus intenses comparés à ceux des mêmes nanostructures (ZnO et ZnO:Ce) mais élaborées avec KOH. Cela peut être dû aux valeurs de pH des solutions et à la solubilité élevée du KOH dans l'eau par rapport au NaOH. Ikino et *al.* [Ikino2012] ont rapporté que la pureté des nano-poudres de ZnO produites augmentait à mesure que le pH augmentait et, seulement à pH=12, les poudres de ZnO sont pures à 100% sans aucun contaminant ou mélange avec d'autres composés. Baruah et Dutta [Baruah 2009] ont rapporté que la croissance de ZnO est améliorée dans le milieu basique. Il a été également souligné que l'augmentation du pH provoquerait une diminution de l'intensité de diffraction et cela est dû à la dissolution des particules de ZnO dans un milieu riche en OH⁻ [Yuan 2014]. D'autre part, on a rapporté que la dissolution du ZnO se produisait en présence d'une grande concentration d'ions OH⁻ (i.e. à pH supérieur) [Daneshvar 2007]. De cette démonstration, nos résultats sont bien justifiés [pour ZnO pur, pH (ZnO(NaOH)) = 12,78 versus pH (ZnO(KOH)) = 13,37 et pour ZnO:Ce, pH (ZnO:Ce(NaOH)) = 12,80 versus pH (ZnO:Ce(KOH)) = 13,21)]. Par ailleurs, un léger décalage des positions des pics de diffraction vers les angles supérieurs a été observé et seulement pour les échantillons élaborés avec la base acoustique KOH. De plus, l'intensité des pics de diffraction correspondante aux poudres ZnO par rapport à celle de ZnO:Ce sont pratiquement aux mêmes niveaux ou légèrement inférieure. George et *al.* [George 2011] ont expliqué que les variations d'intensité des pics pouvaient être affectées par le changement de densité électronique dû à la substitution d

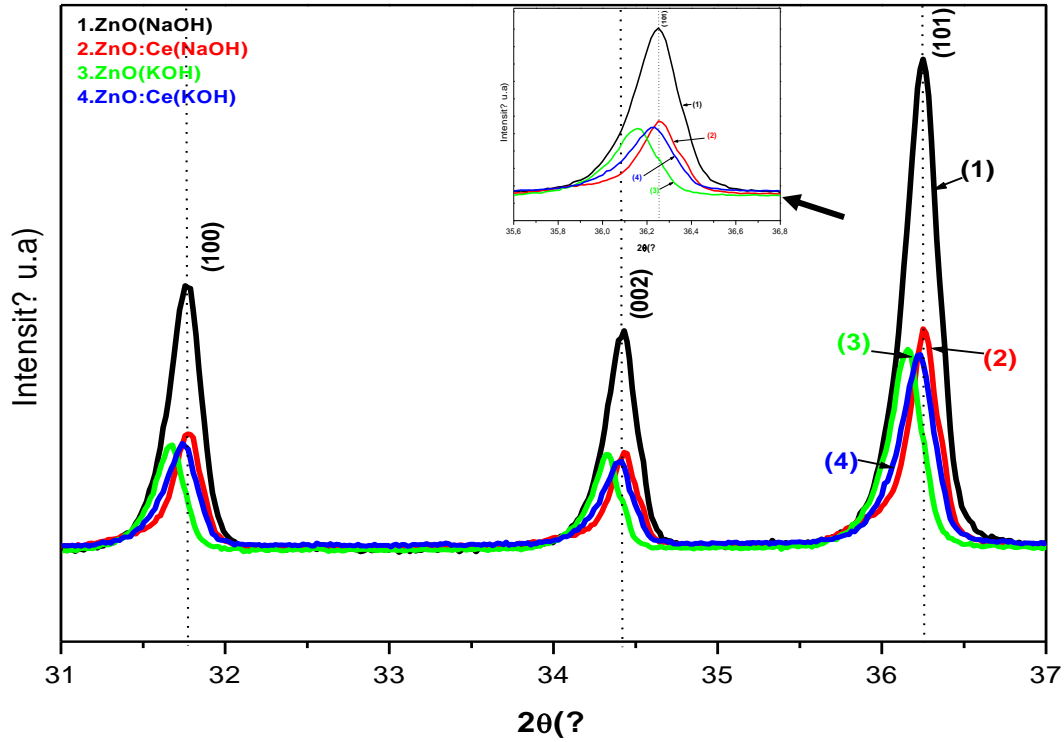


Figure V.2 : Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH (en insertion, le grossissement du pic (101)).

Tous les paramètres structuraux de nos échantillons sont calculés et répertoriés dans le tableau V-1. Sur la base de ces données, nous notons que les paramètres de la maille des nano-poudres ZnO synthétisés avec le NaOH se rapprochent à ceux du fichier standard (JCPDS n°79-2205), alors que ceux des nano-poudres ZnO élaborés avec KOH sont plus élevés. Néanmoins, avec le dopage Ce, une diminution des paramètres du réseau a été observée pour l'ensemble des poudres ZnO. Cela peut être expliqué par le remplacement des sites Zn^{2+} par des ions Ce^{3+} [Xia 2013]. Quant à la valeur de la longueur de la liaison $l_{(\text{Zn-O})}$ de ZnO pur, elle est en bon accord avec la valeur de la liaison Zn-O rapportée, qui est de 0.19776 nm. Cependant, pour les nanotiges de ZnO dopé Ce, l est légèrement différente de celle du ZnO pur. Le léger changement a mis en évidence le fait que le ZnO:Ce a une structure de réseau modérément affectée par rapport à celle de ZnO pur. D'autre part, les valeurs du rapport c/a sont presque constantes et présentent une bonne corrélation avec la

valeur standard (1,60). La tendance suggère que malgré un rayon plus grand ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$), l'ion Ce^{3+} est capable de remplacer l'ion Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) dans la matrice avec peu ou pas d'effet sur la structure cristalline globale [George 2011].

Les différents paramètres structuraux répertoriés dans le tableau V-1 sont calculés suivant des formules décrites au chapitre III.

Tableau V-1 : Récapitulatif des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V et la longueur de liaison Zn-O (l).

Echantillon	a (nm)	c (nm)	c/a	V (\AA^3)	l (nm)
ZnO(NaOH)	0.3250	0.5206	1.6018	47.522	0.19773
ZnO:Ce(NaOH)	0.3248	0.5204	1.6022	47.925	0.19763
ZnO(KOH)	0.3260	0.5220	1.6012	48.042	0.19834
ZnO:Ce(KOH)	0.3252	0.5210	1.6020	47.715	0.19788
JCPDS N°79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	47.629	0.19776

L'introduction d'élément dopant ou la variation des paramètres d'élaboration peuvent altérer les propriétés structurales des poudres ZnO ou même entraîner une détérioration de leurs qualités cristallines.

Suite à cette étude, nous allons à travers une autre technique d'analyse procéder à la détermination de la morphologie des différentes nanoparticules de ZnO élaborées, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB).

V.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures (V.3 et V.4) regroupent les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenues et mises en évidence par la microscopie électronique en balayage (MEB). Les figures V.3 (a et b) montrent les images MEB des nanostructures de ZnO pures et dopées au Ce, respectivement, élaborées avec NaOH. L'image MEB révèle que la majorité des nanoparticules de ZnO préparées ont une morphologie de nanotiges semblables à des crayons

caractérisés par différents diamètres et longueurs. Des nanostructures de ZnO similaires ont également été observées par d'autres chercheurs dans leurs synthèses [Krishna 2010 ; Wahab 2010; Chen 2015]. Dans le cas des nanoparticules du ZnO pur (figure V.3.a), on a pu remarquer la présence d'une forme majoritaire qui est celle d'un crayon dont l'une de ses extrémités est pointue, et autre belle forme minoritaire qui est celle d'une étoile. Les nanotiges d'oxyde de zinc développés présenteraient des surfaces lisses avec une morphologie hexagonale dont la longueur est entre 1 et 5,5 μm , et un diamètre de 125 à 300 nm. Quant à leur répartition, on ne distingue aucune manière précise, les nanotiges se sont réparties de façon aléatoire cherchant à s'agglomérer pour former une morphologie étoilée. Quant à celle des nanoparticules de ZnO:Ce (figure V.3.b), elle est comparable à des nanotiges en forme de crayon où chacun d'entre eux se compose d'une pointe de stylo et d'un support dont la longueur est entre 2 et 7 μm et un diamètre compris entre 100 à 300 nm. Les nanotiges de ZnO dopés n'ont pas d'orientation préférentielle et aucune agglomération n'a été observée entre les particules. Ce résultat indique que la présence de phase d'oxyde de cérium à structure fluorée modifie le mode d'agglomération des cristallites de ZnO [Meddouri 2016].

D'autre part, la figure V.4 regroupe les images MEB des nanoparticules de ZnO élaborées avec la base KOH. L'image (figure V.4.c) révèle la morphologie des nano-poudres du ZnO pur. Comme on peut le constater, les nanostructures de ZnO dévoilent une forme de fleur. Cette dernière est à l'œuvre d'une agglomération de nanotiges hexagonales. La visualisation d'une micro-fleur, nous permet de constater que l'origine de ces nanotiges n'est pas le centre de la fleur (pas homocentrique). Les nanotiges hexagonales se caractérisent par une longueur comprise entre 1,5 et 3 μm et un diamètre moyen de 250 nm. En revanche, l'introduction du cérium (Ce) lors de l'élaboration des poudres du ZnO a conduit à un changement de morphologie (figure V.4.d). On distingue des nanotiges de ZnO isolés avec une répartition aléatoire et orientés vers différentes directions. Le dopant cérium a joué le rôle d'inhibiteur, car il a empêché l'agglomération des nanotiges. Quant aux principales caractéristiques de ces nanotiges, elles ont une longueur entre 1 et 3,5 μm et un diamètre moyen d'environ 300 nm.

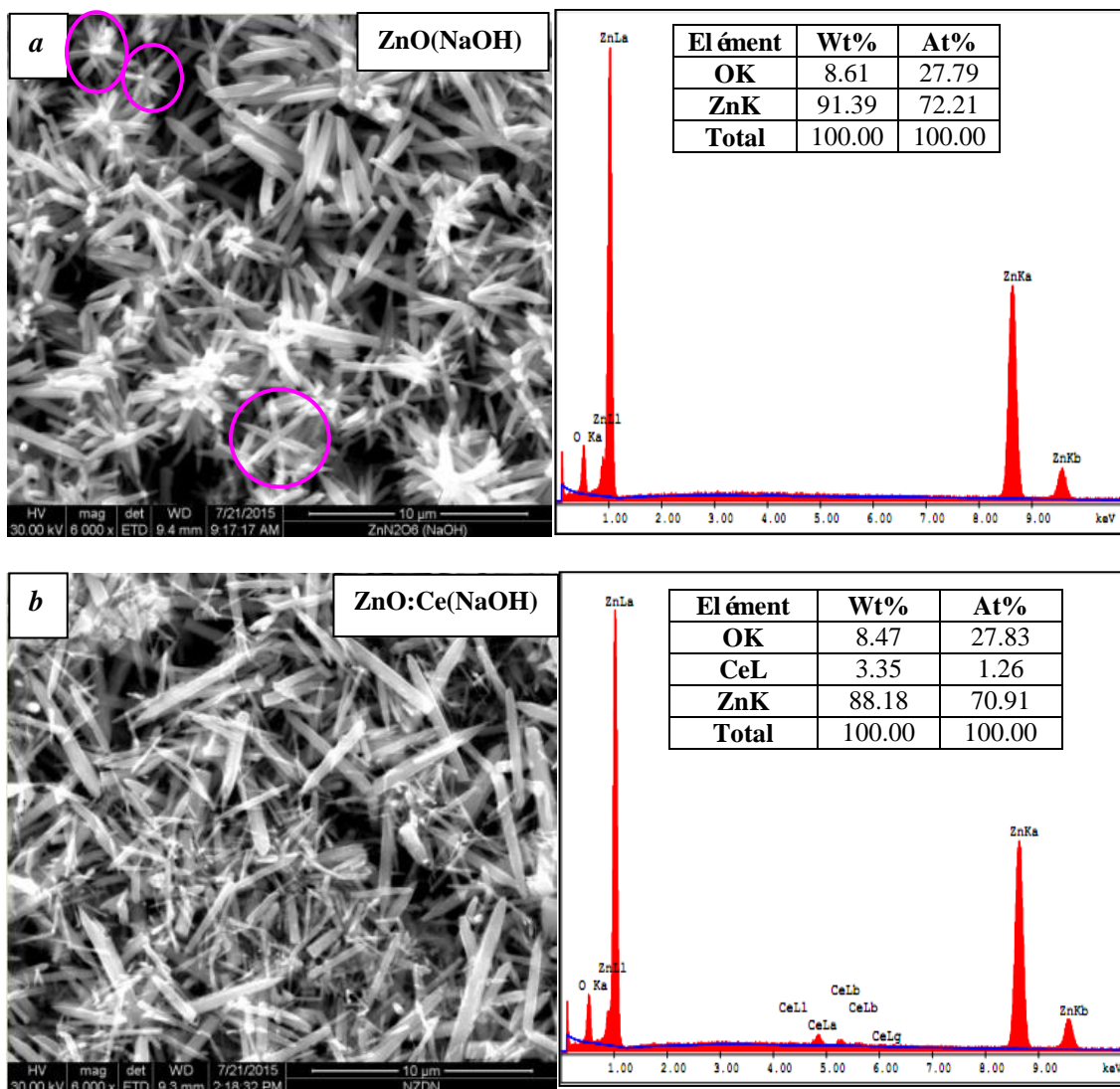


Figure V.3 : Images MEB (a,b) et EDAX correspondantes aux nano-poudres ZnO pures et ZnO:Ce dopées élaborées avec NaOH.

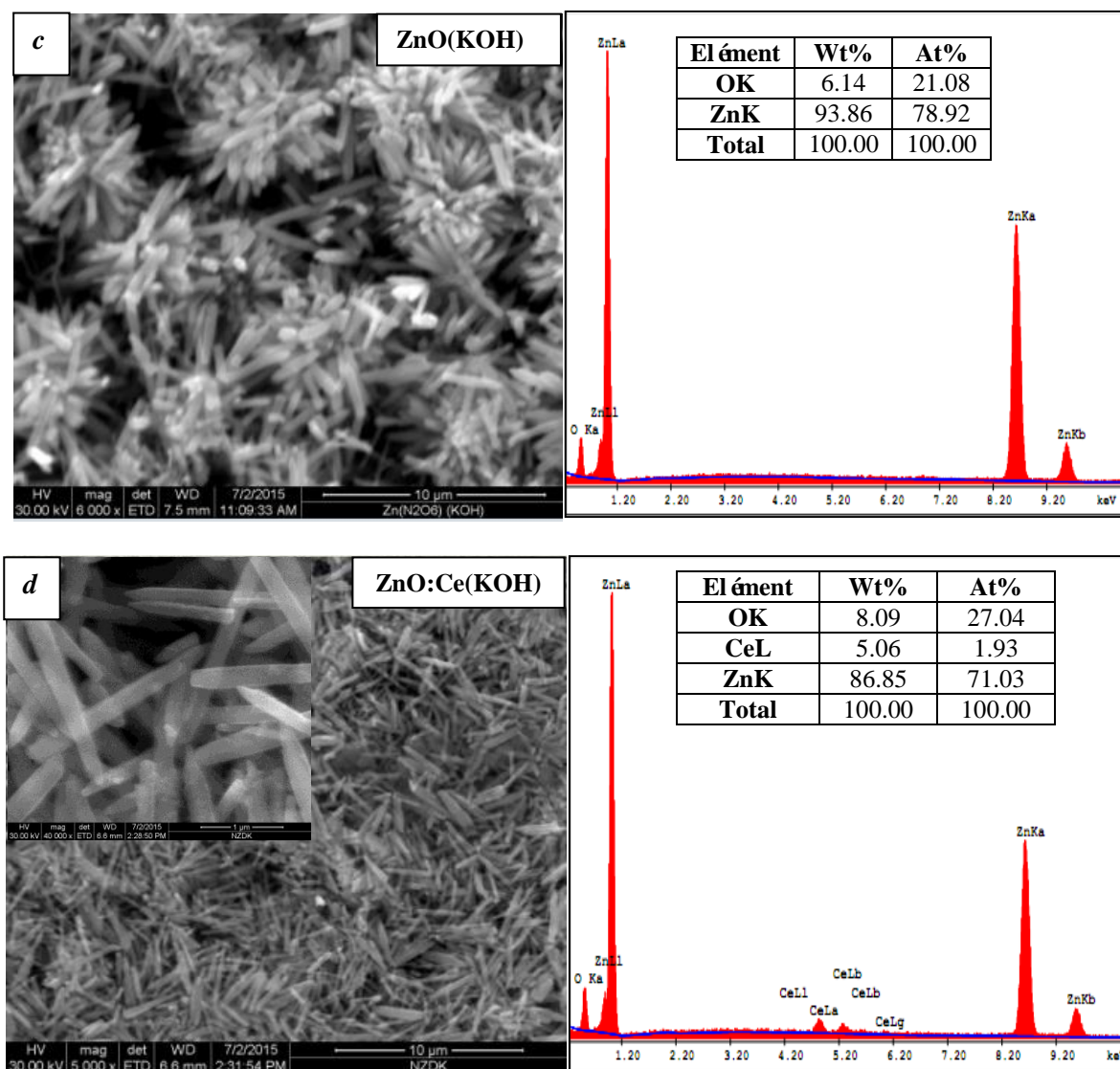


Figure V.4 : Images MEB (c,d) et EDAX des nano-poudres ZnO pures et ZnO:Ce dopées élaborées avec KOH.

Les résultats démontrent que les formes des nanostructures du ZnO obtenues dépendent des conditions d'élaboration à savoir la nature des précurseurs et le dopage cérium.

Une analyse élémentaire des échantillons ZnO et ZnO:Ce a été réalisée par spectroscopie dispersive en énergie à rayons X (EDX ou EDAX), en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB).

V.2.3 Composition chimique des nanoparticules de ZnO

Des analyses spectroscopiques dispersives en énergie (EDAX) ont été menées afin de déterminer la composition chimique des nanoparticules élaborées, et quantifier la répartition des espèces chimiques au sein de nos échantillons. Dans notre cas, l'analyse EDAX va confirmer la présence d'éléments Zn, O et Ce dans les matériaux synthétisés. Les figure V.3 et figure V.4 représentent les spectres des poudres ZnO et ZnO:Ce avec des pics nets et intenses pour certains atomes et moins intenses pour d'autre. Ces pics sont associés aux atomes de Zn, O et Ce. Le pourcentage atomique mesuré de ces éléments est d'environ 70 à 78% pour l'atome de zinc, de 20 à 27% pour l'atome d'oxygène et de 1,26 à 1,93% pour l'atome de cérium (échantillons dopés). Nous constatons que nos échantillons étaient riches en zinc. L'analyse EDAX a démontré que Zn, O et Ce n'étaient que les seuls éléments présents dans nos échantillons. Les résultats EDAX ont confirmé la synthèse de nanoparticules du ZnO pur et dopé Ce. Ainsi, il a été conclu qu'il n'y avait pas d'impuretés dans les échantillons synthétisés, ce qui est en corrélation avec les résultats de DRX.

Dans ce qui suit, nous allons procéder à la caractérisation vibrationnelle des nanostructures synthétisées par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrophotométrie μ -Raman qui viennent en complément de celles des données par la diffraction des rayons X sur la structure des nanotiges synthétisés.

V.3 Caractérisations vibrationnelles

V.3.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse non destructive utilisée pour la caractérisation des liaisons moléculaires. Celle-ci, et à travers l'analyse des bandes d'absorption, permettra de remonter à la nature des différentes liaisons existantes dans nos échantillons. La figure V.5 représente l'ensemble des résultats d'analyse infrarouge des nanopoudres préparées. Une série de pics d'absorption allant de 400 à 4000 cm^{-1} a été obtenue. Ces raies d'absorption correspondent aux modes de vibration de certaines impuretés telles que l'hydroxyle, le groupement carbonyle et l'alcane présents dans les nanoparticules. On peut distinguer une large bande d'absorption principale à 3454 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui révèle l'existence d'une faible quantité de molécules d'eau [AlZoubi 2018]. On a observé aussi la présence du dioxyde de carbone (CO_2)

à $\sim 2363 \text{ cm}^{-1}$ provenant de l'atmosphère [Bhattacharjee 2011; Singh 2015]. La bande est plus intense pour les nanostructures de ZnO élaborées avec KOH (voir figure V.5). Par ailleurs, le petit signal enregistré à environ $\sim 2921 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribué au mode de vibration d'élongation asymétrique C-H [Dhanalakshmi 2017]. Le pic enregistré à environ 1618 cm^{-1} peut probablement être assigné à la vibration de flexion OH [Kumar Sharma 2016]. De même, la bande d'absorption à 1432 cm^{-1} est due à la flexion C-H [Chandrakala 2012]. Quant au petit pic à 1028 cm^{-1} , il peut être attribué à une déformation C=O [Bandyopadhyay 2002]. L'apparition d'une faible bande à 883 cm^{-1} dans le spectre est assignée à la vibration de flexion dans le plan des ions NO_3^- [Lal 2015]. Par ailleurs, dans la région infrarouge, un mode de vibration d'élongation Zn-O (à $\sim 511 \text{ cm}^{-1}$) a été obtenu, celui-ci confirmant la formation de ZnO [Wahab2011 ; Malik 2019]. Tous les pics du mode d'élongation sont révélateurs d'une synthèse réussie des nanostructures de ZnO malgré la présence de certaines impuretés (dont l'intensité est insignifiante), confirmant la pureté des nanostructures ZnO élaborées.

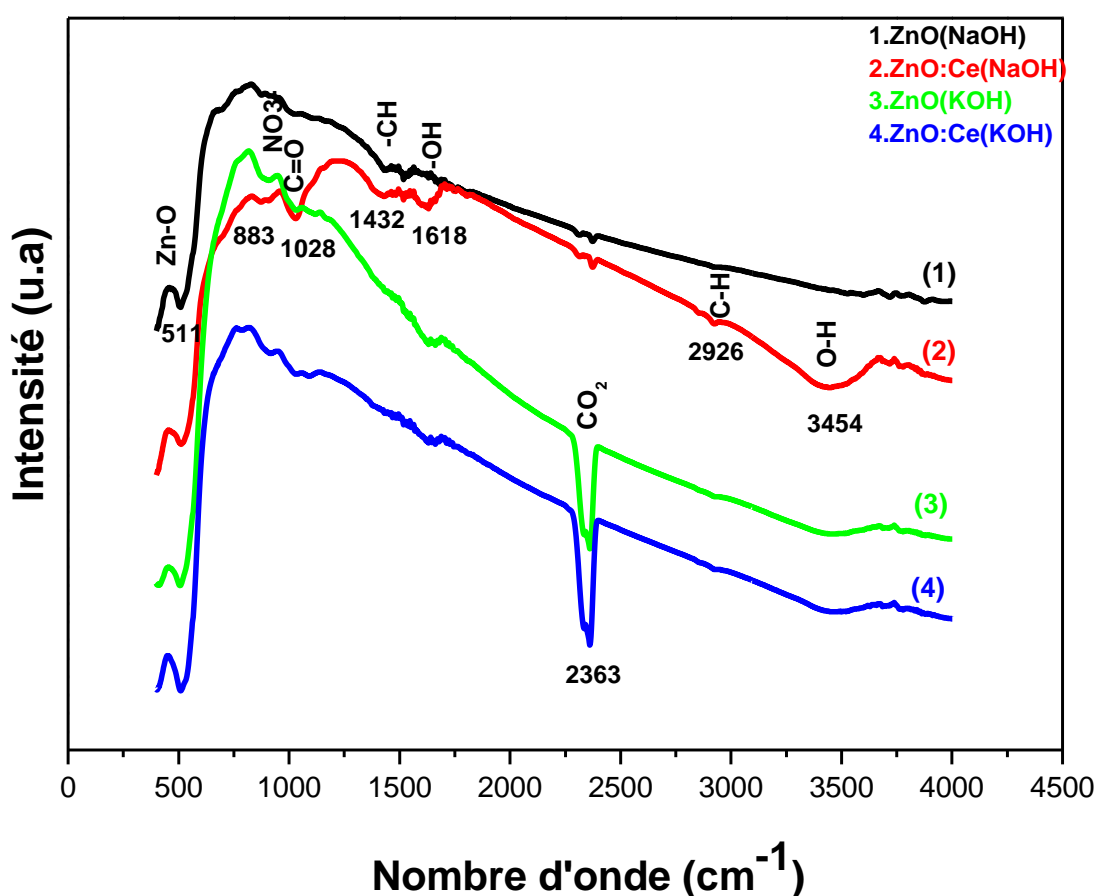


Figure V.5 : Spectres FTIR des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

V.3.2 Spectrophotométrie μ -Raman

Cependant, et pour une étude plus complète des nanostructures élaborées de ZnO, la spectrophotométrie μ -Raman va déterminer les phases structurales des nanoparticules synthétisées et sonder les éventuels défauts / impuretés au sein des nanoparticules, sachant que les spectres Raman sont sensibles aux défauts cristallins et structuraux d'un matériau [Goswami 2013]. Nos spectres μ -Raman, correspondant aux nanoparticules de ZnO et ZnO:Ce sont enregistrés dans l'intervalle [200 - 600 cm^{-1}] et représentés sur la figure V.6. Comme on peut le constater, les spectres de ZnO pur présentent plusieurs pics à 267, 333, 379, 404, 418, 438 et 534 cm^{-1} , qui sont attribués aux phonons optiques de ZnO. Un pic principal intense pointu et dominant est observé à 438 cm^{-1} . Celui-ci est attribué au mode de vibration des phonons optiques à haute fréquence E_2 (high) [Ashkenov 2003 ; Jacobsson 2009 ; Šćepanović 2009] produit principalement par le déplacement d'atomes d'oxygène plus légers [Alim 2005 ; Goswami 2013]. De plus, le mode vibrationnel E_2 (high) est caractéristique de la phase hexagonale wurtzite de ZnO [Chen 2008]. Le pic à 418 cm^{-1} , qui est aussi intense que le précédent, est assigné au mode E_1 (TO) en raison de la présence de lacunes d'oxygène ou d'interstitiel de zinc [Samuel 2010]. Ristic et *al.* ont rapporté que ce pic est généralement observé dans les gros cristaux de ZnO [Ristic 2005]. Ces résultats sont en bon accord avec nos mesures EDAX et nos images MEB (figure V.3 et figure V.4). La bande d'absorption de plus faible intensité observée à $\sim 333 \text{ cm}^{-1}$, peut être attribuée au spectre Raman du second ordre issu des phonons limites de zone [E_2 (high) - E_2 (low)] et ne peut être trouvée que lorsque les nanostructures de ZnO sont monocristallines [Ahmed 2014 ; Iqbal 2009 ; Yang 2005 ; Cuscó 2007]. Le pic situé à $\sim 378 \text{ cm}^{-1}$ est assigné au mode vibratoire optique transversal A_1 (TO) du ZnO wurtzite [Wang 2007 ; Jayachandriah 2017]. Le pic observé à $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribué au spectre Raman du second ordre provenant des phonons de limite de zone [E_2 (low) + E_2 (high)] en raison de la combinaison de modes du premier ordre. Le pic situé à environ 404 cm^{-1} peut être assigné au mode polaire A_1 (TO). D'autre part, Korepanov et *al.* [Korepanov 2019] ont observé un pic à 407 cm^{-1} et l'ont attribué au mode phonon optique E_1 (TO). La bande à faible intensité observée à $\sim 267 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux lignes de plasma du laser utilisé [Samuel 2010]. Tabib et *al.* et Diaz-Reyes et *al.* [Tabib 2016 ; Diaz-Reyes 2015] ont signalé un pic à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ et l'ont attribué au mode silencieux B_1 (low) dans la wurtzite ZnO.

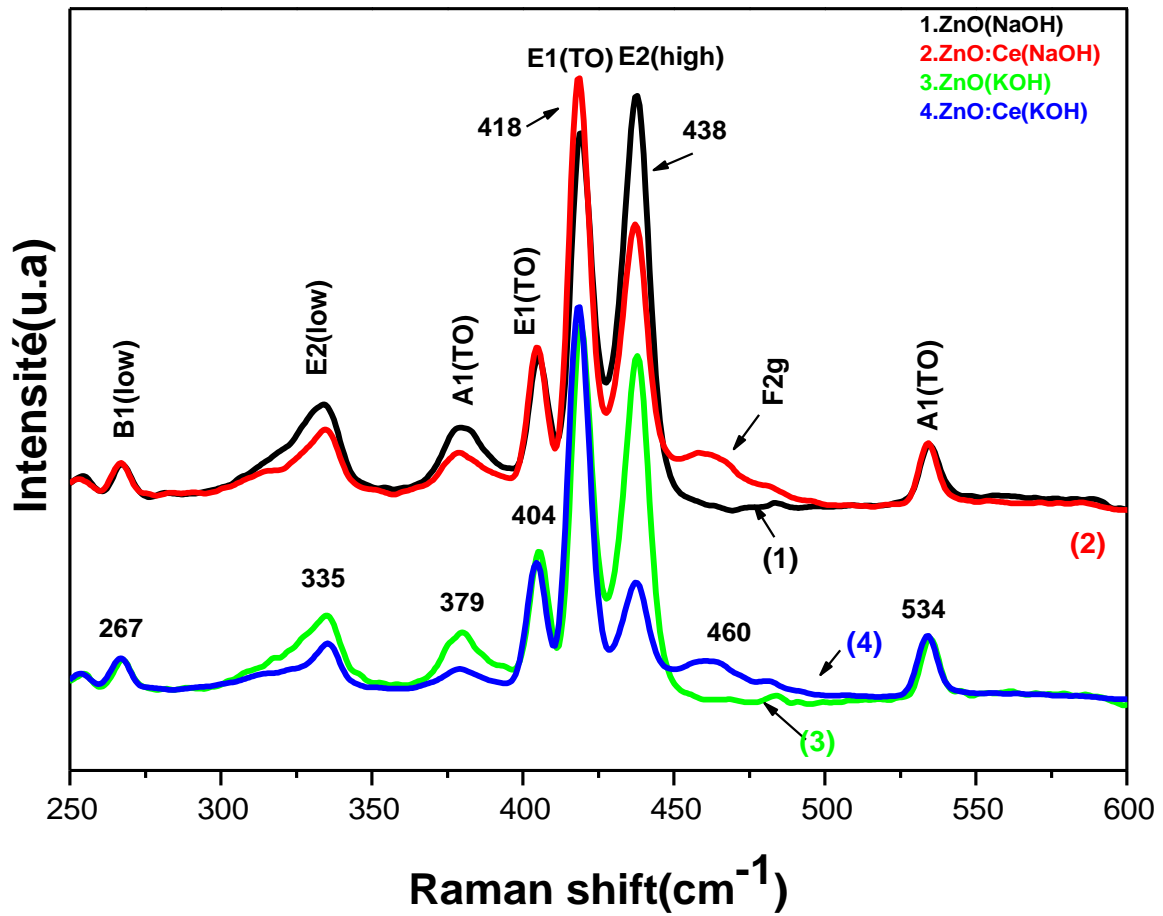


Figure V.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

D'autre part, la comparaison des spectres μ -Raman des nanotiges purs et dopés Ce révèle la présence des mêmes modes vibratoires dans l'ensemble des échantillons. Néanmoins, les nanotiges de ZnO dopés présentent une bande d'absorption de faible intensité à environ 460 cm^{-1} , et selon Kosacki et *al.* [Kosacki 2002], elle correspond au mode d'elongation symétrique de l'unité vibrationnelle $[\text{Ce}-\text{O}_8]$. Ce mode de vibration est Raman-actif typique d'une structure cristalline de la fluorite, où les atomes d'oxygène vibrent symétriquement autour du cation [Saitzek 2008]. Par ailleurs, on peut observer sur la figure V.6 (cas de dopage), que l'intensité du pic correspondant au mode $E_1(\text{TO})$ (à 418 cm^{-1}) des nanotiges de ZnO change légèrement dans tous les échantillons, indiquant une même morphologie (nanotiges) pour le ZnO que par les images MEB. D'autre part, l'intensité du mode $E_2(\text{high})$ (à 438 cm^{-1}) diminue considérablement pour l'ensemble des échantillons dopés élaborés soit

avec NaOH ou KOH. Cela est peut-être dû à l'effet des ions dopants Ce^{3+} sur la direction de croissance des nanotiges. Il convient également de noter que l'analyse spectrale Raman révèle que la position du pic de E_2 (high) passe à des fréquences plus basses dans le cas de ZnO:Ce, ce décalage de position s'accompagne également d'une baisse d'intensité et d'un élargissement des pics. Étant donné que les fréquences vibratoires du mode E_2 (high) sont liées aux vibrations des atomes d'oxygène, un dopage par substitution des atomes d'oxygène dans le réseau de ZnO pourrait modifier les fréquences vibratoires des échantillons de Ce-ZnO. Udayabhaskar et al. et Rajalakshmi et al. [Udayabhaskar 2014; Rajalakshmi 2000] ont rapporté que le décalage du pic du mode E_2 (high) résultent de l'effet des changements locaux induits par le dopage (impuretés) est produit dans le système ZnO, provoquant plus tard le confinement spatial des phonons.

V.4 Conclusion

Des nanoparticules du ZnO pur et dopé Ce, ont été synthétisées avec succès par la voie hydrothermale à partir des nitrates de zinc. L'effet des précurseurs (NaOH, KOH) et du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des nanoparticules de ZnO ont été étudiés par différentes techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X a confirmé la présence des cristallites de ZnO de structure hexagonale. Les pics correspondants aux cristallites du ZnO pur et dopé sont bien définis et témoignent de leurs bonnes qualités cristallines. L'analyse des nano-poudres ZnO par DRX présente une structure hexagonale wurtzite. Les poudres du ZnO pur élaborées avec NaOH ont une meilleure qualité cristalline par rapport à celles synthétisées avec KOH. Le dopage au cérium a détérioré la qualité cristalline des cristallites de ZnO. Des nanostructures en forme de nanotiges semblables à des crayons (forme dominante), étoiles et fleurs ont été trouvées pour les nanoparticules du ZnO pur, ce qui a été confirmé par les images MEB. La morphologie des nanostructures de ZnO a changé avec l'incorporation de cérium (Ce), car celui-ci avait empêché l'agglomération des nanotiges. L'analyse EDAX a confirmé la présence seulement des atomes Zn, O et Ce dans les nanostructures du ZnO dopé. L'analyse FT-IR a confirmé la présence de groupement fonctionnel correspondant aux nanoparticules de ZnO. L'analyse μ -Raman a, en outre, confirmé la structure hexagonale wurtzite du ZnO par la présence du pic correspondant au mode E_2 (high) relativement intense et, de plus, ce pic est synonyme d'une bonne qualité cristalline. Dans les nano-poudres élaborées avec NaOH, le pic d'intensité

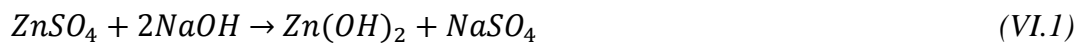
$E_2(\text{high})$ est supérieur à celui des nano-poudres ZnO synthétisés avec KOH. Ce résultat corrobore avec celui de la DRX. L'incorporation des ions Ce^{3+} dans le réseau ZnO conduit à décalage des pics Raman vers les basses fréquences et un élargissement du spectre vibrationnel. Enfin, l'influence de la nature chimique des précurseurs sur la nanostructure des poudres a été déterminée. Cette étude a montré que l'utilisation de bases fortes telles que KOH ou NaOH ou l'incorporation d'élément dopant pouvaient modifier considérablement les différentes propriétés des nanostructures de ZnO.

Chapitre VI : Propriétés des nanostructures de ZnO et ZnO:Ce élaborées avec le sulfate de zinc

VI.1 Introduction

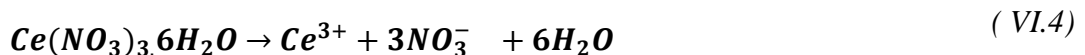
Il est bien connu que les matériaux nanostructurés ont des propriétés définies par leurs tailles nanométriques et qui leur procurent des propriétés intéressantes à cette échelle. C'est l'une des raisons pour laquelle cette classe de matériaux est considérée comme particulièrement intéressante, et dont l'opportunité est de réaliser ces «matériaux par conception». Ces nanomatériaux peuvent être fabriqués à l'aide de procédés peu coûteux et pour une vaste gamme d'applications. Dans notre étude, nous allons élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) par une simple synthèse hydrothermale à basse température, afin d'obtenir des nanoparticules dont les propriétés structurales, morphologiques et vibratoires sont différentes. Pour cela, nous allons utiliser le sulfate de zinc (ZnSO_4) et les bases caustiques (le NaOH et le KOH) comme précurseurs, et en gardant d'autres paramètres de réaction constants, voir aussi introduire un dopant qui est le cérium (Ce).

Les réactions chimiques possibles et correspondantes à la formation d'oxydes de zinc (ZnO) sont décrites comme suit [Panda 2013]:



Pour le ZnO dopé cérium

Cas de dopage:



VI.2 Caractérisations structurale, morphologique et composition chimique

VI.2.1 Diffraction des Rayons X(DRX)

La figure VI.1 représente les diffractogrammes DRX des poudres ZnO pur et dopé cérium (ZnO:Ce) élaborées par voie hydrothermale avec le sulfate de zinc (ZnSO_4) comme source des ions Zn^{2+} . On voit clairement la formation de ZnO monophasique stable avec une structure cristalline hexagonale (de type wurtzite) pour l'ensemble des poudres ZnO pur et dopé avec deux sources alcalines (NaOH ou KOH). L'ensemble des diagrammes DRX correspondant aux ZnO pur et dopé sont semblables et possèdent des pics aigus avec différentes intensités. Le pic le plus intense correspond au plan (101), et c'est le pic le plus répandu pour l'ensemble des nanostructures de ZnO [Sambath 2012]. D'autre part, aucun pic lié à des formes cristallines de composés à base de cérium ou de cérium lui-même n'est détecté. Ces résultats révèlent la haute qualité cristalline des différentes poudres élaborées de ZnO. Pour les nanostructures de ZnO dopé Ce, les composés ou précipités liés aux atomes de cérium ne se sont pas formés, pas au cours de la croissance indiquant que les ions Ce^{3+} sont bien incorporés dans les sites Zn^{2+} du réseau ZnO [Jung 2012].

Cependant, dans tous les diagrammes, il apparaît un pic d'intensité très faible aux alentours de $43,5^\circ$, ce qui peut être attribué au pic de diffraction le plus important (101) de la wurtzite hexagonale cristalline du métal-zinc (carte n° 00.001.1238). Ce résultat indique que la voie de synthèse hydrothermale de particules de ZnO utilisant un précurseur de sulfate de zinc conduit à l'obtention des échantillons riches en atomes de Zn. Ce pic s'avère être le plus prononcé dans l'échantillon ZnO:Ce (KOH).

Pour mieux illustrer l'impact des différents hydroxydes alcalins ainsi que l'incorporation des atomes Ce dans le réseau ZnO, nous avons sélectionné et étudié les pics les plus dominants [(100), (002) et (101)] qui sont représentés sur la Figure VI.1. On a remarqué que les pics de ZnO (NaOH) pur et ZnO:Ce (NaOH) sont plus intenses comparés à ceux de ZnO (KOH) et ZnO:Ce (KOH). Cela est peut-être dû au pH et à la haute solubilité de KOH dans l'eau par rapport à celle du NaOH. Daneshvar et *al.* [Daneshvar 2007] ont rapporté que la dissolution du ZnO se produisait en présence d'une forte concentration d'ions OH^- (pH élevé). Dans notre cas, on a trouvé $\text{pH}_{(\text{NaOH})}=12,70$ contre $\text{pH}_{(\text{KOH})}=13,32$ pour les solutions du ZnO pur et $\text{pH}_{(\text{NaOH})}=12,83$ contre $\text{pH}_{(\text{KOH})}=13,26$ pour les solutions du ZnO dopé. De plus, de nombreuses études ont été réalisées et elles ont évoqué de différents effets du pH sur les

propriétés de ZnO [Wahab 2009 ; Ashraf 2015]. Il a été montré par exemple, que le NaOH est l'hydroxyde alcalin qui donne une meilleure qualité cristalline de ZnO que le KOH.

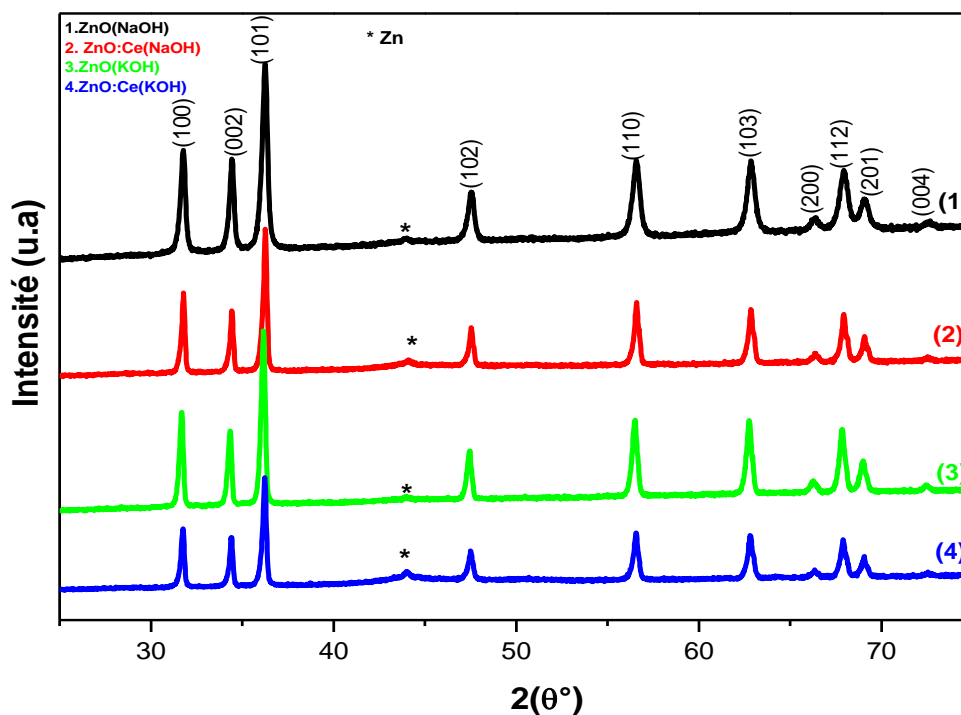


Figure VI.1 : Diffractogrammes DRX des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce synthétisés avec NaOH et KOH.

Sur la base des données du tableau VI.1, nous notons que les paramètres de maille du ZnO pur élaboré avec NaOH sont inférieurs à ceux de la poudre ZnO standard (*JCPDS N° 79-2205*), alors que ceux du ZnO pur synthétisé avec KOH se révèlent être plus grands. Par ailleurs, et afin de mettre en évidence le dopage des ions Ce^{3+} dans le réseau ZnO, une comparaison minutieuse des positions des pics DRX a été faite. Un léger décalage vers les angles supérieurs 2θ a été observé dans le cas des poudres ZnO:Ce (KOH) [par exemple, on a observé un décalage de la position du pic (111) ZnO (KOH) pur de $36,16^\circ$ vers la position $36,23^\circ$ pour le ZnO:Ce (KOH) (voir (figure VI.2)], par contre aucun changement de position n'a été détecté dans le cas des poudres ZnO:Ce (NaOH). Sachant que le changement de position des pics est essentiellement lié aux paramètres de maille. George et *al.* ont rapporté que la diminution des paramètres de maille peut être attribué au remplacement des ions

Zn^{2+} par les ions Ce^{3+} alors que l'augmentation des paramètres de maille peut être due à l'incorporation interstitielle des ions Ce^{3+} dans le réseau de ZnO et par conséquent, à faible concentration en ions Ce^{3+} , l'incorporation interstitielle est privilégiée [George 2011]. À partir du tableau VI.1, on a constaté une diminution des paramètres de maille de ZnO:Ce (KOH) par rapport à ceux de ZnO(KOH) pur. Cette diminution est peut-être attribuée à l'incorporation des ions Ce^{3+} dans le réseau du ZnO. Par ailleurs, les valeurs des paramètres de maille de ZnO:Ce (NaOH) et ZnO (NaOH) purs sont pratiquement inchangés. On peut suggérer que la quantité du dopant Ce est tellement faible qu'elle ne peut être détectée par les mesures DRX. Le dopant Ce n'altère pas la structure cristalline de ZnO dans les deux cas d'hydroxydes alcalins NaOH et KOH mais introduit seulement une légère variation dans leurs paramètres de maille (cas KOH). Afin de compléter l'étude sur les effets des différents surfactants et de l'élément dopant, les valeurs des paramètres structuraux des échantillons élaborés sont calculées et répertoriées dans le tableau VI.1 :

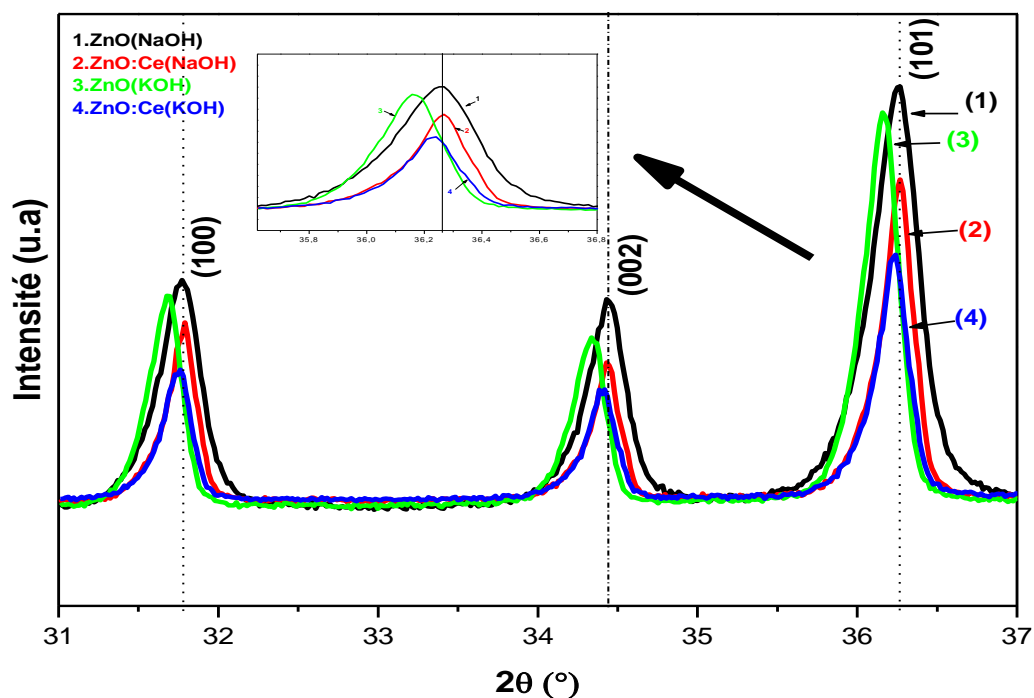


Figure VI.2 : Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des poudres ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH (En insertion le grossissement du pic (101)).

Nous notons que l'introduction des atomes de cérium dans le réseau du ZnO (NaOH) a entraîné une augmentation du volume de la maille ZnO ainsi que la longueur de la liaison

Zn-O. Inversement, le dopage de ZnO (KOH) avec des atomes de Ce a engendré une diminution du volume de la maille et de la liaison Zn-O (voir tableau VI-1).Après l'introduction d'atomes de Ce dans le réseau de ZnO, l'intensité des pics de diffraction DRX décroît, ce qui indique la dégradation de la qualité cristalline des poudres de ZnO après le dopage. D'autre part, le rapport c/a est presque constant et se trouve très proche de la valeur standard (1,60). Les résultats suggèrent que l'incorporation des ions cérium dans la maille de ZnO a peu ou pas d'effet sur la structure cristalline globale du ZnO.

On peut conclure que le dopage a dégradé la qualité cristalline des différentes poudres élaborées, néanmoins son effet dépend de la nature de l'hydroxyde alcalin utilisé.

Tableau VI.1 : Récapitulatifs des principales données cristallines pour les différentes nano-poudres ZnO élaborées à savoir : les paramètres de la maille a et c , le rapport c/a , le volume de la maille V , et la longueur de liaison Zn-O (l).

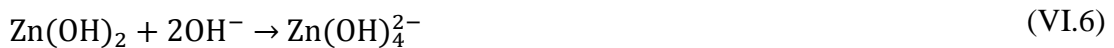
Echantillons	a (nm)	c (nm)	c/a	V (Å ³)	l (nm)
ZnO(NaOH)	0.3249	0.5203	1.6014	47.563	0.19768
ZnO:Ce(NaOH)	0.3248	0.5204	1.6022	47.599	0.19771
ZnO(KOH)	0.3258	0.5219	1.6019	47.971	0.19824
ZnO:Ce(KOH)	0.3251	0.5208	1.6019	47.667	0.19783
JCPDS N°79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	47.629	0.19776

VI.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans la synthèse par voie hydrothermale ou chimie douce, la morphologie des nanostructures de ZnO élaborées dépend fortement des paramètres expérimentaux comme la température, le pH, les précurseurs, les solvants (cas d'hydroxydes alcalins) et le dopage. Dans ce travail, on se focalise sur trois d'entre eux, à savoir les hydroxydes alcalins (NaOH et KOH), le pH et le dopage avec des éléments de terres rares comme le cérium.

Pour déterminer la morphologie des nanostructures de ZnO, les différentes poudres élaborées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images

MEB des poudres de ZnO pur et dopé Ce élaborés avec NaOH ont été présentés sur les figures VI.3.a et VI.3.b respectivement. Celles des poudres de ZnO pur et dopé Ce élaborés avec KOH sont illustrées respectivement sur les figures VI.3.e et VI.3.f. On observe la formation d'un magnifique empilement floral semblable à une rose de sable constituée de nanoparticules de ZnO dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (figure VI.3.a). D'autre part, on peut distinguer deux types de morphologie pour ZnO (KOH) pur : l'une est minoritaire présentant la forme d'une fleur constituée de nanotige de ZnO collées entre elles, et l'autre, majoritaire, possède la forme d'un crayon composé de nanotiges de ZnO. Cette dernière a une longueur de 1,5 à 2,5 μm et un diamètre de 30 à 50nm. D'autre part, la différence de morphologie et de taille des nanostructures de ZnO obtenues avec les différents hydroxydes alcalins (NaOH et KOH) nous laisse penser que ces derniers peuvent jouer un rôle déterminant dans la formation de nanostructures de ZnO étant donné que la formation des cristaux de ZnO en solution s'effectue par deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline [Zhang 2002]. Dans la littérature, il a été rapporté que dans un procédé hydrothermal, l'unité de croissance de ZnO est Zn(OH)_4^{2-} [Shi 2013; Tang 2015]. Cette dernière est obtenue à partir des équations de réaction ci-dessous. Les ions initiaux Zn^{2+} et OH^- sont fournis par $\text{Zn(SO}_4)_2$ et NaOH ou KOH, respectivement :



Il ressort clairement des équations précédentes que la croissance des cristaux de ZnO dépend fortement des concentrations de Zn^{2+} et OH^- et/ou du rapport molaire $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$. Ce dernier est l'un des paramètres les plus influents sur la taille et la distribution des particules de ZnO [Kim 2007, Keneti 2013]. D'autre part, le rapport molaire $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ joue un rôle important dans la formation de ZnO car il permet la détermination de la concentration en ions OH^- qui est un facteur clé de ce processus, autrement dit, il détermine la valeur du pH [Anzlovar 2014; Podlogar 2016]. Wang et al. [Wang 2011] ont rapporté que pour une petite valeur de pH (pH inférieur), le taux de nucléation est relativement élevé ce qui engendre une

grande quantité de noyaux ZnO, par conséquent une faible concentration de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (voir la réaction (VI.7)) (une croissance des cristaux relativement lente). D'autre part, pour une réaction avec un pH élevé la vitesse de nucléation est faible et la croissance cristalline est relativement rapide. En raison du nombre réduit de noyaux et d'un nombre important d'unités de croissance $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Autrement dit, lorsque le taux de croissance domine sur le taux de nucléation, la taille des cristallites augmente tandis que dans le cas de la domination par nucléation, la taille des cristallites diminue [Rajeswari 2011]. Ces explications permettent la compréhension de l'influence du pH de la solution sur la taille des cristallites de ZnO, c'est-à-dire que l'augmentation du pH favorise la formation en solution des espèces telles que $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ responsables de la croissance des cristaux de ZnO, ce qui signifie l'augmentation de la taille des cristallites [Li 1999]. Toutes ces explications données précédemment corroborent avec nos résultats, sachant que le $\text{pH}(\text{NaOH})=12,70$ est inférieur à $\text{pH}(\text{KOH})=13,32$, et donnant lieu à une taille de cristallites de ZnO (NaOH) inférieure à celle de ZnO (KOH) (voir figure VI.3.a et figure VI.4.e).

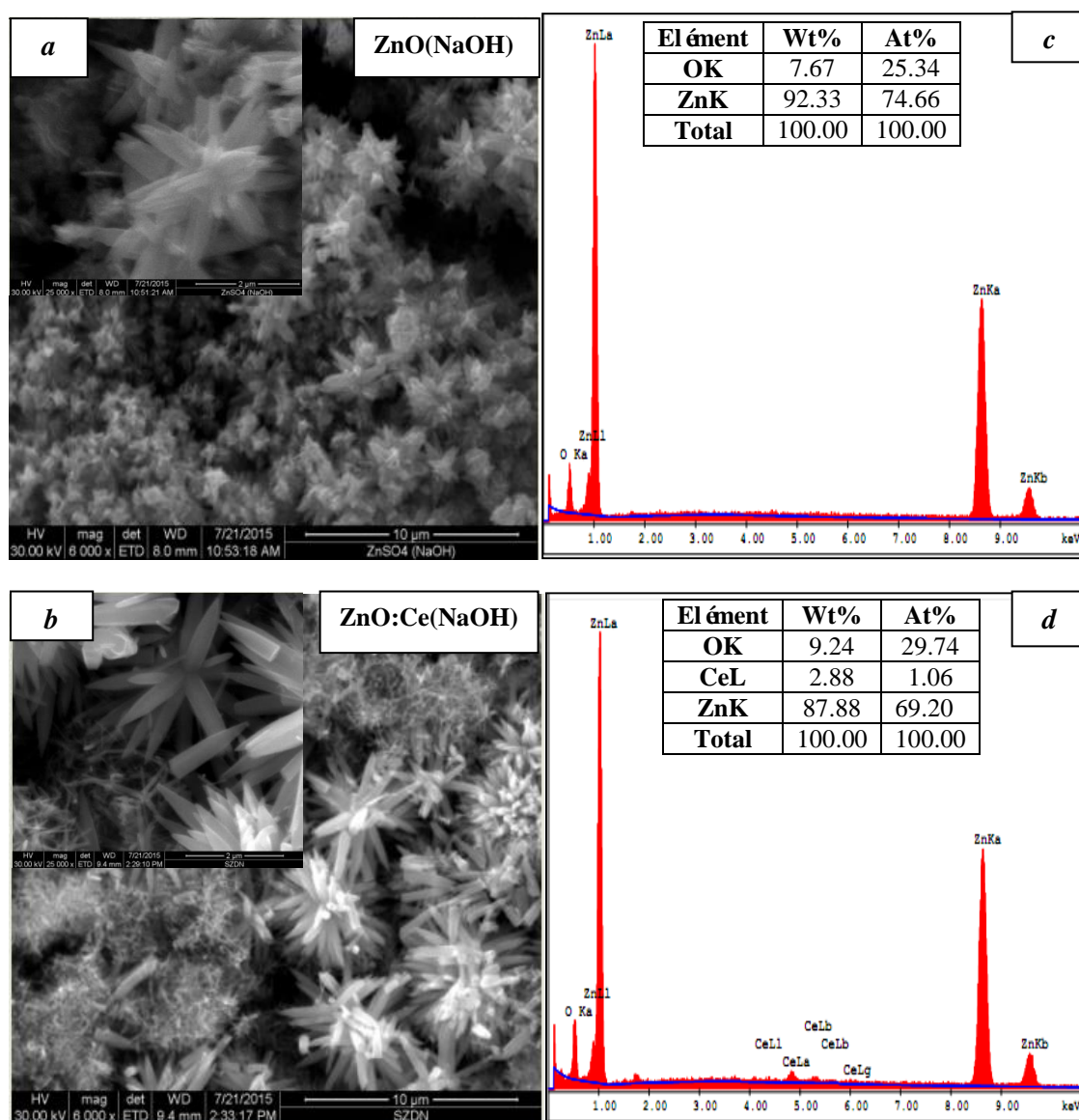


Figure VI.3 : Images MEB (a,b) et EDAX (c,d) correspondantes aux nano-poudres du ZnO pur et ZnO:Ce élaborées avec NaOH.

Cependant, avec l'incorporation des ions Ce^{3+} dans le réseau du ZnO (NaOH), on remarque l'apparition d'une morphologie tridimensionnelle bien définie ressemblant à de jolies fleurs. L'observation détaillée d'une seule microfleur est illustrée sur la figure 3.b (avec un grossissement de $2\mu\text{m}$). L'ensemble de la structure en forme de fleur est composée de nombreuses nanotiges de ZnO dans la croissance est fournie par la partie centrale dite "racine de la fleur". Les nanotiges ont des extrémités pointues, des longueurs et des diamètres

d'environ 1,5 μm et 50nm respectivement. Liang et *al.* [Liang 2015] ont observé une morphologie similaire seulement avec des pétales de fleur en forme de nanofeuilles au lieu de nanotiges.

Par contre, l'ajout des ions Ce^{3+} lors de l'élaboration de ZnO(KOH) n'a engendré qu'une légère modification dans la morphologie des nanostructures de ZnO. Cette dernière présente une forme de tige irrégulière semblable à des crayons et dont le diamètre est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

VI.2.3 Composition chimique des nanoparticules de ZnO

Pour évaluer la composition élémentaire des poudres élaborées, nous avons eu recours à l'analyse EDAX. L'ensemble des résultats ont été représenté sur les figure VI.3.c, figure VI.3.d, figure VI.4.j et figure VI.4.h. Les spectres EDAX ont confirmé la présence seulement des éléments Zn, Ce et O. Les pics obtenus correspondent uniquement à ces 3 éléments. Cela signifie qu'aucun pic lié à d'autres impuretés n'a été détecté. Ainsi, on peut conclure que les nanostructures synthétisées sont du ZnO pur et du ZnO dopé Ce.

D'autre part, en prenant les valeurs de la composition élémentaires des différentes nanostructures, on peut constater que celles-ci sont riches en Zn. Et selon les résultats publiés par Rodnyi et *al.* [Rodnyi 2011], les lacunes d'oxygène (V_O) devraient prédominer dans les cristaux riches en Zn, puisque leur énergie de formation est inférieure à celle des interstitiels de zinc (Zn_i). On observe également que la contribution atomique totale en oxygène chute de 32,94 % (ZnO pur) à 20,20% (ZnO:Ce (KOH)) et de 29,74 % (ZnO:Ce (NaOH)). Ce résultat pourrait être dû à la création de clusters Ce-O plus favorables en milieu KOH. Ces agrégats peuvent jouer un rôle important sur l'agglomération des nanostructures ZnO(KOH): Ce comme décrit ci-dessus. Le rapport atomique calculé $[\text{Ce}] / [\text{Zn}]$ s'est avéré être de 1,06 % dans ZnO dopé Ce synthétisé avec NaOH et de 0,94 % dans des nanotiges préparées avec KOH. Ce résultat indique que les ions cérium sont répartis de manière plus homogène dans la solution de KOH que dans celle de NaOH.

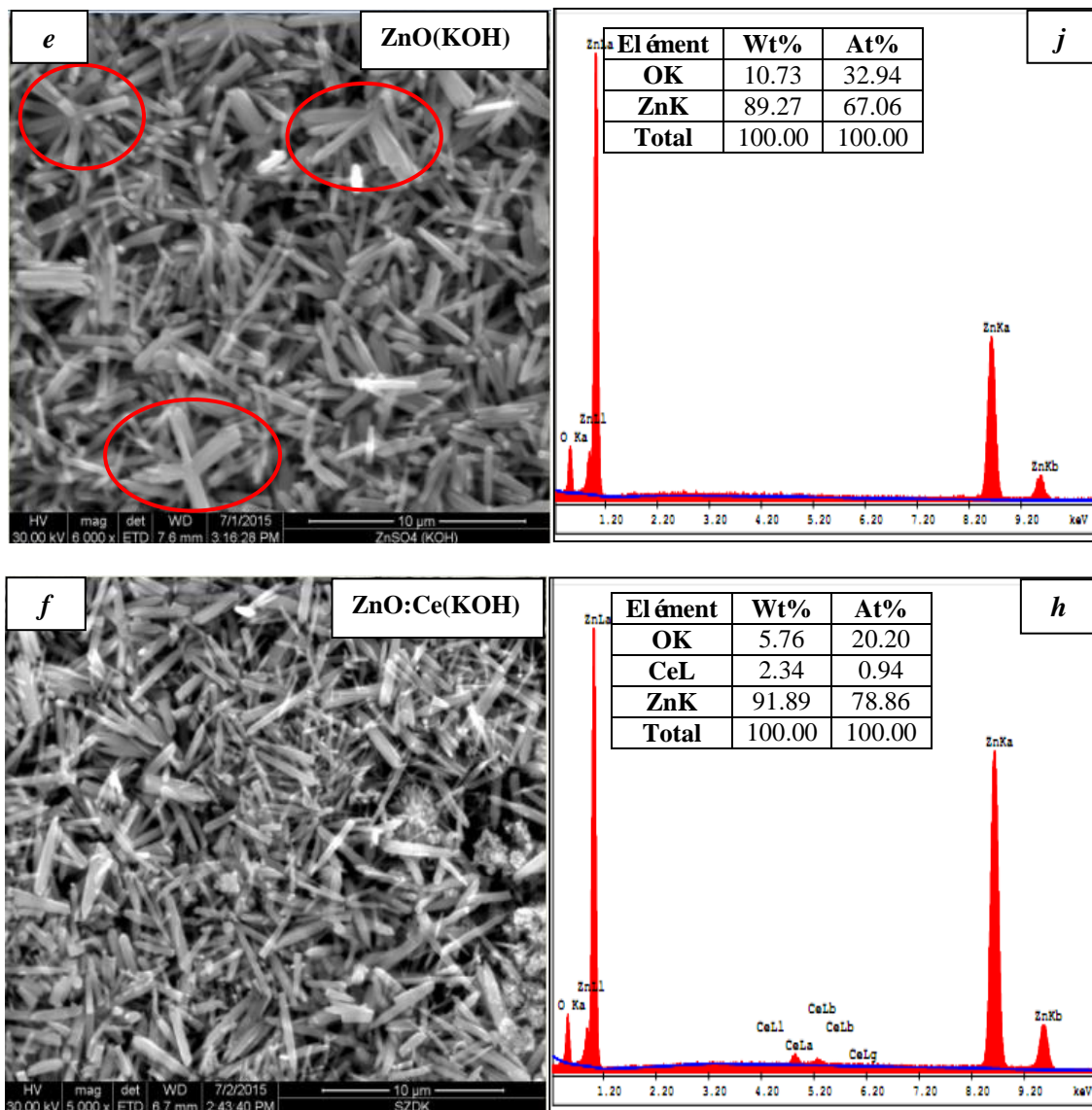


Figure VI.4 : Images MEB (e,f) et EDAX (j,h) des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce élaborées avec KOH.

VI.3 Caractérisations vibrationnelles

VI.3.1 Spectrophotométrie Infrarouge Rouge (FTIR)

Dans le but de confirmer davantage la composition chimique des nanostructures de ZnO pur et dopé Ce, une spectroscopie FTIR a été réalisée dans la plage 400 - 4000 cm^{-1} . Les

spectres FTIR de tous les échantillons sont représentés sur la figure VI.5. Diverses bandes avec de faibles intensités sont situées aux environs de 519, 876, 1028, 1439, 1621, 2379, 2926 et 3450 cm^{-1} et ont été observées dans les spectres de tous les échantillons. La bande d'absorption la plus intense apparaît à 519 cm^{-1} est peut-être attribuée aux liaisons oxygène-métal (Zn-O) [Shukla 2013] confirmant ainsi la formation de ZnO. Par contre, la bande d'absorption la plus large est obtenue à 3450 cm^{-1} . Elle est due à la vibration d'élongation de la liaison O-H [Al-Fandi 2015] qui révèle l'existence d'une petite quantité d'eau adsorbée par les nanostructures de ZnO. Quant à la bande à 1621 cm^{-1} , elle correspond à la vibration de flexion OH [Manoharan 2018]. On a aussi constaté la présence d'une bande d'absorption située à 2926 cm^{-1} due à des liaisons asymétriques C-H [Abdelraheem 2017]. Cependant, la bande d'absorption située à ~2373 cm^{-1} est due à la présence de molécules de CO_2 dans l'air [Guyen 2008]. De petites bandes situées aux environs de 881, 1026 et 1439 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation de la liaison C-O, la vibration d'élongation du groupe (NH)-C-O, et aux vibrations d'élongation aromatique -CH respectivement. Les intensités très insignifiantes des bandes d'absorption observées confirment que les nanostructures synthétisées sont d'une grande pureté. De plus, aucune liaison liée au cérium ou à des composés à base de cérium n'a été observée dans les courbes FT-IR.

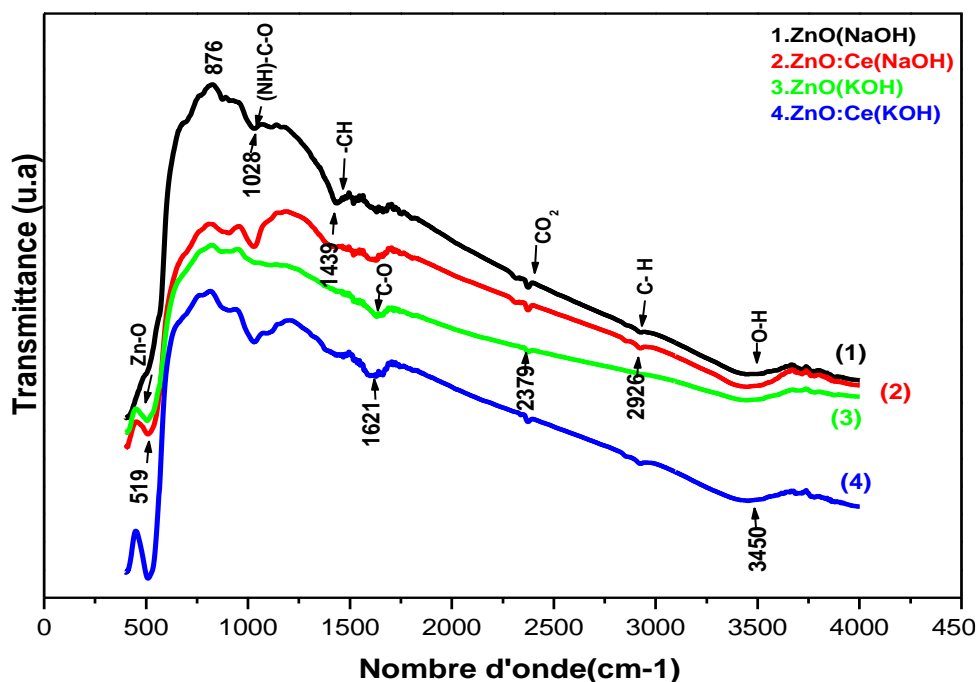


Figure VI.5 : Spectres FTIR des nano-poudres de ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

VI.3.2 Spectrophotométrie μ -Raman

Après avoir déterminé les différentes liaisons intervenant dans le processus de synthèse des nano-poudres du ZnO et qui ont été détectées par le FTIR, la spectroscopie Raman vient compléter cette étude par la détermination des propriétés vibrationnelles de ces dernières et qui sont contenues dans les nanostructures de ZnO. La figure VI.6 représente l'ensemble des spectres μ -Raman enregistrés à la température ambiante et utilisant une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Toutes les poudres de ZnO sont élaborées avec le sulfate de zinc (ZnSO_4) comme précurseur des ions Zn^{2+} et de deux hydroxydes alcalins comme source d'ions OH^- (à savoir NaOH ou KOH) et du cérium comme élément dopant en suivant un procédé hydrothermal à basse température. Les différents spectres μ -Raman révèlent l'apparition de modes propres au ZnO comme la présence du mode $\text{E}_2(\text{high})$ à 438 cm^{-1} avec une intensité élevée et du mode Raman de second ordre à 335 cm^{-1} issu des phonons de la zone-frontière [$\text{E}_2(\text{high}) - \text{E}_2(\text{low})$] indiquant que les poudres obtenues du ZnO appartiennent à la phase wurtzite hexagonale avec une bonne qualité cristalline [Huang 2013 ; Etcheverry 2018]. Le pic intense à 418 cm^{-1} est lié au mode $\text{E}_1(\text{TO})$ [Samuel 2010]. En outre,

les pics attribuables aux défauts donneurs tels que les lacunes d'oxygène (V_O) ou les interstitiels (Zn_i) peuvent être observés dans l'intervalle allant de 470 à 670 cm^{-1} . Plus précisément, le pic de faible intensité à 534 cm^{-1} , $A_1(\text{LO})$, est dû aux lacunes d'oxygène dans le réseau du ZnO. Concernant le pic qui apparaît à 379 cm^{-1} , il peut être assigné au mode de vibration $A_1(\text{TO})$ [Vernardou 2007]. Selon la littérature [Ghosh 2013 ; Taziwa 2017], le pic de faible intensité à 404 cm^{-1} est attribué à $E_1(\text{TO})$. Quant au pic enregistré à 270 cm^{-1} est assigné au mode silencieux $B_1(\text{low})$ dans le wurtzite ZnO [Tabib 2016]. Cependant, pour les spectres Raman du ZnO dopé Ce (ZnO:Ce), un pic supplémentaire moins intense a été observé à 461 cm^{-1} . Ce dernier provient du mode Raman actif caractéristique des matériaux à structure fluorée CeO_2 à symétrie $F2g$ correspondant à l'unité vibrationnelle $[\text{Ce-O}_8]$ [Chouchene 2016 ; Faisal 2013]. Par ailleurs, les spectres Raman du ZnO pur sont dominés par deux modes intenses : le mode $E_2(\text{high})$ (à 438 cm^{-1}) et le mode $E_1(\text{TO})$ (à 418 cm^{-1}) pour les poudres du ZnO pur élaboré avec les différents hydroxydes alcalins (NaOH et KOH).

Mais avec l'incorporation du dopant Ce dans ces dernières, on a constaté un changement dans leurs intensités relatives par rapport à celles du ZnO pur. On a observé une diminution du pic à 438 cm^{-1} lié au mode ($E_2(\text{high})$) pour l'ensemble des poudres du ZnO. Néanmoins, le contraire a été noté pour le pic à 418 cm^{-1} (du mode $E_1(\text{TO})$). Une légère augmentation pour ZnO:Ce (NaOH) et une intensité invariable pour ZnO:Ce (KOH) ont été observées. Contrairement à nos résultats, Faisal et *al.* [faisal 2013] n'ont pas constaté de différence entre le spectre Raman du ZnO pur et du ZnO dopé à 5% de Ce, sauf l'apparition d'un pic supplémentaire à 461 cm^{-1} . C'est aussi le cas pour Fifere et *al.* [Fifere 2018], car aucun changement d'intensité n'a été constaté, le mode le plus intense $E_2(\text{high})$ est resté pratiquement inchangé dans les nanostructures du ZnO pur et ZnO dopé Ce, ce qui indique une bonne cristallisation de leurs échantillons. On conclut que le dopage du ZnO au cérium dégrade la qualité cristalline de nos poudres du ZnO. Ces résultats corroborent bien à ceux de la DRX.

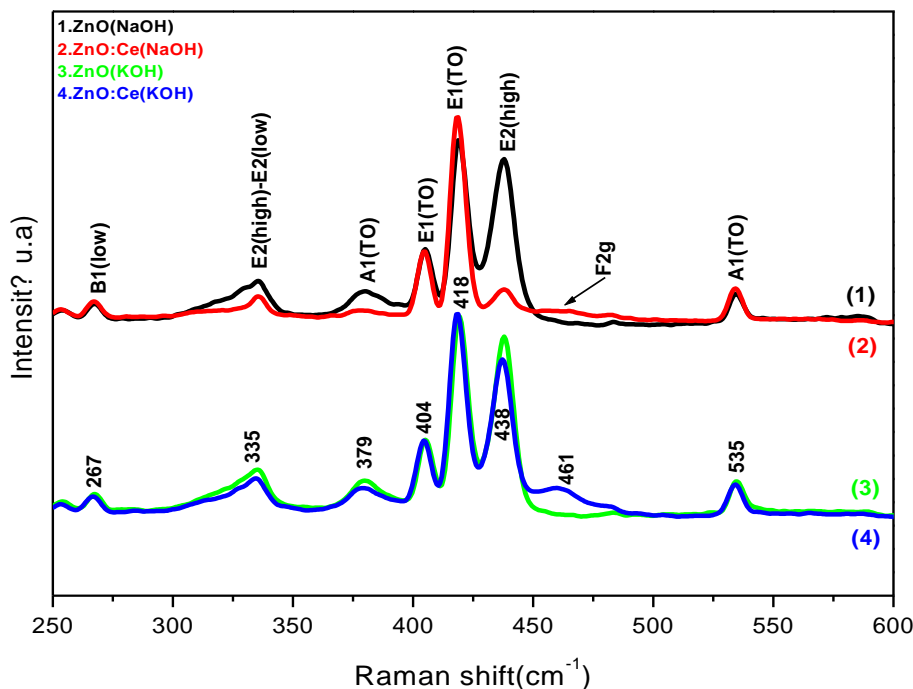


Figure VI.6 : Spectres μ -Raman des nano-poudres du ZnO pur et dopé Ce, synthétisés avec NaOH et KOH.

VI.4 Conclusion

Différentes nanoparticules de ZnO ont été élaborées par le procédé hydrothermal et cela en utilisant le sulfate de zinc (ZnSO_4), les hydroxydes alcalins à savoir NaOH ou KOH et le dopant Ce. L'effet des différents hydroxydes alcalins et du dopant sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des nanostructures de ZnO ont été étudiées. Différentes analyses ont été utilisées à savoir la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'EDAX, l'infrarouge (FTIR) et la spectroscopie μ -Raman. L'analyse DRX a montré que toutes les poudres élaborées du ZnO ont une structure hexagonale de type wurtzite. Quant à la meilleure cristallinité elle a été obtenue pour la poudre ZnO synthétisée avec NaOH. Par ailleurs, et avec le dopage Ce, une détérioration de la qualité cristalline a été observée pour l'ensemble des poudres du ZnO et sans altération à leur

structure cristalline. D'autre part, l'analyse MEB a permis l'observation d'une variété de morphologies pour les nanostructures du ZnO, telles que la rose de sable, la fleur et le crayon de différentes valeurs des longueurs et des diamètres. En outre, les résultats obtenus par le FTIR et EDAX viennent confirmer la formation de ZnO de très haute pureté. De plus l'analyse μ -Raman a démontré clairement l'influence des hydroxydes alcalins ainsi que le dopage Ce à travers les résultats obtenus. Tout cela vient confirmer l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés structurales et morphologiques et vibrationnelles sur les nanostructures de ZnO élaborées par la méthode hydrothermale.

Conclusion générale et Perspectives

Pour exécuter le plan mis en place pour atteindre les objectifs fixés au début de ce travail, à savoir contribuer à l'amélioration des propriétés des nanostructures de ZnO élaborées par voie hydrothermale, nous avons tenu compte de la variation de trois paramètres expérimentaux qui sont la nature du précurseur (sources d'ions Zn^{2+}), des alcalis caustiques (sources d'ions OH^-) et du dopage avec la terre rare cérium (Ce).

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont les sels métalliques comme source d'ions Zn^{2+} (acétate, sulfate, chlorure et nitrate de zinc), les bases caustiques (NaOH et KOH) et les nitrates de cérium III hexahydraté comme source des ions dopants (Ce^{3+}). Pour les nanostructures du ZnO dopé cérium le rapport atomique $[\text{Ce}]/[\text{Zn}]$ a été fixé à 0.01 (1% at.) dans toutes les solutions. Tous les produits obtenus sont élaborés dans les mêmes conditions et ayant tous subi un recuit thermique à 600 °C pendant 2 heures dans un four à moufle.

Les poudres de nanostructures élaborées de ZnO et ZnO :Ce ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX ou EDS), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la spectroscopie micro-Raman.

L'analyse structurale diffraction des rayons X des nano-poudres ZnO et ZnO:Ce a montré que les cristallites de ZnO pur et dopé cérium élaborés avec différents précurseurs ont toutes une structure polycristalline hexagonale compacte de type wurtzite de bonne qualité cristalline et de pureté élevée. Cependant, l'utilisation de NaOH a conduit à l'obtention de nanostructures de ZnO pur présentant une meilleure cristallinité que celles élaborées avec KOH. L'introduction des atomes cérium dans la matrice du ZnO a détérioré la qualité cristalline de toutes les poudres à l'exception de celle élaborée avec l'acétate de zinc et KOH, néanmoins, la structure n'a pas été altérée et des pics DRX relatifs à une seconde phase cristalline n'ont pas été détectés. Ces résultats montrent que les ions Ce^{3+} sont bien incorporés dans la matrice du ZnO en substituant les sites des ions Zn^{2+} . Un très petit pic relatif au zinc métallique n'a été observé que dans le cas du chlorure de zinc et du sulfate de zinc.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis la détermination des morphologies obtenues pour les nanostructures de ZnO. Les images MEB montrent que la

morphologie de base obtenue avec tous les précurseurs est nanotige. Selon l'agglomération de ces nanotiges, une variété de formes a été obtenue comme fleur, crayon, rose de sable et éolienne possédant des longueurs et des diamètres différents. Le dopage au cérium avait entraîné des modifications dans la morphologie des nanostructures de ZnO. Par exemple, la morphologie des nanostructures de ZnO élaborées avec l'acétate de zinc avait changé de forme passant de nanotige à celle de fleur après l'introduction du cérium. Celui-ci avait engendré l'agglomération des nanotiges (forme de base) et a agi comme un agent catalyseur de la croissance. Contrairement au cas du chlorure de zinc où on passe de la forme de fleur à celle de nanotige. Le cérium a empêché l'agglomération des nanotiges en agissant comme agent inhibiteur de croissance.

Les spectres EDAX enregistrés de tous les produits élaborés ont montré qu'ils sont composés des atomes de Zn et O pour le ZnO et des atomes de Zn, O et Ce pour ZnO:Ce. Ces résultats montrent aussi que les nanostructures élaborées sont très riches en Zn, confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX.

Les spectres infrarouges montrent que les nanostructures élaborées possèdent les mêmes bandes d'absorption en particulier celle de la vibration de la liaison Zn-O qui est la plus accentuée. Toutes les autres sont de faible intensité et diffèrent uniquement par un léger décalage et une petite variation en intensité. La présence de ces petits signaux est une signature de la haute pureté des nanostructures élaborées.

La spectroscopie μ -Raman a confirmé la structure hexagonale wurtzite du ZnO de toutes les nanostructures par la présence du pic correspondant au mode E_2 (high) relativement intense qui est synonyme d'une bonne qualité cristalline des cristallites. Les pics Raman sont les mêmes dans tous les spectres mais diffèrent uniquement de la position et de l'intensité selon le précurseur et le pH (NaOH ou KOH). Par exemple, les modes E_2 (high) dans le ZnO (KOH) sont relativement intenses comparés à ceux de ZnO (NaOH) pour les nanostructures élaborées avec l'acétate de zinc, alors que le phénomène inverse est observé avec les nitrates. Le dopage cérium décale les pics Raman vers les basses fréquences et l'élargissement du spectre vibrationnel suite aux différents effets anharmoniques provenant du confinement quantique des phonons. La présence des atomes Ce dans la matrice du ZnO est aussi confirmée par la spectroscopie μ -Raman par l'apparition du pic spécifique au cérium aux alentours de 460 cm^{-1} .

De ce qui précède, on peut confirmer que la variation des paramètres de synthèse a une influence considérable sur les différentes propriétés des nanostructures élaborées par la méthode hydrothermale. Cette étude a montré que la modification des paramètres d'élaboration comme le précurseur (source de Zn^{2+}), la base caustique (source de OH^-) et /ou la nature physico-chimique de l'élément dopant peuvent considérablement modifier les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles et vibrationnelles des nanostructures de ZnO élaborées par la méthode hydrothermale.

Cette étude a permis d'une part, la visualisation de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés physiques des nano-poudres de ZnO et la conception de nouvelles morphologies. Il serait alors judicieux dans un avenir proche d'établir le domaine d'applications de ces nouvelles nanostructures. D'autre part, élargir le champ de synthèse et d'applications de la méthode hydrothermale à l'échelle industrielle, voir même sa combinaison avec d'autres méthodes de synthèse plus précises et plus sophistiquées, afin de permettre l'élaboration de matériau sophistiqué doté de propriétés souhaitées.

Bibliographies

Abdelraheem M.A., Mosa M., Hassanein M., El-Korashy A., (2017) Structural and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconducting of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ Nanocrystalline Powders, International Journal of New Horizons in Physics, 4, 15-20.

Abdul Rahman I., Ayob M. T. M., Radiman S., (2014) Enhanced Photocatalytic Performance of NiO-Decorated ZnO Nanowhiskers for Methylene Blue Degradation Journal of Nanotechnology , Article ID 212694, 8 pages.

Agne Th., Guan Z., Li X.M., Wolf H., Wichert Th., (2003) Doping of the nanocrystalline semiconductor zinc oxide with the donor indium, Applied Physics Letters, 83(6)1204.

Ahmad M., Ahmed E., Zafar F., Khalid N.R., Niaz N.A., Hafeez A., Ikram M., Ajmal Khan M., Zhanglian H., (2015) Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method, Journal of Rare Earths, 33(3).

Ahmed F., Arshi N., Anwar M. S., Danish R., Koo B.H., (2014) Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties, RSC Adv., 4, 29249–29263.

Ahmed M.A.M., Meyer W.E., Nel J.M., (2018) Structural, optical and electrical properties of a Schottky diode fabricated on Ce doped ZnO nanorods grown using a two step chemical bath deposition Materials Science in Semiconductor Processing, 87, 187–194.

Ainuddin A.R., Idris W.N.A.M., (2016) Growth of ZnO nanostructures with different alkaline precursor solution, Journal of Engineering and Applied Sciences., 11(12) 7612-7616.

Ait Abdelouhab Z., D. Djouadi D., Chelouche A., Hammiche L., Touam T., (2019) Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method, Solid State Sciences, 89, 93–99.

Ait Abdelouhab Z., D. Djouadi D., Chelouche A., Hammiche L., Touam T., (2020) Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 95(4)136–145.

Ait Abdelouhab Z., D. Djouadi D., Chelouche A., Hammiche L., Touam T., (2020) Structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods hydrothermally synthesized with different caustic bases, Materials Science-Poland. <https://doi.org/10.2478/msp-2020-0038>.

Al-Fandi M., Oweis R., Albiss B.A., AlZoubi T., Al-Akhras M.A., Qutaish H., Khwailah H., Al-Hattami S., Al-Shawwa E., (2015) A prototype Ultraviolet Light Sensor based on ZnO Nanoparticles/Graphene Oxide Nanocomposite Using Low Temperature Hydrothermal

Method, International Conference on Advanced Materials: Materials Science and Engineering, 92, 012009.

Alim K.A., Fonoberov V.A., Shamsa M., Balandin A.A., (2005) Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nano-crystals, *Journal of Applied Physics*, 97 (12) 142313.

AlZoubiT., Qutaish H., Al-Shawwa E., Hamzawy S., (2018) Enhanced UV-light detection based on ZnO nanowires/graphene oxide hybrid using cost-effective low temperature hydrothermal process *Optical Materials*, 77, 226-232.

Amiri M., Azimirad R., Moshfegh A.Z., (2011) Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661 (2011) 106–112.

Amrani B., Chiboub I., Hiadsi S., Benmessabih T., Hamdadou N., (2006) Structural and electronic properties of ZnO under high pressures, *Solid State Communications*, 137(7) 395-399.

Anzlovar A., Kogej K., Orel Z.C., Zigon M., (2014) Impact of Inorganic Hydroxides on ZnO Nanoparticle Formation and Morphology, *Crystal Growth & Design*, 14 (9) 4262–4269.

Arca E., Fleischer K., Shvets I.V., (2009) influence of the Precursors and Chemical Composition of the Solution on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(50), 21074-21081.

Ashkenov N., Mbenkum B.N., Bundesmann C., Riede V., Lorenz M., Spemann D., Kaidashev M., Kasic A., Schubert M., Grundmann M., Wagner G., Neumann H., Darakchieva V., Arwin H., Monemar B., (2003) Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 93(1).

Ashraf R., Riaz S., Hussain S.S., Naseem S., (2015) Effect of pH on properties of ZnO nanoparticles , *Materials Today: Proceedings.*, 2, 5754 – 5759.

Awwad A. M., Albiss B., Ahmad A.L., (2014) Green synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanosheets using *Olea europea* leaf extract., *Advanced Materials Letters* 5(9), 520-524.

Bachari E.M., BaudG., Ben AmorS., JacquetM., (1999) Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, 348 (1-2)165-172.

Bandyopadhyay S., Paul G.K., Roy R., Sen S.K., Sen S., (2002) Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol–gel technique *Materials Chemistry and Physics*, 74, 83–91.

Barret C.S., Massalski T.B., *Structures of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data*, Pergamon Press, Oxford, 1980.

Baruah S., Dutta J., (2009) pH-dependent growth of zinc oxide nanorods, *Journal of Crystal Growth*, 311(8) 2549-2554.

Baruah S., Thanachayanont C., Dutta J., (2008) Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, 025009.

Bechambi O., Touati A., Sayadi S., Najjar W., (2015) Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 807–816.

Becheri A., Dürr M., Nostro P.L., Baglioni P., (2008) Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers, *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (4) 679-689.

Benramache S., Arif A., Belahssen O., Guettaf A., (2013) Study on the Correlation between Crystallite Size and Optical Gap Energy of Doped ZnO Thin Film, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3 (80) 1-6.

Bhattacharjee CH.R., Purkayastha D.D., Bhattacharjee S., Nath A., (2011) Homogeneous Chemical Precipitation Route to ZnO Nanosphericals Assam University Journal of Science & Technology : Physical Sciences and Technology, 7(II)122-127.

Bouderbala M., Hamzaoui S., Adnane M., Sahraoui T., Zerdali M., (2009) Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin Solid Films* 517(1)1572-1576.

Brochen S., (2012) Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse de doctorat, Université Grenoble.

Chandrakala H. N., Ramaraj B., Shivakumaraiah, Madhu G. M., Siddaramaiah, (2012) The influence of zinc oxide–cerium oxide nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol films, *Journal of Materials Science*, 47, 8076–8084.

Chauhan R., Kumar A., Chaudhary R. P., (2010) Synthesis and characterization of silver doped ZnO nanoparticles, *Archives of Applied Science Research*, 2 (5) 378-385.

Chen C.C., Liu P., Lu C. H., (2008) Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method, *Chemical Engineering Journal*, 144(1)509-513.

Chen H.M., Chen X.H., Fang S., Yang L.Z., (2015) Effect of Preparation Technology of Nano-ZnO on Its Morphology and Photocatalytic Activity, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 164, 15–22.

Chen J.C., Tang C.T., (2007) Preparation and application of granular ZnO/Al₂O₃ catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1, 2) 88-96.

Chen J.T., Wang J., Zhang F., Zhang G.A., Wu Z.G., Yan P.X., (2008) The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method, *Journal of Crystal Growth*, 310, 2627–2632.

Chen S. J., Wang G.R., Liu Y.C, (2009) The structure and photoluminescence properties of ZnO nanobelts prepared by a thermal evaporation process, *Journal of Luminescence* 129 (4) 340-343.

Cheng B., Xiao Y., Wu G., Zhang L., (2004) The vibrational properties of one-dimensional ZnO:Ce nanostructures, *Applied Physics Letters*, 84 (3) 416-418.

Chiu W.S., Khiew P.S, Cloke M., Isa D., Tana T.K., Radiman S., Abd-Shukor R., Abd-Hamid M.A, Huang N.M., Lim H.N., Chia C.H., (2010) Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 158, 345–352.

Cho S., Jung S.H., Lee K.H., (2008) Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (33)12769-12776.

Chouchene B., Chaabane T.B., Balan L., Girot E., Mozet K., Medjahdi G., Schneider R., (2016) High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7, 1338–1349

Chouhan N., Yeh C. L., Hu S. F., Huang J. H., Tsai C. W., Liu R. S., Chang W. S., Chen K. H., (2010) Array of CdSe QD-Sensitized ZnO Nanorods Serves as Photoanode for Water Splitting *Journal of The Electrochemical Society*, 157(10) B1430-B1433.

Cross S. E., Innes B., Roberts M. S., Tsuzuki T., Robertson A., McCormick P., (2007) Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation, *Skin Pharmacol Physiol*, 20(3)148-154.

Cui S., Feng W., Hu H., Feng Z., Wang Y., (2009) Structural and electronic properties of ZnO under high pressures. *Journal of Alloys and Compounds* 476(1-2)306-310.

Cuscó R., Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Artús L., Jiménez J., Wang B., Callahan M.J., (2007) Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Physical Review B*, 75(16).

Dakhsi K., Hartiti B., Elfarrass S., Tchognia H., Touhami M. E., M. E. Thevenin M.E., (2014) Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolysis, *Afrique Science* 10(3) 22-27.

Daneshvar N., Aber S., Dorraji M.S., Khataee A., Rasoulifard M., (2007) Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Separation and Purification Technology*, 58 (1) 91–98.

Daneshvar N., Aber S., Seyed Dorraji M.S., Khataee A.R., Rasoulifard M.H., (2007) Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology*, 58, 91–98.

Demianets L.N., Kostomarov D.V., Kuz'mina I.P., Pushko S.V., (2002) Mechanism of Growth of ZnO Single Crystals from Hydrothermal Alkali Solutions., Crystallography Reports, 47, S86–S98.

Desarkar H.S., Kumbhakar P., Mitra A.K., (2013) One-step synthesis of Zn/ZnO hollow nanoparticles by the laser ablation in liquid technique, Laser Physics Letters 10 (5)055903.

Dhanalakshmi A., Thanikaikarasan S., Natarajan B., (2017) Influence of Mn dopant concentration on film thickness, structural, morphological, compositional and optical properties of zinc oxide thin films, Journal of Materials Science Materials in Electronics, 28(2).

D áz-Reyes J., Castillo-Ojeda R.S., Flores-Mena J.E., J. Mart ínez-Ju árez J., (2015) Structural and Optical Characterization of ZnO Nanofilms Deposited by CBD-AP PW, Materials Research Society, 1766.

Dingle R., (1969) Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide, Phys. Rev. Lett. 23,579.

Djouadi D., Aksas A., Chelouche A. (2010) Elaboration et Caract érisations structurales et optique de Nanocristallites toriques de ZnO, Annales de Chimie - Science des Mat ériaux 35(5) 255–260.

Djouadi D., Meddouri M., Chelouche A., (2014) Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution, Optical Mater, 37, 567–571.

Dos Santos M.L., Lima R.C., Riccardi C.S., Tranquilin R.L., Bueno P.R., Varela J.A., Longo E., (2008) Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method Materials Letters, 62, 4509–4511.

Dumergue M., (2015) Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc massif et nano-structur é, Th èse de doctorat, Universit é de Bordeaux.

El Mir L., Ben Ayadi Z., Saadoun M., Djessas K., von Bardeleben H.J., Alaya S., (2007) Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, Applied Surface Science 254(2)570–573.

Espitia P.J.P., Otoni C.G., Soares N.F.F., (2016) Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications, Antimicrobial Food Packaging : Chapter 34, 425-431.

Faisal M., Ismail A.A., Ibrahim A.A., Bouzid H., Al-Sayari S.A., (2013) Highly Efficient Photocatalyst Based on Ce Doped ZnO Nanorods: Controllable Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity, Chemical Engineering Journal, 229, 225-233.

Fifere N., Airinei A., Timpu D., Rotaru A., Sacarescu L., Ursu L., (2018) New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles Journal of Alloys and Compounds, S0925-8388(18)31709-2.

Gabas M., Landa-Canovas A., Costa-Krämer J.L., Agullo-Rueda F., Gonzalez-Elipé A.R., Diaz-Carrasco P., Hernandez-Moro J., Lorite I., Herrero P., Castellero P., Barranco A., Ramos-Barrado J. R., (2013) Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 113, 163709.

Gao P., Chen Y.J., Wang Y., Zhang Q., Li X.F., Hu M., (2009) A simple recycling and reuse hydrothermal route to ZnO nanorod arrays, nanoribbon bundles, nanosheets, nanocubes and nanoparticles, *Chemical Communications*, 2762–2764.

Gao P.X., Mai W.J., Wang Z.L., (2006) Superelasticity and nanofracture mechanics of ZnO nanohelices, *Nano Letters* 6(11) 2536–2543.

Gayen S.N., Das S., Dalui R., Bhar, A.K., (2008) Zinc magnesium oxide nanofibers on glass substrate by solution growth technique, *Journal of Crystal Growth*, 310, 4073–4080.

Ge C., Xie C., Cai S., (2007) Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating, *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3)53–58.

Geetha A., Sakthivel R., Mallika J., (2016) A single pot green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous gum exudates of *Azadirachta indica* and its antifungal activity, *Journal of Engineering and Technology*, 3,9, 300–306.

George A., Sharma S.K., Chawla S., Malik M., Qureshi M., (2011) Detailed of X-ray diffraction and photoluminescence studies of Ce doped ZnO nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (20) 5942–5946.

Ghosh M., Dilawar N., Bandyopadhyay A.K., Raychaudhuri A.K., (2009) Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation *Journal of Applied Physics*, 106, 084306.

Ghosh P., Sharma A.K., (2013) Optical Characterization and Growth Mechanism of Combination of Zinc Oxide Nanowires and Nanorods at Various Substrate Temperatures, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 480164, 9.

Giri P. K., Bhattacharyya S., Singh D. K., Kesavamoorthy R., Panigrahi B. K., Nair. K. G. M., (2007) Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling, *Journal of Applied Physics* 102, 093515.

Goswami N., Sahai N., (2013) Structural transformation in nickel doped zinc oxide nanostructures, *Materials Research Bulletin*, 48, 346–351.

Guill G.G., Mendivil Palma M.I., Krishnan B., Avellaneda D., Castillo G.A., Das Roy T.K., Shaji S., (2015) Structure and morphologies of ZnO nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid: Effects of temperature and energy fluence, *Materials Chemistry and Physics* 162, 561–570.

Gupta M.K., Sinha N., Kumar B., (2011) P-type K-doped ZnO nanorods for optoelectronic applications, Journal of Applied Physics 109, 083532.

Hammad T.M., Griesing S., Wotocek M., Kuhn S., Hempelmann R., Hartmann U., Salem J. K., (2013) Optical and magnetic properties of Zn_{0.98}Mn_{0.02}O nanoparticles, Appl. Nanosci, 3 (2)153-159.

Hapiuk D., (2006) ZnO nanostructuré étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées, Thèse de doctorat, Université de Lyon.

Harrison W., (1999) Elementary electronic structure, World Scientific, Singapore River Edge NJ.

Hassan H.S., Kashyout A.B., Soliman H.M.A., Uosif M.A., Afify N., (2013) Influence of Reaction Time, Reducing Agent and Zinc Precursors on the Morphological Structures of Zinc Oxide Proceedings of the 1st International Conference on New Horizons in Basic and Applied Science, Hurghada – Egypt, 1(1), ISSN 1857-8179.

Herring N.P., Panchakarla L.S., El-Shall M.S., (2014) P-Type Nitrogen-Doped ZnO Nanostructures with Controlled Shape and Doping Level by Facile Microwave Synthesis, Langmuir, 30 (8) 2230-2240.

Hild F., (2017) Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) Thèse doctorat, Université de Lorraine.

Hu J., Gao F., Zhao Z., Sang S., Li P., Zhang W., Zhou X., Chen Y., (2016) Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO Microstructures for methane gas sensing, Applied Surface Science, 363, 181–188

Huang Q., Liu J., (2013) Facile and Clean Solution Synthesis of Large-Scale ZnO Nanorods Assisted with Aliquat 336, Journal of Chemistry, Article ID 409639, 1-6.

Huang Y., He J., Zhang Y., Dai Y., Gu Y., Wang S., Zhou C., (2006) Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature, Journal of Materials Science, 41, 3057-3062.

Humayun Q., Kashif M., Hashim U., (2013) Structural, Optical, Electrical, and Photoresponse Properties of Postannealed Sn-Doped ZnO Nanorods, Journal of Nanomaterials 8, ID 792930.

Ikono R., Akwalia P.R., Siswanto W.B.W., Sukarto A., Rochman N.T., (2012) Effect of PH variation on particle size and purity of nanozinc oxide synthesized by sol-gel method, International Journal of Engineering & Technology, 12(5)5–9.

Iqbal J., Liu X., Zhu H., Pan C., Zhang Y., Yu D., & Yu R., (2009) Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce⁴⁺ doped ZnO nanowires, Journal of Applied Physics, 106(8) 083515.

Ivanova T., Harizanova A., Koutzarova T., Vertruyen B., (2016) Investigation of sol-gel yttrium doped ZnO thin films: structural and optical properties, Journal of Physics: Conference Series, 682, 012023.

Jacobsson T. J., (2009) Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles: An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects, Materials Chemistry, Uppsala University.

Janotti A., Van de Walle C. G., (2009) Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on Progress in Physics, 72(12)126501.

Jayachandiraiah C., Krishnaiah G., (2017) Influence of cerium dopant on magnetic and dielectric properties of ZnO nanoparticles, Journal of Materials Science, 52, 7058–7066.

Jimenez-Cadena G., Comini E., Ferroni M., Vomiero A., Sberveglieri G., (2010) Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells, Materials Chemistry and Physics, 124, 694–698.

Jones B.R., Hooper D.C., Zhang L., Wolverson D., Valev V.K., (2019) Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers, Nanoscale Research Letters, 14, 231, 1-34.

Jouane Y., Colis S., Schmerber G., Kern P., Dinia A., Heiser T., Chapuis Y.A., (2011) Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells, Journal of Materials Chemistry, 21 (2)1953-1958.

Joussot-Dubien J., (1962) Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris.

Jung Y., Noh B.Y., Lee Y.S., Baek S.H., Kim J.H., Park I.K., (2012) Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process, Nanoscale Research Letters, 7, 43.

Kang H.S., Kim J.W., Lee S.Y., (2004) Annealing Effect on the Property of Ultraviolet and Green Emissions of ZnO Thin Films, Journal of Applied Physics, 95(3)1246-1250.

Kannadasan N., Shanmugam N., Cholan S., Sathishkumar K., Viruthagiri G., Poonguzhali R. (2014) The effect of Ce⁴⁺ incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles, Materials Characterization, 97, 37–46.

Khan M.F., Ansari A.H., Hameedullah M., Ahmad E., Husain F.M., Zia Q., Baig U, Zaheer M.R., Alam M.M., Khan A.M., (2016) Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: potential role as nano antibiotics, Scientific Reports, 6, 27689.

Khoshhesab Z.F., Sarfaraz M., Asadabad M.A., (2011) Preparation of ZnO Nanostructures by Chemical Precipitation Method, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 41, 814–819.

Kim K. D., Choi D. W., Chou Y. H., Kim, H.T., (2007) Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 311, 170–173.

Kim K. H., Utashiro K., Abe Y., Kawamura M., (2014) Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *Materials* 7(4)2522-2533.

Kittisittipong C., Larpkiattaworn S., Sujaridworakun P., (2014) Photocatalytic activity of ZnO particles prepared from various precursors by hydrothermal process, *Journal of Science and Technology*, 21 (1) 35-40.

Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G., (2000) First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, 61 (22)15019.

Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., (2014) Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7, 2833-2881.

Korepanov V.I., Chan S.Y., Hsu H.C., Hamaguchi H., (2019) Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles , *Heliyon*, 5, e01222

Kosacki I., Suzuki T., Anderson H. U., Colomban P., (2002) Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films, *Solid State Ioncs*, 149, 99-105.

Krishna S.K., Vivekanandan G., Ravinder D., Eswaramoorthy M., (2010) ZnO : a versatile template to obtain unusual morphologies of silica, gold and carbon nanostructures, *Chemical Communications*, 46 (17) 2989-2991.

Kumar Sharma A., Sharma A., Ahmad N., Khan W., (2016) Zinc Oxide Nanoparticle Fuel Additives for Improved Efficiency and Emissions of Internal Combustion Engines, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 8, 1–5.

Kumar Y., Sahai A., Olive-Méndez S.F., Goswami N., Agarwal V., (2016) Morphological transformations in cobalt doped zinc oxide nanostructures: Effect of doping concentration, *Ceramics International*, 42 (4)5184-5194.

Kumbhakar P., Singh D., Tiwary C.S., Mitra A.K., (2008) Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 5 (12) 387-394.

Lal S., Tripathi S.K., Kumar R., Sood N., Khosla S., (2015) Synthesis, characterization and dielectric investigation of ZnO-doped polyaniline nanocomposites, *Journal of Information Display*, 16(1) 49-55,

Lang J., Han Q., Yang J., Li C., Li X., Yang L., Zhang Y., Gao M., Wang d., Cao j., (2010) Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Journal Of Applied Physics*, 107, 074302.

Le Marois G., Carlac'h D., Les nanomatériaux, au cœur de la galaxie nano, *Annales des Mines*, Février 2004.

Lee J. H., Park B. O., (2003) Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 426 (1-2) 94-99.

Lee W., Kang J., Chang K.J., (2006) Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO, *Physical Review B* 73, 2, 024117.

Leonardi S.G., (2017) Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications, *Chemosensors*, 5 (17) 1-28.

Li W.J., Shi E.W., Zhong W.Z., Yin W.Z., (1999) Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *Journal of Crystal Growth*, 203, 186-196.

Li Z., Xu L., Abliz A., Hua Y., Li J., Shi Y., Liu W., Liao L., (2015) Electrical properties in group IV elements-doped ZnO thin-film transistors, *Journal Of Display Technology* 11(8) 670-673.

Liang L., Guoa N., Li L., LiR., Ji G., GanS., (2015) Preparation of porous 3D Ce-doped ZnO microflowers with enhanced photocatalytic performance., *The Royal Society of Chemistry Advances*., 5, 59887-59894

Lin S.S. , Hung J.L., Sajgalik P., *Surf. Coat. Technol.*, 185(2004)254.

Liu W., Xiu F., Sun K., XieY. H., WangK. L., WangY., ZouJ., YangZ., LiuJ., (2010) Na-Doped p-Type ZnO Microwires, *Journal of American Chemical Society*, 132(8) 2498.

Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D., (2001) Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, technique, *Physica B*, 302–303, 59–63.

Lu P.J., Huang S.C., Chen Y.P., Chiueh L.C., Shih D.Y.C., (2015) Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *J. Food Drug Anal.*, 23 (3) 587–594.

Maksimov O., (2010) Recent advances and novel approaches of p-type doping of zinc oxide, *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 24, 26-34.

Malik L.A., Bashir A., Manzoor T., Pandith A.H., (2019) Microwave-assisted of glutathione-coated hollow zinc oxide for the removal of heavy metal ions from aqueous systems, *The Royal Society of Chemistry advances*, 9, (28) 15976-15985.

Mandalapu L.J., Yang Z., Chu S., Liu J.L., (2008) Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 92, 122101.

Manoharan C., Rajendran V., Sivaraj R., (2018) Synthesis, Characterization and Applications of ZnO/TiO₂/SiO₂ Nanocomposite, *Oriental Journal of Chemistry* 34(3)1333-1340.

Marotel P., (2011) Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, université de Grenoble.

Maslova O.A., (2014) Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, Thèse Doctorat de l'université d'Orléans.

Matei A., Tucureanu V., Dumitrescu L., (2014) Aspects regarding synthesis and applications of ZnO nanomaterials, *Engineering Sciences* 7(2)45-52.

Mathurin J., (2019) Nano-spectroscopie infrarouge avancée: développements instrumentaux et applications, Thèse de Doctorat Université Paris-Saclay (Paris-Sud).

Meddouri M., Hammiche L., Slimi O., Djouadi D., Chelouche A., (2016) Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol, *Materials Science-Poland*, 34(3) 659-664.

Mermillod-Blondin R., (2003) Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers. Rapport technique dans le cadre du cours Séminaire des Géo-matériaux.

Mirhosseini M., Firouzabadi F., (2013) Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens., *Int. J. Dairy Technol.*, 66 (2) 291-295.

Mongia H., (2014) Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques, Thèse Doctorat de l'université de PARIS XIII et de l'université de Tunis El Manar.

Morkoc H., Ozgur U., (2009) Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Mortier E., Gerdolle D., Jager S. Dahoun L., (2011) La microscopie électronique à balayage environnementale : application à l'observation des tissus dentaires minéralisés *Actual. Odonto-Stomatol.*, 254, 221-229.

Moulahi A., Sediri F., (2014) ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties, *Ceramics International* 40(1) 943-950.

Music S., Saric A., Popovic S., (2010) Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate, *Ceramics International*, 36 (3) 1117-1123.

Nakahara K., Takasu H., Fons P., Yamada A., Iwata K., Matsubara K., Hunger R., Niki S., (2001) Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 79, 4139.

Natsume Y., Sakata H., (2000) Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 372 (1-2) 30-36.

Ng-Cheng-Chin F., Roslin M., Gu Z. H., Fahidy T.Z., (1998) On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, L71-L72.

Ntep J.M., Said Hassani S., Lusson A., Tromson-Carli A., Ballutaud D., Didier G., Triboulet R., (1999) ZnO growth by chemical vapour transport; *Journal of Crystal Growth*, 207, 30.

Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H., (2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.

Pan X.H., Jiang J., Zeng Y.J., He H.P., Zhu L.P., Ye Z.Z., Zhao B.H., (2008) Electrical and optical properties of phosphorus-doped p-type ZnO films grown by metal organic chemical vapor deposition, *Journal Of Applied Physics*, 103, 023708.

PHAM H.T., (2014) Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs, Thèse Doctorat, Université d'Orléans.

Pham H.T., (2014) Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs, Thèse de Doctorat Université d'Orléans.

Podlogar M., Rečnik A., Yilmazoglu G., Uzer I.Ö., Mazaj M., Suvaci E., Bernik S., (2016) The role of hydrothermal pathways in the evolution of the morphology of ZnO crystals *Ceramics International*, S0272-8842-31024-0.

Pogrebnjak A. D., Muhammed A.A., Karash E.T., Jamil N.Y., Partyka J., (2013) Effects of Al dopant on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel, *Przegląd Elektrotechniczny*, ISSN 0033-2097, R. 89 NR 3b.

Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S., (2009) Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis. *ACS Nano*, 3(3)728-736.

Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A., Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method *Physica B*, 403 (2008) 3713– 3717.

Preston A. R. H., RuckB. J., PiperL. F. J., DeMasi A., Smith K. E., Schleife A., Fuchs F., Bechstedt F., Chai J., Durbin S. M., (2008) Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, *Physical Review B*, 78(15):155114

Protasova L.N., Rebrov E.V., Choy K.L., Pung S.Y., Engels V., Cabaj M., Wheatley A.E.H., Schouten J.C., (2011) ZnO based nanowires grown by chemical vapour deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols, *Catalysis Science and Technology* 1,768-777.

Rajalakshmi M., Arora A.K., Bendre B.S., Mahamuni S., (2000) Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles, *Journal Of Applied Physics*, 87, 5.

Rajeswari N.Y., Bose A., (2011) Tuning the aspect ratio of hydrothermally grown ZnO by choice of precursor, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 12–20.

Raman C.V., (1928) A new radiation, *Indian Journal of Physics*, 2, 387-398.

Rashid J., Barakat M.A., Salah N., Habib S.S., (2014) ZnO-nanoparticles Thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation 2-chlorophenolin synthetic waste water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 134-139.

Raut S. B., Thorat P.V., (2015) A Review on Preparation, Characterization and Application of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles by Green Synthesis Method, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 5 (3)521-524.

Rebien M., Henrion W., Bär M., Fischer Ch. H., (2002) Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*, 80 (19)3518.

Reddy Ch.V., Babu B., Shim J., (2018) Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112, 20-28.

Rem F., Xin R., Ge X., Leng Y., *Acta Biomater.*, 5 (2009) 3141.

Richter H., Wang Z., Ley L., (1981) the one phonon raman spectrum in microcrystalline silicon *Solid State Communication.*, 39, 625.

Ristić M., Musić S., Ivanda M., Popović S., (2005) Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 397(1–2) L1–L4.

Rodnyi P.A., Khodyuk I.V., (2011) Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide, *Optics and Spectroscopy*, 111 (5) 776-785.

Rokesh K., Nithya A., Jeganathan K., Jothivenkatachalam K., (2016) A Facile Solid State Synthesis Of Cone-Like ZnO Microstructure An Efficient Solar-Light Driven Photocatalyst For Rhodamine B Degradation, 3, 4163-4172.

Sachdeva H., Saroj R., (2013) ZnO Nanoparticles as an Efficient, Heterogeneous, Reusable, and ecofriendly Catalyst for Four-Component One-Pot Green Synthesis of Pyranopyrazole Derivatives in Water, *The Scientific World Journal*, 2013, 8, ID 680671.

Sadraei R., A Simple Method for Preparation of Nano-sized ZnO *Research & Reviews: Journal of Chemistry*, 5(2) (2016) 45-49.

Saedy S., Haghighi M., Amirkhosrow M., (2012) Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time, *Particuology* 10(6)729-736.

Sahua D., Panda N. R., Acharya B. S., Panda A. K., (2014) Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, *Ceramics International*, 40(7)11041-11049.

Saitzek S., Blach J.F., Villain S., Gavarri J.R. (2008) Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements, *Physica Status*, 205 (7) 1534–1539.

Sambath K., Saroja M., Venkatachalam M., Rajendran K., Muthukumarasamy N., (2012) Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH, *J Mater Sci: Mater Electron*, 23, 431–436.

Samuel M.S., Koshy J., Chandran A., George K.C., (2010) Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48, 703 -708.

Šćepanović M., Grujić-Brojčin M., Vojisavljević K., Bernik S., Srećković T., (2009) Raman study of structural disorder in ZnO nanopowder, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9) 914-921.

Sellès O., (2006) Halogénures de lanthane dopés cérium Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale, Thèse doctorat, Université Paris VI.

Senthilkumar N., Vivek E., Shankar M., Meena M., Vimalan M., Potheher I.V., (2018) Synthesis of ZnO nanorods by one step microwave-assisted hydrothermal route for electronic device applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(4) 2927–2938

Serier H., (2009) Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés optoélectroniques et magnéto-électroniques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.

Shayesteh S.F., Dizgah A.A., (2013) Effect of doping and annealing on the physical properties of ZnO:Mg nanoparticles, *J. Phys. Pramana*, 81 (2) 319-330.

Shi R., Yang P., Dong X., Ma Q., Zhang A., (2013) Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis, *Applied Surface Science*, 264, 162–170.

Shtereva K.S., Tvarozek V., Novotny I., Sutta P., Vincze A., Flickyngerova S., Vojs M., (2012) Acceptor Doping in Sputtered ZnO Thin Films, *Materials Science and Engineering*, 34, 012008.

Shukla S. K., Agorku E.S., Mittal H., Mishra A.K., (2013) Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Ce³⁺ doped ZnO nanophosphors, *Chemical Papers*, 68, 217–222.

Singh A., Kumar R., Malhotra N., Suman, (2012) Preparation of ZnO nanoparticles by solvothermal process, *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*, 4(1) 49-53.

Singh J., Mittu B., Ashish., Chauhan., Sharma A., Singla M.L., (2012) Role of alkali metal hydroxide in controlling the size of ZnO nanoparticles in non-aqueous medium, *International Journal of Fundamental & Applied Sciences*, 1(4) 91-93

Singh V. P., Rath Ch., (2015) Passivation of Native Defects of ZnO by doping Mg Detected through Various Spectroscopic, *Techniques RSC Advances*, 1-7.

Sofiani Z., (2007) Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université d'Angers

Tabib A., Bouslama W., Sieber B., Addad A., Elhouichet H., Férid M., Boukherroub R., (2016) Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Applied Surface Science*, 1-17.

Tainoff D., (2009) Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO, Thèse de doctorat, Université de Lyon.

Tang W., Wang J., (2015) Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: Charge transfer, Sensors and Actuators B: Chemical, 207(A), 66–73.

Taziwa Taziwa R., Meyer N., (2017) Structural Morphological and Raman Scattering Studies of Carbon Doped ZnO, Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research, 1099 -1103.

Teke A., Özgür Ü., Doğan S., Gu, Morkoç X.H., Nemeth B., Nause J., Everitt H.O., (2004) Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, Phys. Rev. B 70, 195207.

Thareja R.K., Shukla S., (2007) Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by laser ablation of zinc in liquid, Applied Surface Science, 253 (22) 8889-8895.

Thirugnanam T., (2013) Effect of Polymers (PEG and PVP) on Sol-Gel Synthesis of Microsized Zinc Oxide, Journal of Nanomaterials, Article ID 362175, 7.

Tseng Y.H., Wang J.S., (2013) N-type ZnO and Al-doped ZnO transparent conductive films prepared by an aqueous solution deposition technique, Thin Solid Films, 534, 186-191.

Tuyen N.V., Canh T.D., Long N.N., Nghia N.X., Trinh B.N.Q., Shen Z., (2009) Synthesis of undoped and M-doped ZnO (M=Co, Mn) nanopowder in water using microwave irradiation, Journal of Physics: Conference Series, 187, 012020.

Udayabhaskar R., Karthikeyan B., (2014) Optical and phonon properties of ZnO:CuO mixed nanocomposite, Journal Of Applied Physics, 115, 154303.

Valour A., (2017) Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince. Caractérisation du type de semi-conductivité, Thèse Doctorat de l'université de Rennes 1.

Van de Walle C.G., (2000) Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, Physical Review Letters, 85(5)1012-1015.

Vanaja A., Karumuri Rao S., (2016) Effect of Co Doping on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method, Advances in Nanoparticles, 5, 83-89.

Vernardou D., Kenanakis G., Couris S., Koudoum E., Kymakis E., Katsarakis N., (2007) pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth, Thin Solid Films, 515, 8764–8767.

Vigil O., Cruz F., Morales-Acevedo A., Contreras-Puente G., Vaillant L., Santana G., (2001) Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, Materials Chemistry and Physics, 68(1-3) 249-252.

Vinay Kumar B., Bhojya Naik H.S., Girija D., Vijaya Kumar B.,(2011) ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation, *Journal of Chemical Sciences*, 123(5) 615–621.

Vu Thien B., (2004) Les sources d'électrons, Conférence, Réunion GN-MEBA des 2 et 3 décembre, Paris.

Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Dar M.A., Shin H.S., (2008) Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles *Journal of Alloys and Compounds* 461, 66–71.

Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Seo H.K., Shin H.S., (2007) Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method, *Applied Surface Science*, 253(18) 7622–7626.

Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Song M., Shin H.S., (2009a) The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures, *Applied Surface Science*, 255, 4891–4896.

Wahab R., Ansari S.G., Seo H.K., Kim Y.S., Suh E.K., Shin H.S., (2009b) Low temperature synthesis and characterization of rosette-like nanostructures of ZnO using solution process, *Solid State Sciences*, 11, 439–443.

Wahab R., Kim S.K., Shin H.S., (2010) Effect of Refluxing Time on the Morphology of Pencil like Zinc Oxide Nanostructures Prepared by Solution Method, *Metals and Materials International*, 16,767–772.

Wahab R., Kim Y.S., Shin H.S., (2011) Fabrication, characterization and growth mechanism of heterostructured zinc oxide nanostructures via solution method *Current, Applied Physics*, 11, 334–340.

Wang Z.L., Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today* 7(2004b) 26.

Wang H., Chen Y., Wang H. B., Zhang C., Yang F. J., Duan J. X., Yang C. P.,(2007) High resolution transmission electron microscopy and Raman scattering studies of room temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO nanocrystals, *Applied Physics Letters*, 90, 052505.

Wang H., Xie J., Yan K., Duan M., (2011) Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(2), 153–158.

Wang Z.L., (2004a) Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16, R829–R858.

Xia C., Hu C., Zhou P., (2013) Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Journal of Experimental Nanoscience*, 8 (1) 69–76.

Xie Q., Dai Z., Liang J., Xu L., Yu W., Qian Y., (2005) Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties, *Solid State Communications* 136, 304–307.

Xu H.Y., Liu Y.C., Mu R., Shao C.L., Lu Y.M., Shen D.Z., Fan X.W., (2005) F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films, *Applied Physics Letters* 86, 123107.

Yamamoto T., (2002) Co-doping for the fabrication of p-type ZnO, *Thin Solid Films*, 100 (420-421)100-106.

Yang J., Gao M., Yang L., Zhang Y., Lang J., Wang D., Wang Y., Liu H., Fan H., (2008) Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Applied Surface Science*, 255(5)2646–2650.

Yang P.D., Yan H.Q., Mao S., Russo R., Johnso J., Saykally R., MorrisN., Pham J.R., Je R., Choj H.J., (2002) Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (5) 323-331.

Yang Q., Hu W., (2010) A novel mercury-media route to synthesize ZnO hollow microspheres, *Ceramics International*, 36, 989-993.

Yang X., Du G., Wang X., Wang J., Liu B., Zhang Y., Liu D., Liu D., Ong H.C., Yang S., (2003) Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 252 (1-2)275-278.

Yang Y. H., Wang C. X., Wang B., Li Z. Y., Chen J., Chen D. H., Xu N. S., Yang G. W., Xu J. B.,(2005)Radial ZnO nanowire nucleation on amorphous carbons, *Applied Physics Letters*, 87(18) 183109.

Yi G., Wang C., Park W. I., (2005)ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semiconductor Science and Technology*, 20 (4) S22-S34.

Yuan H, Xu M, Huang Q (2014) Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*,616, 401–407.

Zak A.K., Majid W.H.A., Darroudi M., Yousefi R., (2011) Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media, *Materials Letters*, 65(1) 70–73.

Zhai H.J., Wu W.H, Lu F., Wang H.S., (2008) Effects of ammonia and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on morphologies of ZnO nano- and micromaterials under solvothermal process, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 1024–1028.

Zhang A.Q., Zhang L., Sui L., Qian D.J, Chen M.,(2013) Morphology-controllable synthesis of ZnO nano-/micro-structures by a solvothermal process in ethanol solution, *Journal of Crystal Research and Technology*48 (11) 947-955.

Zhang H., Yang D., Ma X., Ji Y., Xu J., QueD., (2004) Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process, *Nanotechnology*, 15, 622–626.

Zhang J., Sun L.,Yin J., Su H., Liao C.,Yan C., (2002) Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route*Chem. Mater.*, 14, 4172- 4177.

Zhang J.Y., Li P.J., Sun H., Shen X., Deng T.S., Zhu K.T., Zhang Q.F., Wu J.L., (2008) Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions, *Applied Physics Letters*, 93,021116.

Zhang S. B., Wei S. H., Zunger A.,(2001) Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B*, 63, 075205.

Zhang Y., Ram M.K., Stefanakos E.K., Goswami D.Y.,(2012) Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires, *Journal of Nanomaterials*, ID 624520, 22.

Zhou S.M., Zhang X.H., Meng X.M., Fan X.,Wu S.K., Lee S.T., (2005) Preparation and photoluminescence of Sc-doped ZnO nanowires, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25(11)587–591.

Zhu Y.F., Fan D.H., Shen W.Z., (2007) Template-free synthesis of zinc oxide hollow microspheres in aqueous solution at low temperature, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18629–18635.

Zielinska I., Szlachetko J., Cieślak A.M., Sokołowski K., Lewiński J., Sá J., (2015) Synthesis, Characterization and Application to Catalysis of ZnO Nanocrystals, *Chemical Science Review and Letters*, 4(14)735-745.



Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method

Z. Ait Abdelouhab^a, D. Djouadi^{a,*}, A. Chelouche^a, L. Hammiche^a, T. Touam^b

^a Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Université de Bejaia, 06000, Bejaia, Algeria

^b Laboratoire des Semi-conducteurs, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnO
Hydrothermal synthesis
Source precursor
Alkali hydroxides
Structure
Morphology

ABSTRACT

The effects of zinc ions source (zinc acetate and zinc sulfate) and caustic bases (sodium and potassium hydroxides) on structural, morphological and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by simple low temperature wet chemical process are studied. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (FTIR) and Raman spectroscopies. XRD results show that ZnO structures are polycrystalline hexagonal wurtzite with high crystal quality. SEM images reveal that the morphologies of the nanostructures are nanopencils except in those synthesized with zinc sulfate precursor and sodium hydroxide caustic base, where pencils agglomerate to form sand rose-like morphologies. EDAX measurements confirm the purity of the elaborated specimens by the presence of only Zn and O atoms in the samples. Raman spectroscopy studies show that the peaks, related to E_2 high mode, are more intense in ZnO structures elaborated with zinc acetate when NaOH is used, and in ZnO structures elaborated with zinc sulfate when KOH is employed.

1. Introduction

Hexagonal wurtzite structure zinc oxide (ZnO) belongs to $A^{II}B^{IV}$ group and is an attractive material for many researchers because of its excellent electrical, electronic, optical, structural and morphological properties [1–4]. At room temperature, ZnO has a large and direct band gap (3.37 eV) and an important bounding energy (60 meV). The value of the bandgap energy varies from (3.30 to 3.39 eV) depending on the synthesis process and the doping levels [5,6]. Pure or intrinsic ZnO behaves as n-type conductivity semiconductor. Due to its various and interesting physical and chemical properties, zinc oxide is widely used in many applications such as rubber industry, antibacterial, disinfectant, drying agent, pharmaceutical and cosmetic [7–10]. Therefore, the elaboration of materials in the form of nanostructures is of major interest in a wide range of applications. There are many preparation methods of ZnO nanoparticles such as: chemical vapor deposition (CVD) magnetron sputtering [11], laser ablation [12], wet chemical processes [13,14], mechanical grinding [15], microwave synthesis [16], pulsed laser deposition (PLD) [17], thermal decomposition [18], sonochemical and pyrolysis spray processes [19]. Some of these technological techniques lead to the preparation of high quality crystalline materials and in a very controlled manner. However, they require costly investments and heavy maintenance of the equipment. Fortunately,

other less expensive and easy-to-implement methods for materials synthesis have recently been developed including precipitation/coprecipitation method [20], microwave synthesis [21,22] sol-gel process [23,24] and hydrothermal synthesis [25].

There is a great variety of morphologies of ZnO which can occur in zero (0D), one (1D), two (2D), or three-dimensional (3D) nanostructures [26]. Nevertheless, one-dimensional structures constitute the largest number of nanostructures. They include nano-rods [4,27,28], nanotubes [25], nano-needles [29], nano-springs or nano-rings [3], nano-propellers [30], nano-ribbons, nanobelts [31], nano-threads [32], nanowires [21,33] and nano-combs [30]. Zinc oxide can also be obtained in 2D structures, such as nano-sheets, nano-leaves and nano-beads [34]. On the other hand, 3D ZnO nanostructures including nano-flowers, nano-dandelions, snow nano-flakes, sea urchin nano-conifers [35,36] and nanopencils [37] were obtained. This versatility of ZnO nanostructures morphologies with different properties can meet the specific needs of each application [38,39].

The present paper aims to study the effects of zinc ions source precursors (zinc acetate and zinc sulfate) and the caustic bases (sodium and potassium hydroxides) on the structural and morphological characteristics of ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal route.

* Corresponding author.

E-mail address: djameldjouadi@yahoo.fr (D. Djouadi).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001>

Received 2 January 2019; Accepted 3 January 2019

Available online 04 January 2019

1293-2558/ © 2019 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

2. Experimental procedures

2.1. Preparation methods and conditions

The nanostructured zinc oxide nanoparticles are synthesized by a low temperature hydrothermal route by precipitation of a mixture of two aqueous solutions: a 0.2 M solution of zinc acetate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$], 99%, Aldrich] or zinc sulfate [$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$], Aldrich] of molarity 0.2 M with 3 M caustic base solution of sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH). The obtained solutions are mixed and stirred at ambient temperature until the apparition of a whitish precipitate. Finally, the white precipitate is heat treated in the furnace in air at 600 °C for 2 h to obtain ZnO powders.

2.2. Characterization techniques

All synthesized powders are characterized at ambient temperature. The crystalline structure of the samples is investigated by X-ray diffraction (XRD) with a PanAnalytical diffractometer, operating at 50 kV and 40 mA using $CuK\alpha$ radiation (wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Infrared spectra (FTIR) are recorded with a Shimadzu IRAffinity-1 spectrometer. The morphology of ZnO nanostructures is investigated by scanning electron microscopy (SEM) using, without metallization, a Quanta 600 W microscope with a 30 kV voltage equipped with an EDAX microanalyser to identify the chemical composition of the products. The vibrational properties of the powders are studied using Horiba JobinYvon HR 800UV μ -Raman spectrometer equipped with a laser beam emitting at 785 nm.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows DRX patterns of pure ZnO nanostructures elaborated with two zinc ions sources (zinc acetate and zinc sulfate) and two caustic bases (sodium hydroxide and potassium hydroxide). The four elaborated samples are referred to, in the rest of this study, as: (AC-NaOH) for ZnO elaborated with zinc acetate and NaOH, (ACKOH) for ZnO elaborated with zinc acetate and KOH, (SLNaOH) for ZnO elaborated with zinc sulfate and NaOH and (SLKOH) for ZnO elaborated with zinc sulfate and KOH. Hexagonal crystalline structure (wurtzite type) is clearly visible for the all synthesized ZnO structures. XRD patterns indicate that all ZnO samples have a preferential orientation along different crystallographic planes and having good crystallinity [40]. On the other hand, no diffraction peak corresponding to an impurity phase is observed in the diagrams, which suggests the formation of single-phase ZnO.

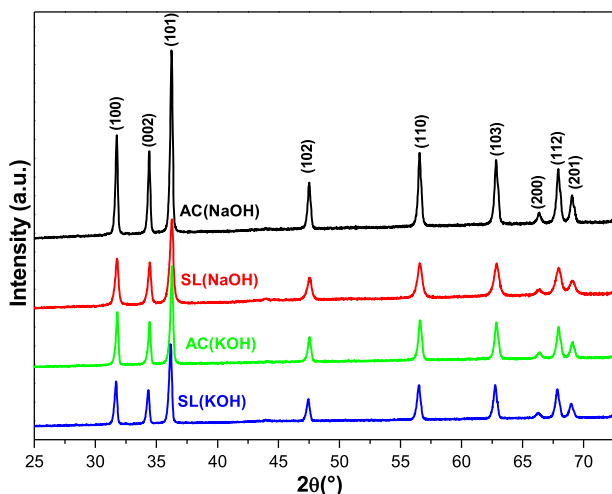


Fig. 1. XRD patterns of ACNaOH, ACKOH, SLNaOH and SLKOH.

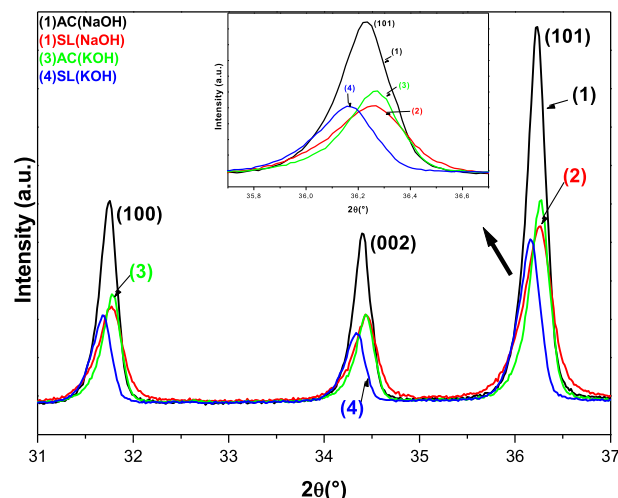
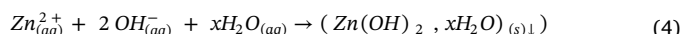
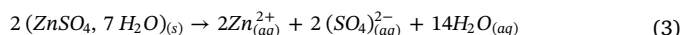
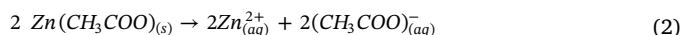
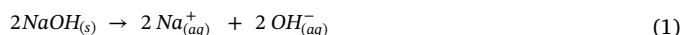
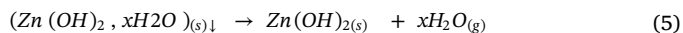


Fig. 2. XRD patterns of the most pronounced peaks of Fig. 1. In insert the (101) peak.

Fig. 2 represents the most intense peaks of Fig. 1. It is clear that the peaks intensity of the sample ACNaOH is the most important one compared to others. This result indicates that ACNaOH nanostructures have a better crystallinity. For alkali hydroxides, NaOH is the caustic base, which gives highest crystallinity of ZnO nanostructures than KOH in the case of the zinc precursors. Similar results were obtained by Kittisittipong et al. [41]. During the chemical processes, the following reactions occur:



The whitish solution is placed inside a water bath equipped with a thermostat, in order to maintain the mixture at a synthesis temperature equal to 95 °C for 60 min. A white precipitate is formed, and then filtered, and then washed with distilled water repeatedly.



The ZnO lattice parameters a and c were calculated respectively from the positions of (101) and (002) using the equations ($a = \lambda / (\sqrt{3} \sin \theta)$ and $c = \lambda / \sin \theta$, where θ is the diffraction angle and λ is the X-rays wavelength (0.154 nm). The average crystallites size of the nanostructures was calculated using the well-known Scherrer formula $D = 0.89 / (\Delta\theta \cos \theta)$, where $\Delta\theta$ is the full-width at half maximum, FWHM, (in radians) of Miller's planes. The lengths of Zn-O bond (L) were calculated using $L = [a^2/3 + (0.5 - u)^2c^2]^{1/2}$, where u is a parameter given by $u = [a^2/3c^2 + 0.25]$ for the hexagonal wurtzite structures [42]. The cell volume is given for ZnO by $V = 0.866 a^2c$. The degree of crystallinity is given by $X_c = (0.24/\beta_{002})^3$ [43], where β_{002} is the FWHM (in degrees) of (0 0 2) Miller's plane. The calculated cell parameters a and c , c/a ratio, cell volume V , Zn-O bond length (L) and X_c , are regrouped in Table 1.

The lattice parameters a and c of ACNaOH structures are found to be 0.3251 nm and 0.5208 nm, respectively. These values are closer to those of the standard ZnO powder ($a = 0.3250$ nm, $c = 0.5207$ nm) compared to those of the nanostructures elaborated with KOH and $ZnSO_4$ as shown in Table 1. On the other hand, Danishvar et al. [44] reported that ZnO dissolution occurred strongly at high pH values (in the presence of a high concentration of OH^-). The pH values of our

Table 1

a and c , c/a ratio, cell volume V , Zn-O bond length (L) and crystalline degree X_c of the powders synthesized by hydrothermal route.

Sample	a (nm)	c (nm)	c/a	X_c	V (\AA^3)	L (nm)
ACNaOH	0.3251	0.5208	1.6019	3.28	47.667	0.19783
SLNaOH	0.3249	0.5203	1.6014	0.81	47.563	0.19768
ACKOH	0.3248	0.5204	1.6022	2.72	47.696	0.19763
SLKOH	0.3258	0.5219	1.6019	1.67	47.971	0.19824
JCPDS N° 79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	/	47.629	0.19776

solutions are found to be equal to 13.35 (ACKOH), 13.32 (SLKOH), 12.98 (ACNaOH) and 12.70 (SLKOH). The pH values of KOH caustic base solutions are found to be relatively higher than those of NaOH solutions. This can explain the high intensity of the XRD peaks of ZnO nanostructures elaborated in NaOH solutions compared to those synthesized in KOH solutions. This difference in the peaks intensities is probably due to the pH and the high solubility in water of KOH compared to that of NaOH [44].

It can be seen from Table 1 that the best degree of crystallinity $X_c = 3.28$ of ZnO nanostructures is found in ACNaOH, where Zn^{2+} and OH^- come from zinc acetate and NaOH, respectively. The lowest lattice parameters values and cell volume are found in SLNaOH nanostructures and the highest ones are found in SLKOH (Table 1). It is concluded that zinc acetate precursor and NaOH caustic base are the most appropriate to produce ZnO powders with better crystalline quality. These results corroborate with XRD measurements. On the other hand, the ratio c/a is almost constant and has a good correlation with the standard value (1.60) for all synthesized powders, which is also characteristic of ZnO hexagonal crystal lattice.

Figs. 3 and 4 show the SEM images with different magnifications of ZnO powders synthesized by hydrothermal route using zinc acetate and

zinc sulfate as Zn^{2+} ions source. The used caustic bases are NaOH (Fig. 3) and KOH (Fig. 4). A remarkable nanopencils-like shape (nanorods) is observed in ZnO powders synthesized with zinc acetate and it is apparent that the growth of these nanostructures is characterized by high density and random orientation. The sizes of the nanostructures varies from 1.5 to 2.5 μm in length (according to the scale) and from 200 to 300 nm in diameter. On the other hand, the morphology of ZnO nanostructures synthesized with zinc sulfate resembles to an agglomeration of nano-pencils giving sand-rose like appearance with few hundred of nanometers in size. This difference in morphology observed for ZnO powders elaborated with various precursors, suggests that zinc ions sources would play a determining role in the formation of ZnO nanostructures. It is known that the formation of ZnO crystals in solution can be carried out in two steps: nucleation and crystalline growth. The plausible reason for the influence of the precursor on the ZnO morphology could be attributed to different reaction pathways, the precursor solubility and the solution basicity that affects the nucleation and crystal growth [45,46]. In the case of the hydrothermal process, the ZnO nuclei form when Zn^{2+} and OH^- concentrations are super-saturated. The nuclei can come from either zinc acetate or zinc sulfate precursor. The intermediate product of these is $(\text{SO}_4)^{-2}$ (which is a strong acid) for ZnSO_4 consequently a lower basicity ($pH = 12.70$), compared to that of $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ions for zinc acetate which is a weak acid then a strong basicity ($pH = 12.98$). When the growth rate dominates the nucleation rate, the crystallite size increases, while in the case of nucleation dominance, the crystallite size decreases [47]. This explains the morphology obtained by zinc sulfate precursor where the nucleation rate dominates the growth rate thus giving the form of flower aggregate (Fig. 4). Unlike zinc acetate, where the growth rate is relatively high compared to growth rates, the nanostructures morphology of ZnO are ZnO nanorods is similar to pencils [48].

The acidic precursor directly affects the growth rate of the crystals

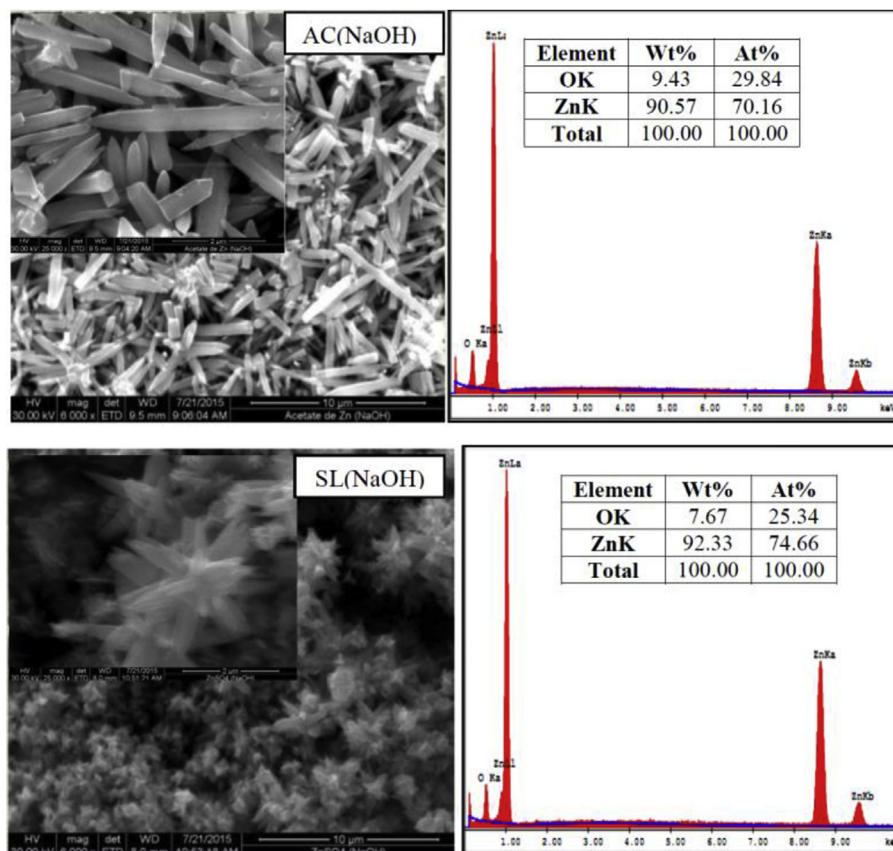


Fig. 3. SEM images and EDAX spectra of ZnO powders elaborated with NaOH caustic base.

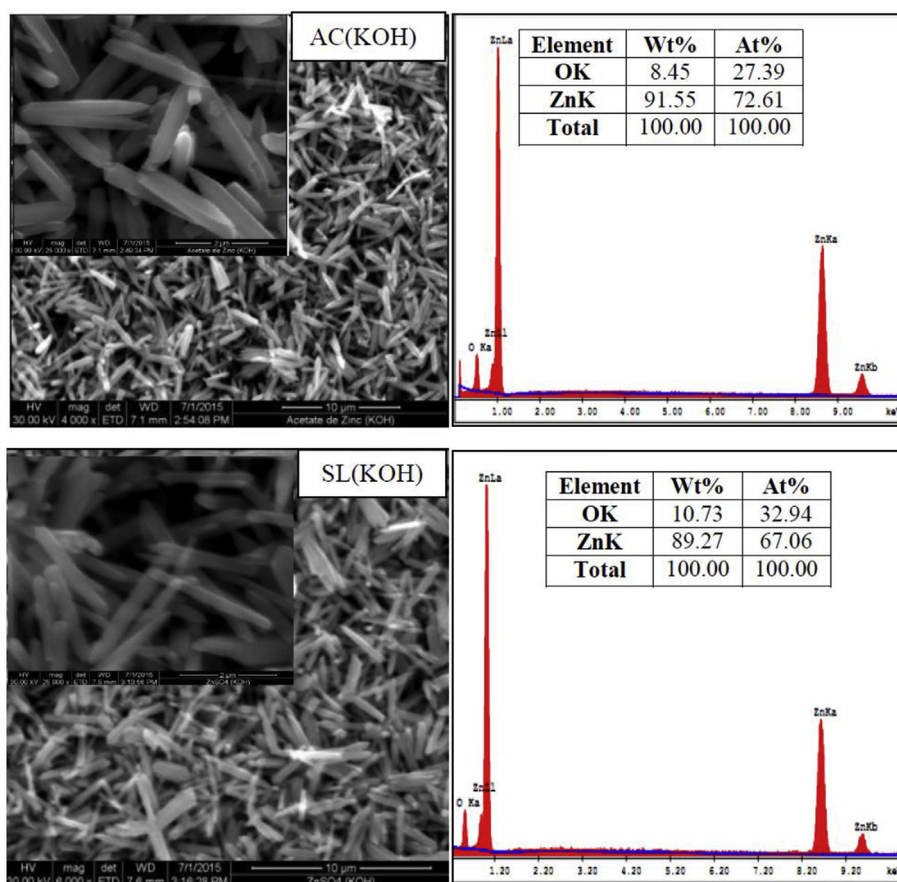


Fig. 4. SEM images and EDAX spectra of ZnO powders elaborated with KOH caustic base.

according to its strength, and induces chemical reactions on the polar surfaces of ZnO. Thus, we can suggest that the precursor composition has decisive effects on the ZnO nanostructures as the uniformity, the distribution and the shape.

Fig. 4 shows SEM images of ZnO nanostructures elaborated with KOH caustic base. Unlike Fig. 3, nanorods morphology is obtained for all synthesized ZnO powders with nevertheless slightly difference in sizes. Moreover, there was a random distribution and orientation of the nanostructures without remarkable agglomeration. Similar observations were reported by Yayapao et al. [49]. The similarity of ZnO morphology (nanorods) obtained with KOH may be due to their quasi-similar basicity (pH = 13.35) for zinc acetate and pH = 13.32 for zinc sulfate [50].

Following the above observations, it can be concluded that the morphological characteristics of ZnO nanostructures (morphology and sizes) are controlled by the nature of zinc ions source precursor and the used alkaline hydroxide.

The EDAX analysis of the elaborated samples is shown in the right side of each SEM image in Figs. 3 and 4. Acute peaks related to Zn and O atoms were observed in EDAX spectra. No peaks belonging to other elements (such as S, C and N) were detected. These results indicate the high purity of our ZnO powders and confirm the XRD measurements. In addition, the atomic percentages values show that all the elaborated powders are Zn rich (between 67 and 75%). With NaOH caustic base, the high Zn atomic percentage is obtained with zinc acetate (74.66%), and with KOH, the high atomic percentage of Zn is observed in ZnO elaborated with zinc sulfate (70.16%).

To determine the nature of the chemical bonds present in various ZnO powders, infrared spectroscopy (FTIR) analysis was performed. Fig. 5 represents FTIR spectra of ZnO powders synthesized by hydrothermal route using various zinc ions source precursors (zinc acetate

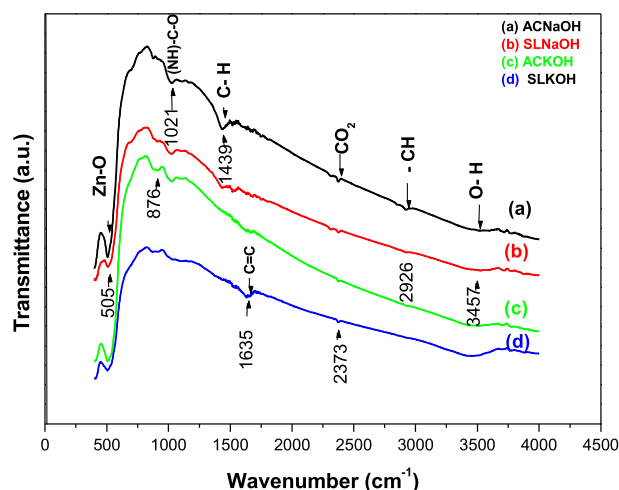


Fig. 5. FTIR spectra of ZnO powders elaborated with different precursors and caustic bases.

and zinc sulfate) and various alkaline hydroxides (NaOH and KOH). The spectra reveal a series of absorption bands ranging from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} typical to ZnO powders. The intense absorption band observed at 505 cm^{-1} is characteristic of the elongation vibration of Zn-O bond in ZnO lattice [51]. The large absorption band around 3465 cm^{-1} is attributed to O-H stretching vibration of water and the band located at 2373 cm^{-1} is due to the presence of CO_2 molecules in the air. The observed peak at 2926 cm^{-1} is assigned to the asymmetric C-H bonds [52]. On the other hand, the bands corresponding to symmetrical elongation of $\text{-C}=\text{C}$ vibrations and to C-H deformations are observed

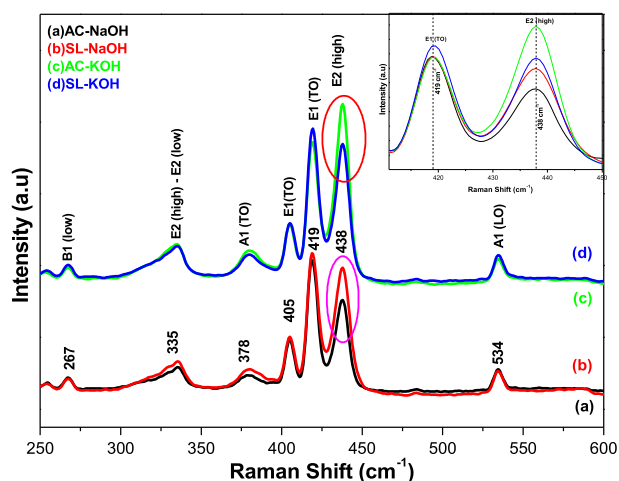


Fig. 6. Micro-Raman shifts of ZnO powders elaborated with different precursors and caustic bases (Inset high magnification of E_1 (TO) and E_2 (High) modes).

at 1632 cm^{-1} and 1435 cm^{-1} , respectively [53,54]. The low intensity absorption band at 1019 cm^{-1} indicates the stretching vibration of (NH) -C-O group. The low or insignificant intensities of these bands indicate the high purity of the synthesized samples and confirm XDR results and EDAX measurements.

After studying the structural and morphological properties and different chemical bonds in the four synthesized ZnO powders, micro-Raman spectroscopy was used to complete the structural characterization of the elaborated samples. Raman spectroscopy is a non-destructive characterization method to investigate the vibrational properties of ZnO nanostructures. It is a very sensitive method to the microstructure of nanoscale materials. Fig. 6 represents micro-Raman spectra of ZnO powders recorded at ambient temperature using a 785 nm excitation wavelength. Different spectra reveal the appearance of modes specific to ZnO. It is known that ZnO wurtzite structure possesses 12 phonon active branches: three acoustic and nine optical branches [55]. As shown in Fig. 6, in all spectra, there are two more intense Raman peaks at 419 and 438 cm^{-1} and five low intense peaks at 267 , 335 , 378 , 405 and 534 cm^{-1} . The sharp and strong peak at 438 cm^{-1} is assigned to E_2 (high) mode of ZnO wurtzite structure. This vibrational mode indicates the high crystallinity of wurtzite ZnO. This mode is typical of P_63mc symmetry and originates from the oxygen vibration in ZnO [56,57]. The intense peak at 419 cm^{-1} is assigned to E_1 (TO) modes of ZnO nanorods, which is due to the presence of oxygen vacancies and/or the interstitials zinc or their complexes [58]. This peak was also observed in big ZnO crystals [59]. This result confirms the EDAX measurements of the synthesized ZnO nanorods. The low intensity band observed at 335 cm^{-1} is attributed to the second-order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons [E_2 (high) - E_2 (low)] of hexagonal ZnO [60]. The peak of ZnO nanorods observed at 534 cm^{-1} can be assigned to the second order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons [E_2 (low) + E_2 (high)] due to combination of first order modes. The peak located at 378 cm^{-1} can be assigned to A_1 (TO) vibration modes of wurtzite ZnO [61]. The peak around 405 cm^{-1} is assigned to E_1 (TO) phonons oxygen-dominated polar mode in which Zn and O atoms move parallel to the c axis respectively in ZnO hexagonal structure [44]. The peak at 267 cm^{-1} is assigned to laser plasma lines [59]. Tabib et al. [62] reported that the peak located at $\sim 270\text{ cm}^{-1}$ is assigned to B_1 (low) silent mode in the wurtzite ZnO. Vempati et al. [63,64] reported a further analysis of Raman spectra in ZnO. The Raman spectra obtained in our study are dominated by two intense modes: E_2 (high) (438 cm^{-1}) and E_1 (TO) (419 cm^{-1}). The Raman spectra obtained in the present work are dominated by two intense modes: the mode E_2 (high) (438 cm^{-1}) and the mode E_1 (TO) (419 cm^{-1}). Except the E_2 (high) mode, the positions and intensities of

all the rest of the peaks are found to be nondependent on zinc ions sources precursors (zinc acetate and zinc sulfate) and caustic bases (NaOH and KOH). On the contrary, Anzlovar et al. [65] reported that Raman spectra of the ZnO samples elaborated with different alkali hydroxides (NaOH and KOH) are all identical (same intensity for all peaks).

The intensity of E_2 (high) mode peak was found to be greater in ACNaOH than SLNaOH powders. However, the opposite situation has been observed in powders elaborated with KOH caustic base, where the E_2 (high) mode intensity was found to be greater in SHKOH than ACKOH powders as shown in insert of Fig. 6. The intensity of this peak is found to be different for every sample. These results can be explained by the difference in crystallinity of the obtained ZnO powders, which is related to the nature of the zinc precursors. On the other hand, the peaks related to E_1 (TO) mode (419 cm^{-1}) are identical in intensity except for the sample elaborated with zinc sulfate and KOH caustic base (SLKOH). This result may be due to the relatively high O atoms concentration in the powders as shown in EDAX studies. It can be noted that changing the precursor or caustic base can change the intensity of the appropriate modes of ZnO. We can conclude that the nature of zinc ions precursor source and alkali hydroxides influence the crystalline characteristics of ZnO powders synthesized by hydrothermal route.

4. Conclusion

ZnO nanostructures were synthesized by hydrothermal process using two different zinc ions source precursors (zinc acetate and zinc sulfate) and two alkali hydroxides (NaOH and KOH) in an aqueous medium. The structural and morphological properties of ZnO powders have been found to be dependent on the precursor and caustic base. SEM images show that the morphologies of ZnO nanostructures are nano-pencils in all the samples except the powder elaborated with zinc sulfate and KOH, where these pencils agglomerate to form sand-rose like morphology. The nano-pencils sizes are $1.5\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$ in length and $200\text{--}300\text{ nm}$ in diameter. EDAX spectra show that all the samples are zinc atoms rich (more than 70%). XRD results showed that all ZnO powders have wurtzite hexagonal structure with excellent crystalline quality. The greatest crystal quality was observed in ZnO elaborated with zinc acetate and NaOH. FTIR and EDAX results confirm the formation of ZnO of very high purity. Raman shift measurements clearly showed the influence of precursors and caustic bases on the intensity of E_2 (high) mode peaks. The greatest intensity of this mode was found in ZnO elaborated with zinc acetate and NaOH, and in ZnO synthesized with zinc sulfate and KOH. The used hydrothermal method for ZnO nanopencils synthesis is a simple, cost effective, and rapid technique through an eco-friendly approach and leads to obtaining highly demanded products in photocatalysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001>.

References

- [1] K.H. Kim, K. Utashiro, Y. Abe, M. Kawamura, Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells, *Materials* 7 (4) (2014) 2522–2533 <https://doi.org/10.3390/ma7042522>.
- [2] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.
- [3] Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Mater. Today* 7 (2004) 26–33 [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X).
- [4] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Physica B* 403 (2008) 3713–3717 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>.
- [5] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films:

- Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518 <https://doi.org/10.1063/1.1479211>.
- [6] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D Appl. Phys.* 31 (1998) L71–L72 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/002>.
- [7] M. Mirhosseini, F. Firouzabadi, Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens, *Int. J. Dairy Technol.* 66 (2013) 291–295 <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12015>.
- [8] A. Matei, V. Tureanu, L. Dumitrescu, Aspects regarding synthesis and applications of ZnO nanomaterials, *BTUB Eng. Sci.* 7 (2014) 45–52.
- [9] P.J. Lu, S.C. Huang, Y.P. Chen, L.C. Chiueh, D.Y.C. Shih, Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *J. Food Drug Anal.* 23 (2015) 587–594, <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.02.009>.
- [10] D. Djouadi, M. Meddouri, A. Chelouche, Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution, *Opt. Mater.* 37 (2014) 567–571 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.07.023>.
- [11] L.N. Protasova, E.V. Rebrov, K.L. Choy, S.Y. Pung, V. Engels, M. Cabaj, A.E.H. Wheatley, J.C. Schouten, ZnO based nanowires grown by chemical vapor deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 768–777, <https://doi.org/10.1039/c1cy00074>.
- [12] H.S. Desarkar, P. Kumbhakar, A.K. Mitra, One-step synthesis of Zn/ZnO hollow nanoparticles by the laser ablation in liquid technique, *Laser Phys. Lett.* 10 (8) (2013) 055903 <https://doi.org/10.1088/1612-2011/10/5/055903>.
- [13] D. Djouadi, A. Aksas, A. Chelouche, Élaboration et Caractérisations structurale et optique des Nanocristallites toriques de ZnO, *Ann Chim. Sci. Mat.* 35 (2010) 255–260, <https://doi.org/10.3166/acsm.35.255-260>.
- [14] P. Kumbhakar, D. Singh, C.S. Tiwary, A.K. Mitra, Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles, *Chalcogenide Lett.* 5 (2008) 387–394.
- [15] S. Numan, S.H. Sami, H.K. Zishan, M. Adnan, A. Ameer, A. Sam, Z. Nabeel, A.H. Salim, High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material, *Int. J. Nanomed.* 6 (2011) 863–869, <https://doi.org/10.2147/IJN.S18267>.
- [16] N.V. Tuyen, T.D. Canh, N.N. Long, N.X. Nghia, B.N.Q. Trinh, Z. Shen, Synthesis of undoped and M-doped ZnO (M = Co, Mn) nanopowder in water using microwave irradiation, *J. Phys. Conf. Ser.* 187 (7) (2009) 012020.
- [17] S. Saedy, M. Haghighi, M. Amirkhosrowa, Hydrothermal synthesis and physico-chemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time, *Particuology* 10 (6) (2012) 729–736 <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.05.001>.
- [18] S. Music, A. Saric, S. Popovic, Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1117–1123 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.008>.
- [19] D. Saha, N.R. Panda, B.S. Acharya, A.K. Panda, Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11041–11049 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.119>.
- [20] C.C. Chen, P. Liu, C.H. Lu, Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 509–513 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.047>.
- [21] A. Qurashi, N. Tabet, M. Faiz, Toshinari Yamzaki, Ultra-fast Microwave Synthesis of ZnO Nanowires and their Dynamic Response Toward Hydrogen Gas, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 948–954, <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9317-7>.
- [22] I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberge, Kinetic and thermodynamic aspects in the microwave-assisted synthesis of ZnO nanoparticles in benzyl alcohol, *ACS Nano* 3 (2) (2009) 467–477, <https://doi.org/10.1021/nn800842b>.
- [23] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M. Darroudi, R. Yousefi, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media, *Mater. Lett.* 6 (5) (2011) 70–73 (1), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.029>.
- [24] M. Meddouri, D. Djouadi, A. Chelouche, T. Touam, A. Chergui, Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 66 (1) (2014) 10402 (6), <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140061>.
- [25] P. Gao, Y.J. Chen, Y. Wang, Q. Zhang, X.F. Li, M. Hu, A simple recycling and reuse hydrothermal route to ZnO nanorod arrays, nanoribbon bundles, nanosheets, nanocubes and nanoparticles, *Chem. Commun.* (2009) 2762–2764, <https://doi.org/10.1039/B900391F>.
- [26] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to Application: A review, *Materials* 7 (2014) 2833–2881 <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [27] Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim, Y.B. Hahn, Immobilization of angiotensin II and bovine serum albumin on strip-patterned ZnO nanorod arrays, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 4159–4165 <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2404>.
- [28] R. Shi, P. Yang, X. Dong, Q. Ma, A. Zhang, Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 162–170 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.164>.
- [29] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, H.S. Shin, Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method, *Appl. Surf. Sci.* 253 (18) (2007) 7622–7626 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.060>.
- [30] P.X. Gao, W.J. Mai, Z.L. Wang, Superelasticity and nanostructure mechanics of ZnO nanohelices, *Nano Lett.* 6 (11) (2006) 2536–2543, <https://doi.org/10.1021/nl061943i>.
- [31] Y. Huang, J. He, Y. Zhang, Y. Dai, Y. Gu, S. Wang, C. Zhou, Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3057–3062 <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6978-9>.
- [32] S. Baruah, C. Thanachayanont, J. Dutta, Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers, *Sci. Technol. Adv. Mater.* (2008) 025009-8, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025009>.
- [33] P.D. Yang, H.Q. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnso, R. Saykally, N. Morris, J.R. Pham, R. He, H.J. Choj, Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties, *Adv. Funct. Mater.* 12 (5) (2002) 323–331 [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20020517\)12:5](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20020517)12:5).
- [34] W.S. Chiu, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tana, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd-Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia, Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 345–352 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.052>.
- [35] V. Polshettiwar, B. Baruwati, R.S. Varma, Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis, *ACS Nano* 3 (3) (2009) 728–736, <https://doi.org/10.1021/nn800903p>.
- [36] Q. Xie, Z. Dai, J. Liang, L. Xu, W. Yu, Y. Qian, Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties, *Solid State Commun.* 136 (2005) 304–307 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.07.023>.
- [37] K. Sai Krishna, G. Vivekanandan, D. Ravindera, M. Eswaramoorthy, ZnO: a versatile template to obtain unusual morphologies of silica, gold and carbon nanostructures, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2989–2991, <https://doi.org/10.1039/B926271G>.
- [38] L. Sang, M. Liao, M. Sumiya, A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: From thin film to one-dimensional nanostructures, *Sensors* 13 (8) (2013) 10482–10518 <https://doi.org/10.3390/s130810482>.
- [39] E.G. Barbagiovanni, V. Strano, G. Franzo, S. Mirabella, The role of Zn vacancies in UV sensing with ZnO nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 143104 <https://doi.org/10.1063/1.4963890>.
- [40] J. Wen, Y. Hu, K. Zhu, Y. Li, J. Song, High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 359–365 <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.033>.
- [41] C. Kittisittipong, S. Larpkiattaworn, P. Sujaridworakun, Photocatalytic activity of ZnO particles prepared from various precursors by hydrothermal process, *Suranaree J. Sci. Technol.* 21 (2013) 35–40.
- [42] C.S. Barret, T.B. Massalski, *Structures of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data*, Pergamon Press Oxford, 1980.
- [43] F. Rem, R. Xin, X. Ge, Y. Leng, Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3141–3149 <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.014>.
- [44] N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 91–98 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.016>.
- [45] E. Arca, K. Fleischer, I.V. Shvets, Influence of the precursors and chemical composition of the solution on the properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21074–21081, <https://doi.org/10.1021/jp907990z>.
- [46] S. Cho, S.H. Jung, K.H. Lee, Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: From basic to complex structures, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12769–12776, <https://doi.org/10.1021/jp803783s>.
- [47] N.Y. Rajeswari, A. Bose, Tuning the aspect ratio of hydrothermally grown ZnO by choice of precursor, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 12–20 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.024>.
- [48] O. Singh, N. Kohli, R.C. Singh, Precursor controlled morphology of zinc oxide and its sensing behavior, *Sens. Actuators, B* 178 (2013) 149–154 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.053>.
- [49] O. Yayapao, S. Thongtema, A. Phuruangrat, T. Thongtem, Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles, *Ceram. Int.* 39 (2013) S563–S568 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.136>.
- [50] H.S. Hassan, A.B. Kashyout, H.M.A. Soliman, M.A. Uosif, N. Afify, Influence of Reaction Time, Reducing Agent and Zinc Precursors on the Morphological Structures of Zinc Oxide, *Proceedings Basic Appl. Sci.* 1 (1) (2013) 1857–1817 <https://doi.org/10.0001/aj.v3i0.707>.
- [51] C. Pholnak, C. Sirisathikul, D.J. Harding, Characterizations of octahedral zinc oxide synthesized by sonochemical method, *J. Phys. Chem. Solid.* 72 (2011) 817–823 <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.04.005>.
- [52] M.A. Abdelraheem, M. Mosa, M. Hassanein, A. El-Korashy, Structural and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting of Zn_{1-x}Cr_xO nanocrystalline powders, *Int. J. New HorPhys. (IJNHP)* 4 (2017) 15–20.
- [53] A. Vanaja, K.S. Rao, Effect of Co doping on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Adv. Nanoparticles* 5 (2016) 83–89, <https://doi.org/10.4236/anp.2016.51010>.
- [54] F. Jiang, Preparation and surface modification ZnO nano-powder with antifriction properties, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 7579–7581 <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15285>.
- [55] C. Xu, G. Xu, Y. Liu, G. Wang, A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods, *Solid State Commun.* 122 (2002) 175–179.
- [56] M. Meddouri, L. Hammiche, O. Slimi, D. Djouadi, A. Chelouche, Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol, *Mater. Sci. Poland* 34 (2016) 659–664 <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0082>.
- [57] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Baladin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 124313–124315 <https://doi.org/10.1063/1.1944222>.
- [58] S.M. Samuel, J. Koshy, A. Chandran, K.C. George, Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 48 (2010) 703–708 <http://hdl.handle.net/123456789/10390>.

- [59] M. Ristic, S. Music, M. Ivanda, S. Popovic, Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders, *J. Alloy. Comp.* 397 (2005) L1–L4, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.045>.
- [60] A.J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivacumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowder, *Spectrochim. Acta* 81 (2011) 59–63, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.04>.
- [61] S. Chouhan, R. Bhatt, A.K. Bajpai, J. Bajpai, R. Katore, Investigation of UV absorption and antibacterial behavior of zinc oxide containing poly(vinyl alcohol-g-acrylonitrile) (PVA-g-PAN) nanocomposites films, *Fibers Polym.* 16 (6) (2015) 1243–1254 <https://doi.org/10.1007/s12221-015-1243-y>.
- [62] A. Tabib, W. Bouslama, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, M. Férid, R. Boukherroub, Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2016) 1528–1538, <https://doi.org/10.1016/j.japsusc.2016.11.204>.
- [63] S. Vempati, A. Shetty, P. Dawson, K. Nanda, S.B. Krupanidhi, Cobalt-doped ZnO nanowires on quartz: Synthesis by simple chemical method and characterization, *J. Cryst. Growth* 343 (2012) 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.015>.
- [64] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 470–10 <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>.
- [65] A. Anzlovar, K. Kogej, Z.C. Orel, M. Zigon, Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology, *Cryst. Growth Des.* 14 (9) (2014) 4262–4269 <https://doi.org/10.1021/CG401870E>.



Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor

Zina Ait Abdelouhab¹ · Djamel Djouadi¹ · Azeddine Chelouche¹ · Tahar Touam²

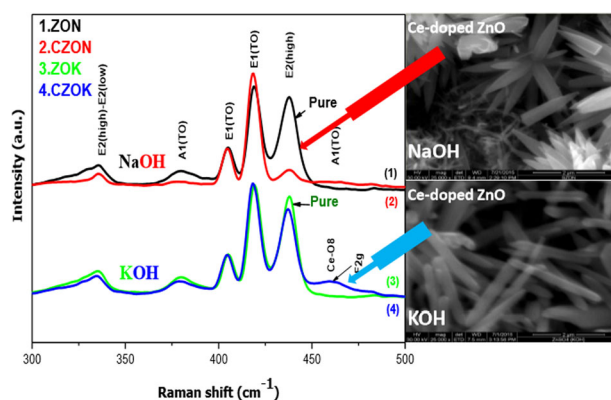
Received: 5 January 2020 / Accepted: 1 April 2020

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

This study concerns the synthesis as well as structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal process. The synthesized nanorods were characterized in terms of their morphological, structural, compositional, and vibrational properties. XRD results indicated the pure wurtzite structure with good crystalline quality of the samples. The use of NaOH as caustic base favors the agglomeration of the rods to form flower-like nanostructures. EDAX measurements show Zn rich materials. FTIR measurements confirm that the synthesized nanorods are high purity. The Raman spectroscopy studies showed that Ce ions shift the vibrational modes toward lower frequencies. The peak related to E_2 (high) mode in pure ZnO (NaOH) is relatively intense compared with that of pure ZnO (KOH) and the opposite result is observed in Ce-doped ZnO. After the introduction of Ce atoms, the Raman peaks shifted and asymmetrically broadened due to anharmonic effects originating from quantum-phonon-effect confinement.

Graphical Abstract



Keywords ZnO nanostructures · Hydrothermal synthesis · Vibrational properties · Ce-doping

✉ Djamel Djouadi
djameldjouadi@yahoo.fr

¹ Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie

² Laboratoire des Semi-conducteurs, Université Badji Mokhtar, BP 12 23000 Annaba, Algérie

Highlights

- Pure and Ce-doped ZnO nanorods were synthesized by hydrothermal process using zinc sulfate and, respectively, NaOH and KOH as caustic bases.
- ZnO nanorods possess pure wurtzite structure with good crystalline quality.
- NaOH caustic base favors the agglomeration of the rods to form flower-like nanostructures.
- EDAX measurements show Zn rich materials with high oxygen vacancy concentration.
- Raman spectroscopy studies showed that Ce ions shift the vibrational modes towards lower frequencies.
- Ce atoms shift Raman peaks asymmetrically due to anharmonic effects originating from quantum-phonon-effect confinement.

1 Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor belonging to A²B⁶ group with hexagonal wurtzite structure. It is an attractive material for many researchers due to its excellent electrical, electronic, optical, structural, and morphological properties. It has a wide and direct band gap (3.37 eV), an important exciton energy (60 meV) and excellent thermal stability [1]. Given its various physical and chemical properties, ZnO is widely used in many applications such as in rubber [2], cosmetics and pharmaceutical industries [3, 4], antibacterial and disinfectant agents [5, 6]. As a result, the upgrowth of ZnO material in nanoparticles form is of major interest in a wide range of applications [7, 8]. ZnO nanoparticles are synthesized by various methods. Some of them require complex processes and sophisticated equipment such as chemical vapor deposition [9], magnetron sputtering [10], laser ablation [11]. In the opposite side, there are some chemical and simple approaches such as wet chemical processes [12], thermal decomposition [13], sonochemical synthesis [14], sol-gel process [15, 16], coprecipitation method [17], and hydrothermal synthesis route [18, 19]. The hydrothermal synthesis is an easy to implement method, simple, low cost and can be done at low temperatures and pressures. The obtained products with this method are of high quality and with various morphologies [20, 21]. Generally, the hydrothermal synthesis route leads to obtain nano-rods [22], nano-needles [23] nanotubes [20], nanoflakes [24], nanowires [25] nanobelts [26], and nanocombs [27] morphologies. Also, others morphological nanostructures such as nano-leaves [28], nano-flowers [29] and nano-urchin [30] can be found. This diversity in morphological properties can meet specific applications of ZnO nanostructures. In our previous work, the effect of metal source precursor on the different properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method has been investigated [21]. Doping is one of the fastest and most effective ways to change and improve the different properties of ZnO semiconducting material [31, 32]. In recent decades, rare-earths are the most requested elements for doping of metal oxides [33]. Among these rare earths, cerium is the element that has led to very interesting results

in the improvement of the properties of ZnO nanostructures [32, 34, 35]. In addition, cerium may be an ideal material to be doped into ZnO nanorods due to the similar lattice constant. In hydrothermal synthesis route, ZnO nucleus will be generated spontaneously when Zn²⁺ and OH⁻ concentrations in the solution reach saturation. The addition of Ce³⁺ ions in the solution leads to the formation of Ce-doped ZnO nanorods by corrosion reactions and without secondary phase formation [36]. However, to date, there is only limited literature available about ZnO semiconducting nanostructures with controlled size and morphology synthesized hydrothermally by using zinc sulfate as an inorganic precursor source of Zn²⁺ ions [37, 38]. To the best of our knowledge, the relatively high temperature (95 °C) hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures using ZnSO₄ precursor has not been reported.

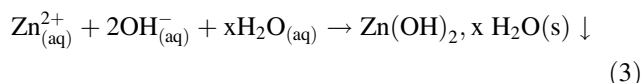
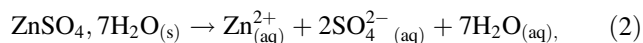
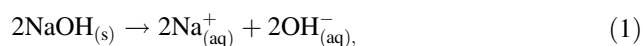
To demonstrate that nanorod growth by hydrothermal method is expected to produce nanostructures with minimal defects, high crystallinity and good homogeneity, we report in this work the study of the influence of different alkaline hydroxides (NaOH and KOH) as well as cerium (Ce) doping on morphological, structural and vibrational properties of ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method using zinc sulfate as metal source precursor. Four pure and Ce-doped ZnO were elaborated using NaOH and KOH as caustic bases. In all the manuscript, the samples will be indexed as follow: ZON (pure ZnO with NaOH), CZON (Ce-doped ZnO with NaOH), ZOK (pure ZnO with KOH), and CZOK (Ce-doped ZnO with KOH).

2 Experimental procedures

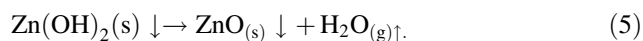
2.1 Preparation methods and conditions

Pure ZnO nanoparticles were synthesized by a low temperature hydrothermal process using zinc sulfate [(ZnSO₄, 7H₂O), Aldrich] as Zn²⁺ ions source and sodium hydroxide (NaOH) as caustic base. The synthesis consists of precipitation of a mixture of two aqueous solutions: a 0.2 M solution of zinc sulfate with 3 M caustic base solution of NaOH. Each of the above solutions was stirred at ambient

temperature until the appearance of a whitish mixture. During this process the following reactions occur:



The solution obtained above is placed inside a water bath in order to maintain the mixture during 1 h at a synthesis temperature equal to 95 °C. The pH of the mixing solution is found to be equal 12.70. During the process, a white precipitate is formed after filtering and repeatedly washing with distilled water. The formed final product is a white precipitate. The latter was filtered and then washed with distilled water repeatedly to eliminate any impurity. Finally, the precipitate is recuperated and annealed in air at 600 °C for 2 h in a furnace to obtain pure zinc oxide powders. The ZnO particles were formed by the following chemical reactions:



In a similar process ZnO powder was elaborated using the caustic base KOH instead of NaOH with the same molarity (3 M). In this case, the pH of the mixing solution was 13.32.

Ce-doped ZnO powders were obtained in a similar manner as that described above by adding to the precursor solution an amount of cerium nitrate [(CeNO₃, 6H₂O), Aldrich] corresponding to atomic ratio [Ce]/[Zn] = 0.01 (1%). All the powders were prepared in an identical way and under the same conditions. The pH values of the mixing solutions are found to be 12.83 (NaOH) and 13.26 (KOH).

2.2 Characterization techniques

The crystal structure of the prepared samples was studied using a PanAlytical diffractometer type where X-rays are produced from a CuK α radiation cathode ($\lambda = 0.154$ nm), with an acceleration voltage of 50 kV and a current of 40 mA. Infrared spectra (FT-IR) were recorded with a Shimadzu Iraftinity-1 type spectrometer using KPT (KBr pellet transmission) method. The morphology of ZnO crystallites was demonstrated by scanning electron microscopy (SEM). All samples were examined without metalization by a Quantum 600 W type microscope with a voltage of 30 kV equipped with an EDAX microanalyser to identify the chemical composition of the powders. Raman

spectra were determined using Horiba Jobin Yvon HR 800 UV spectrometer equipped with a laser beam emitting at 785 nm.

3 Results and discussion

Figure 1 represents the XRD patterns of pure and Ce-doped ZnO powders prepared with zinc sulfate (ZnSO₄) as Zn²⁺ ions source using NaOH and KOH as alkali hydroxides. The formation of stable polycrystalline ZnO nanostructures with hexagonal wurtzite structure is clearly visible in the XRD diagrams of pure and doped samples (JCPDS N°79-2205). All XRD peaks, corresponding to pure and Ce-doped ZnO, are similar and acute with different intensity. The peak (101) is found to be the most intense in all ZnO structures. On the other hand, no peaks related to crystalline forms of cerium or cerium oxides have been detected. These results reveal the high crystal quality of the prepared ZnO powders. The absence of the phases related to cerium indicates that during the process, cerium ions substitute Zn²⁺ sites into ZnO lattice. However, in all diagrams appears a very low intensity peak at around 43.5° which may be attributed to the most important diffraction peak (101) of hexagonal wurtzite crystalline of metal zinc (Card N° 00.001.1238). This result indicates that hydrothermal synthesis route of ZnO particles using zinc sulfate precursor leads to obtain Zn atoms rich samples. This peak is found to be most pronounced in CZOK sample.

To better illustrate the effects of different alkaline hydroxides and Ce-doping on structural properties of ZnO particles, the most pronounced peaks [(100), (002), and (101)] are separately presented in Fig. 2. We observe that the XRD peaks of ZON and CZON are more intense

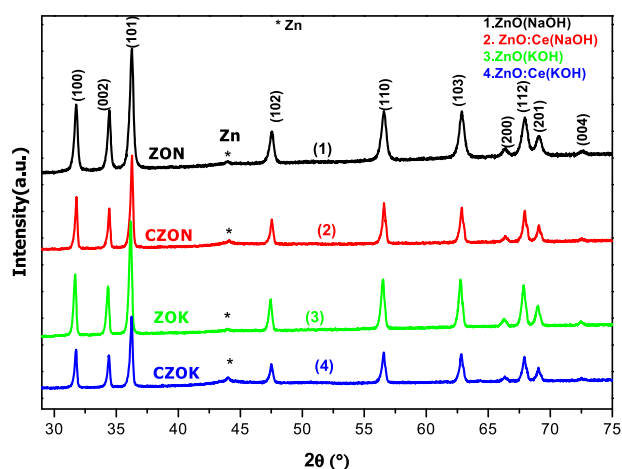


Fig. 1 XRD patterns of pure and Ce-doped ZnO powders synthesized with NaOH and KOH

compared with those of ZOK and CZOK. This may be due to the pH values of the solutions and the high solubility of KOH in water compared with NaOH. The pH values of all prepared solution are reported in Table 1. Ikino et al. [39], reported that the purity of nano-ZnO produced increased as pH increased and, only at pH = 12, the 100% ZnO without any contaminants or mixture with other compounds, such as CH_3COONa and $\text{Zn}(\text{OH})_2$, were obtained. Baruah and Dutta [40] reported that the growth of ZnO is enhanced in basic medium and the final growth depends upon the competition between growth and etching. It has been also pointed out that the increase of the pH causes a decrease in the diffraction intensity due to the dissolution of ZnO particles in rich OH^- medium [41]. Also, Daneshvar et al. [42], reported that ZnO dissolution occurred in the presence of a high concentration of OH^- (high pH). From this demonstration, our results are well justified (for pure ZnO, pH (ZON) = 12.70 versus pH (ZOK) = 13.32 and for Ce-doped ZnO, pH (CZON) = 12.83 versus pH (CZOK) = 13.26). Many works have been done to evoke the effects of pH on ZnO nanostructures properties and NaOH has been found to be the alkaline hydroxide which leads to obtain ZnO nanostructures with better crystal quality [43, 44].

The average crystallites size D_a is calculated from the most pronounced XRD peaks ((100), (002), and (101))

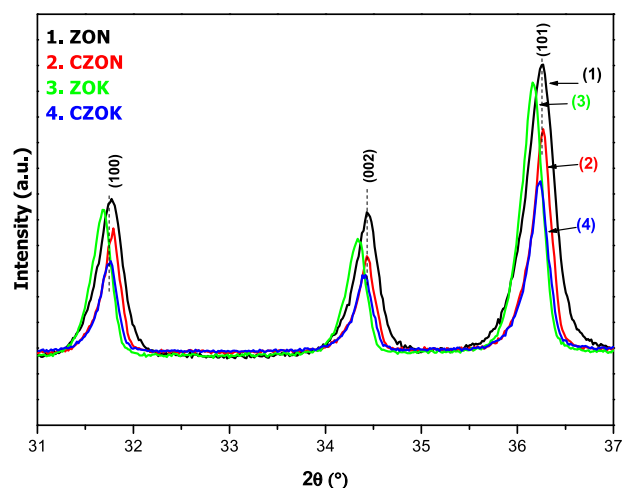


Fig. 2 XRD patterns of the most pronounced peaks of pure and Ce-doped ZnO powders

using the known Sherrer formula:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

where λ is the wavelength of the X-ray line K_{α} , θ is the diffraction angle and β is the half-height width of the diffraction peak expressed in radians. The ZnO lattice parameters a and c are calculated, respectively, from the positions of the peaks (1 0 0) and (0 0 2), using the following formulas [45]:

$$a = \lambda / (\sqrt{3} \sin \theta) \text{ and } c = \lambda / \cos \theta \quad (7)$$

The volume of ZnO cell is given by the equation:

$$V = 0.866 a^2 c \quad (8)$$

The length (L) of Zn–O bond is calculated using the formula: [45]

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2 c^2} \quad (9)$$

In wurtzite crystallographic structure, the parameter u is given by the formula: [45]

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (10)$$

All these structural parameters are calculated and resumed in Table 1. Based on the data in Table 1, we note that cell parameters of ZON are lower than those of the standard ZnO powder (JCPDS No. 79-2205), whereas those of ZOK are found to be higher. Moreover, and in order to highlight the Ce^{3+} ions doping effects in ZnO lattice, a careful comparison of XRD peaks positions has been made. A slight shift toward higher angles was observed in CZOK compared with ZOK powders. On the other hand, no shift of the position was observed in ZON and CZON samples. George et al. [46], reported that the decrease in lattice parameters is attributed to the replacement of Zn^{2+} sites by Ce^{3+} ions, whereas the increase in lattice parameters is due to the interstitial incorporation of Ce^{3+} ions into ZnO lattice and therefore, at low Ce^{3+} ions concentration, the interstitial incorporation is found to be the dominant phenomenon.

Table 1 Summary of the main crystalline data of different ZnO nano-powders: cell parameters a and c , volume V , Zn–O bond length (L), and the pH of the started solution

Sample	Solution pH	a (nm)	c (nm)	c/a	V (\AA^3)	L (nm)	D_a (nm)
ZON	12.70	0.3249	0.5203	1.6014	47.563	0.19768	28.8
CZON	12.83	0.3248	0.5204	1.6022	47.599	0.19771	39.5
ZOK	13.32	0.3258	0.5219	1.6019	47.971	0.19824	36.5
CZOK	13.26	0.3251	0.5208	1.6019	47.667	0.19783	40.2
JCPDS N° 79-2205		0.3250	0.5207	1.6020	47.629	0.19776	

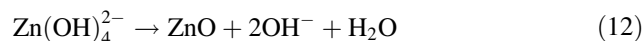
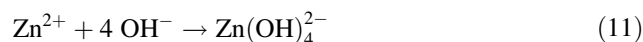
From Table 1, the decrease in CZOK lattice parameters can be attributed to the incorporation of Ce^{3+} ions into ZnO. Moreover, the values of the cell parameters of ZON and CZON are practically unchanged and one suggests that Ce^{3+} ions concentration (1 at. %) is so negligible to be detected by XRD measurements. Ce-doping does not seriously alter the crystalline structure of ZnO in both alkali hydroxides but it introduces only a slight variation in cell parameters values, particularly, when KOH is used as caustic base. The average crystallite size values of pure ZnO samples synthesized with NaOH and KOH evaluated from XRD patterns is found to be 28.2 and 36.5 nm, respectively. This difference is probably due to the started pH solutions. Also, Ce-doping increases of the crystallites size in both alkaline bases (to 39.5 nm with NaOH and 40.2 nm with KOH). In our case, the calculated size is related to the average diameter of the synthesized ZnO rods. The increase in the average size of the ZnO nanostructures after Ce-doping is probably due to the change in morphology after annealing at 600 °C during 2 h [47].

We can also note that the introduction of cerium atom into CZON leads to an increase in ZnO cell volume as well as the length of the Zn–O bond. Conversely, in CZOK, cerium atoms cause a decrease of cell volume and Zn–O length. After the introduction of Ce atoms in the ZnO lattice, the XRD peaks intensity decreases, indicating the deterioration of the crystalline quality of the ZnO powders after Ce-doping.

The hydrothermal synthesis process reacts under the effect of various parameters such as temperature, precursor, pH, solvent and doping. In our study we focus on the effects of alkali hydroxide, Ce-doping and the solution pH on the morphology of ZnO nanostructures.

Figure 3 shows the SEM images and the EDAX measurements of all elaborated samples ZON (a and c), CZON (b and d), ZOK (e and g) and CZOK (f and h). The formation of a magnificent floral stack resembling a sand rose consisting of ZnO nanoparticles with hundred nanometers in size is observed on Fig. 3a. However, one can distinguish on Fig. 3e two types of morphology for ZOK: one is a minority (ZnO nanorods glued together to form nano-flowers) and the other is majority (nanopencils of ZnO). The ZnO nanopencils have length ranging from 1.5 to 2.5 μm and a diameter ranging from 30 to 50 nm. On the other hand, the obtained differences in morphology and size of pure ZnO nanostructures synthesized with NaOH and KOH, suggests that alkaline hydroxide can play a determining role in the formation and growth of ZnO nanostructures. The formation of ZnO crystals in solution takes place in two steps: nucleation and crystalline growth [48]. It has been reported that in hydrothermal process, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ is the growth unit of ZnO [22, 49]. This unit is obtained from the below equations where the Zn^{2+} and OH^- initial ions are

provided by $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ and NaOH or KOH, respectively:

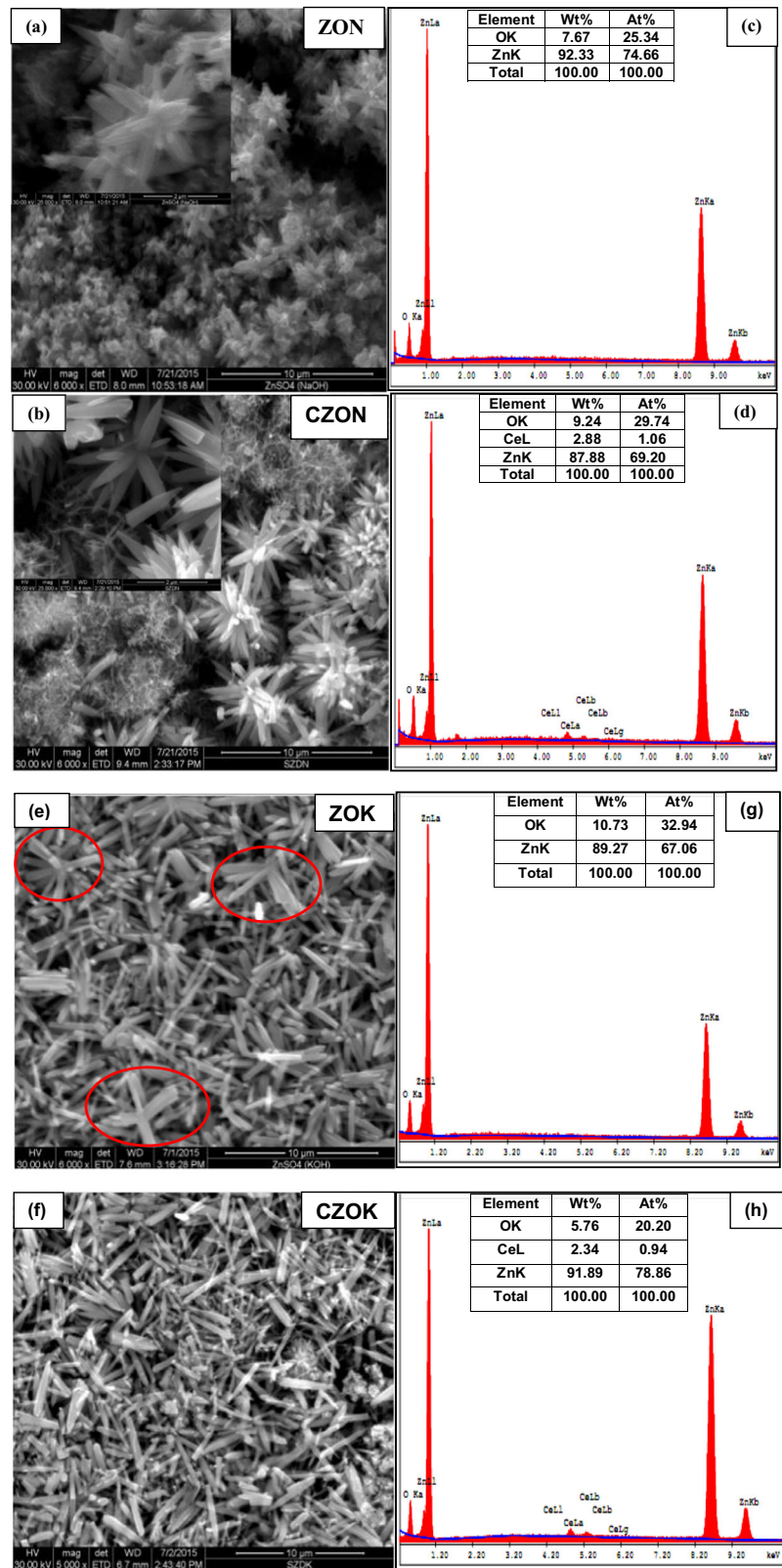


It is clear from the above chemical reactions that the growth of ZnO crystals strongly depends on Zn^{2+} and OH^- concentrations and/or $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ molar ratio. The latter is one of the most influential parameters on the size and ZnO nanoparticles distribution [50]. On the other hand, the $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ molar ratio plays an important role in the formation of ZnO because it allows the determination of the concentration of OH^- ions, which is a key factor in this process directly related to the pH value [51, 52]. Wang et al. [53] reported that for a lower pH value, the nucleation rate is relatively high, resulting in a large amount of ZnO nuclei and the crystal growth is relatively slow. On the other hand, for a reaction with a higher pH, the nucleation rate is low and the crystal growth is relatively fast, due to the reduced number of nuclei and a large number of growth units $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ [53]. In other words, when the growth rate dominates the nucleation rate, the size of the crystallites increases, whereas, in the opposite case, the size of the crystallites decreases [54]. These explanations make it possible to understand the solution pH effects on ZnO crystallites size. That is to say that the increase in pH favors the formation of species in the solution such as $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ responsible for the growth of ZnO crystals and leading to the increase in ZnO crystallites size [55]. All these given explanations corroborated with our results knowing that pH (ZON) = 12.70 is lower than pH (ZOK) = 13.32, and giving a crystallite size of ZON lower than that of ZOK as shown on Fig. 3a, e.

However, with the incorporation of Ce ions into ZnO lattice (CZON), a formation of a well defined three-dimensional morphology resembling pretty flowers is observed (Fig. 3b). The detailed observation of a single microflower is shown in the inset of Fig. 3b (with a 2 μm magnification). The flower-shaped structure is composed of many ZnO nanorods in the growth is provided by the central part named flower root. The ends of the nanorods are pointed with approximately a length of 1.5 μm and a diameter of 50 nm. Liang et al. observed a similar morphology only with nanoparticles shaped flower petals instead of nanorods [56].

However, the addition of Ce atoms during the elaboration process of ZnO with KOH (CZOK) generated only a slight modification in the morphology of the nanostructures. CZOK nanostructures morphology has an irregular pencil shape with various diameters as shown in Fig. 3f.

Fig. 3 SEM images (a, b, e, f) and EDAX (c, d, g, h) of pure and Ce-doped ZnO powders synthesized with NaOH and KOH



In order to evaluate the elemental composition of the elaborated pure and Ce-doped ZnO nanostructures, EDAX analysis was used and the results are shown in Fig. 3c, d, g

and h. The EDAX spectra confirmed only the presence of Zn, Ce and O elements. This means that no peak related to other species has been detected. Thus, it can be concluded

that the synthesized nanostructures are pure ZnO and Ce-doped ZnO. On the other hand, taking the composition values of the different nanostructures, one can see that they are Zn-rich crystals and confirm the apparition of metal zinc clusters in the XRD patterns of ZnO synthesized with zinc sulfate precursor. According to the results reported by Rodnyi et al. [57] oxygen vacancies (V_O) is expected to predominate in Zn-rich crystals, since their formation energy is lower than that of zinc interstitials (Zn_i). It is also observed that the total oxygen contribution decreases from 32.94 (ZOK) to 20.20% (CZOK) and increases from 25.34 (ZON) to 29.74% (CZON). This result could be due to the change of the solution pH after the introduction of cerium atoms: decreases with NaOH and increases with KOH as shown in Table 1. This could also be due to the reaction of more favorable Ce-O crystalline clusters undetectable by XRD measurements in KOH medium; and these aggregates may play an important role in the manner of CZOK nanostructures agglomeration as described above. On the other hand, the $[Ce]/[Zn]$ atomic ratio is found to be 1.06% in CZON and 0.94% in CZOK. This result indicates that the cerium ions are homogeneously distributed in both solutions.

To investigate the chemical composition of pure and Ce-doped ZnO nanostructures, infrared spectroscopy was performed in the range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The FTIR spectra of all samples are shown in Fig. 4. Various low intensity bands located at 519 , 876 , 1028 , 1439 , 1621 , 2379 , 2926 , and 3450 cm^{-1} are observed in all spectra. The strongest absorption band at 519 cm^{-1} is attributed to Zn–O vibration bond, confirming the formation of ZnO [58]. On the other hand, the widest absorption band located at 3450 cm^{-1} is attributed to the elongation vibration of O–H bond which reveals the existence of a small quantity of water adsorbed by ZnO nanostructures [59]. The band located at 1621 cm^{-1} corresponds to the bending vibration of O–H bond [60]. The absorption band at 2926 cm^{-1} is due to asymmetrical C–H bonds. However, the absorption band at $\sim 2373\text{ cm}^{-1}$ is due to the presence of atmospheric CO_2 molecules. Small bands located approximately at 881 , 1026 , and 1439 cm^{-1} are attributed respectively to the elongation of the CO bond, elongation vibration of the (NH)–CO group, and the aromatic stretching vibrations –CH [61, 62]. The very low intensity of these absorption bands confirms the high purity of the synthesized ZnO nanostructures. In addition, no absorption band related to cerium or cerium-based compounds was observed in the FT-IR spectra.

The micro-Raman spectroscopy has been used to complete the structural characterization of the elaborated pure and Ce-doped samples, and the obtained spectra recorded at room temperature using a 785 nm excitation wavelength, are illustrated in Fig. 5. All spectra show seven common Raman peaks at the frequencies 267 , 335 , 379 , 404 , 418 ,

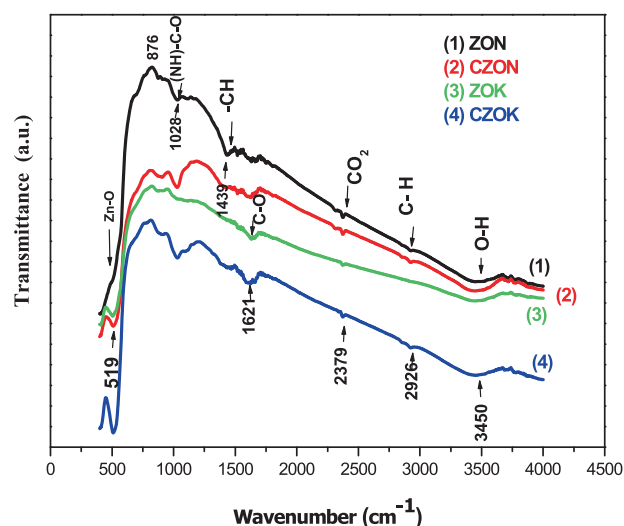


Fig. 4 FTIR spectra of pure and Ce-doped ZnO nanostructures synthesized with NaOH and KOH

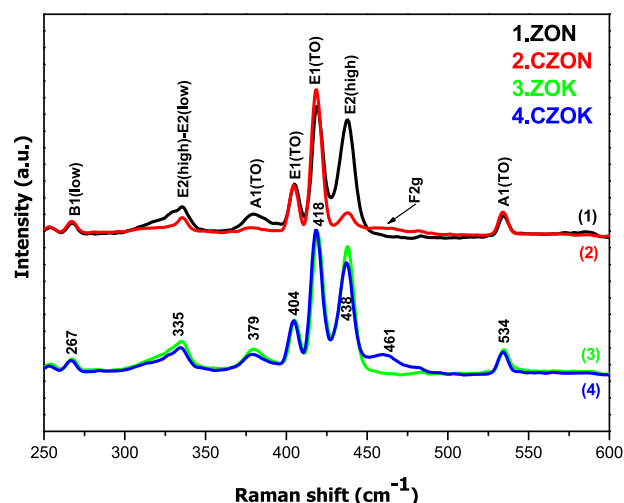


Fig. 5 Micro-Raman spectra of pure and Ce-doped ZnO nanopowder, synthesized with NaOH and KOH

438 , and 535 cm^{-1} . Of these peaks, two are intense (418 and 438 cm^{-1}) and the others are low intense. The sharp and strong peak at 438 cm^{-1} is assigned to E_2 (high) mode of ZnO, indicating the high crystal quality of wurtzite structure. E_2 (high) mode is typical of $P6_3mc$ symmetry and originates from the oxygen vibration in ZnO [32, 63]. The second intense peak, located at 418 cm^{-1} , is assigned to E_1 (TO) mode of ZnO due to the presence of oxygen vacancies or interstitials zinc [64]. Ristic et al. reported that this peak is generally observed in ZnO large crystals [65]. These results are in well agreement with our EDAX measurements and SEM images (Figs. 3 and 4). The low intensity peak observed around 335 cm^{-1} is attributed to the second-order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons [E_2 (high)– E_2 (low)] of hexagonal ZnO [66]. The peak observed

at 535 cm^{-1} can be assigned to the second order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons [E_2 (low) + E_2 (high)] due to combination of first order modes. Samuel et al. [64] have observed this peak in ZnO nanorods at 542 cm^{-1} . This Raman shift can be attributed to phonon localization by defects such as oxygen vacancies, zinc excess and surface impurities [64, 67]. The peak at 405 cm^{-1} is assigned to A_1 (TO) phonons oxygen-dominated polar mode [68] and the band at 267 cm^{-1} is assigned to the plasma lines of the used laser [64]. Tabib et al. [69] reported a peak at 270 cm^{-1} and attributed it to the silent mode B_1 (low) in the wurtzite ZnO.

In Ce-doped ZnO nanorods micro-Raman spectra, an additional less intense peak was observed at around 461 cm^{-1} . This signal originates from the Raman active mode characteristic of CeO_2 fluorite structured materials with F_{2g} symmetry and corresponds to the ceria Ce-O_8 vibrational unit [70, 71]. As can be seen from Figure 6, Ce-doping slightly shifts the bands to lower frequencies, suggesting the existence of strain variation in Ce-doped ZnO nanorods. Generally, the red shift of E_2 (high) and A_1 (TO) modes may be attributed to optical phonon confinement [72]. This result indicates that Ce ions favor the amplification of optical phonons confinement phenomenon: the nanostructures length is much larger than the diameter, indicating that the confinement effect mainly occurs along the diameter direction. The 418 cm^{-1} peak intensity (E_1 (TO)) mode of ZnO nanorods slightly changes in all the samples, indicating the same morphology (nanorods) of the ZnO powders as confirmed by SEM images. In contrary, the intensity of E_2 (high) mode (438 cm^{-1}) strongly decreases after Ce-doping in CZON. The intensity of this peak remained almost invariable when KOH was used. In pure ZnO, E_2 (high) mode peak is more intense with NaOH, however, in Ce-doped ZnO, this peak is more intense with KOH. This may be explained by the differences in crystalline quality and sizes of the different nanorods. Contrary to our results, Faisal et al. [73], did not find any differences between Raman spectra of pure and Ce-doped (5%) ZnO except the appearance of a peak at 461 cm^{-1} . It can also be seen that E_2 (high) modes are not only shifted, but also broadened and have an asymmetric line shape. Samuel et al. [64], calculated the broadening and the Raman peaks shift of ZnO nanorods and nanotubes based on the confinement model which they attributed to anharmonic effects originating from quantum phonon effect confinement.

4 Conclusion

In this work, successful synthesis of undoped and Ce-doped ZnO nanorods with different solutes NaOH and KOH respectively by simple hydrothermal method using zinc

sulfate as metal ions source was reported. Structural and morphological properties of the samples were investigated. XRD analysis put into evidence the hexagonal wurtzite phase with very good crystallinity of elaborated ZnO samples. The introduction of cerium ions in ZnO lattice deteriorates the crystalline quality of ZnO powders. All synthesized materials have nanorods morphology with different agglomeration manners. Pure and Ce-doped ZnO (NaOH) nanorods gather to form flower-like nanostructures with uniform distribution. EDAX measurements show that the rods are Zn rich with high concentration of oxygen vacancies. The low intensities observed in FTIR signals confirm that the synthesized nanorods are of high purity. The micro-Raman measurements show that Ce-doping decreases E_2 (high) mode intensity with NaOH and keeps it unchanged with KOH. All Raman peaks of Ce-doped ZnO nanorods shift toward low frequencies after the introduction of Ce atoms in ZnO lattice. The Raman spectroscopy studies clearly show that anharmonic effects originating from quantum phonon effect can cause shift, broadening and asymmetric broadening of Raman vibrational modes in Ce-doped ZnO nanorods synthesized via hydrothermal route.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Doğan S, Avrutin V, Cho S-J, Morkoç H (2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys* 98(4):11
- Das A, Wang D-Y, Leuteritz A, Subramaniam K, Greenwell HC, Wagenknecht U, Heinrich G (2011) Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler. *J Mater Chem* 21(20):7194–7200
- Morganti P (2010) Use and potential of nanotechnology in cosmetic dermatology. *Clin Cosmet Investig Dermatol* 3:5
- Dalrymple OK, Yeh DH, Trotz MA (2007) Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J Chem Technol Biotechnol* 82(2):121–134
- Jones N, Ray B, Ranjit KT, Manna AC (2008) Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol Lett* 279(1):71–76
- Chatterjee P, Ghangrekar MM, Rao S (2017) Disinfection of secondary treated sewage using chitosan beads coated with ZnO-Ag nanoparticles to facilitate reuse of treated water. *J Chem Technol Biotechnol* 92(9):2334–2341
- Tankhiwale R, Bajpai S (2012) Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids Surf B Biointerfaces* 90:16–20

8. Becheri A, Dürr M, Nostro PL, Baglioni P (2008) Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *J Nanopart Res* 10(4):679–689
9. Chang P-C, Fan Z, Wang D, Tseng W-Y, Chiou W-A, Hong J, Lu JG (2004) ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. *Chem Mater* 16(24):5133–5137
10. Zhang D, Yang T, Ma J, Wang Q, Gao R, Ma H (2000) Preparation of transparent conducting ZnO: Al films on polymer substrates by rf magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 158 (1–2):43–48
11. He C, Sasaki T, Shimizu Y, Koshizaki N (2008) Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates. *Appl Surf Sci* 254(7):2196–2202
12. Weintraub B, Deng Y, Wang ZL (2007) Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis. *J Phys Chem C* 111(28):10162–10165
13. Solis-Pomar F, Jaramillo A, Lopez-Villareal J, Medina C, Rojas D, Mera A, Meléndez M, Pérez-Tijerina E (2016) Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition. *Ceram Int* 42 (16):18045–18052
14. Khataee A, Karimi A, Arefi-Oskoui S, Soltani RDC, Hanifehpour Y, Soltani B, Joo SW (2015) Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrason Sonochem* 22:371–381
15. Djouadi D, Meddouri M, Chelouche A (2014) Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution. *Optical Mater* 37:567–571
16. Khan MF, Ansari AH, Hameedullah M, Ahmad E, Husain FM, Zia Q, Baig U, Zaheer MR, Alam MM, Khan AM (2016) Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: potential role as nano-antibiotics. *Sci Rep* 6:27689
17. Raj KP, Sadayandi K (2016) Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard co-precipitation method. *Phys B Condens Matter* 487:1–7
18. Senthilkumar N, Vivek E, Shankar M, Meena M, Vimalan M, Potheher IV (2018) Synthesis of ZnO nanorods by one step microwave-assisted hydrothermal route for electronic device applications. *J Mater Sci: Mater Electron* 29(4):2927–2938
19. Djouadi D, Aksas A, Chelouche A (2010) Elaboration et Caractérisations structurales et optique de Nanocrystallites toriques de ZnO. *Ann Chim-Sci Mat* 35(5):255–260
20. Zhu L, Li Y, Zeng W (2018) Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties. *Appl Surf Sci* 427:281–287
21. Abdelouhab ZA, Djouadi D, Chelouche A, Hammiche L, Touam T (2019) Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method. *Solid State Sci* 89:93–99
22. Shi R, Yang P, Dong X, Ma Q, Zhang A (2013) Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis. *Appl Surf Sci* 264:162–170
23. Wahab R, Ansari S, Kim Y-S, Seo H-K, Shin H-S (2007) Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method. *Appl Surf Sci* 253(18):7622–7626
24. Chen H, Wang R, Zhang J, Hua H, Zhu M (2018) Synthesis of core-shell structured ZnO@m-SiO₂ with excellent reinforcing effect and antimicrobial activity for dental resin composites. *Dent Mater* 34(12):1846–1855. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.10.002>
25. Alshehri NA, Lewis AR, Pleydell-Pearce C, Maffei TG (2018) Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications. *J Saudi Chem Soc* 22 (5):538–545
26. Zhang J, Tan T, Zhao Y, Liu N (2018) Preparation of ZnO Nanorods/Graphene Composite Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials* 8 (12). <https://doi.org/10.3390/nano8120966>
27. Li W, Gao S, Li L, Jiao S, Li H, Wang J, Yu Q, Zhang Y, Wang D, Zhao L (2016) Hydrothermal synthesis of a 3D double-sided comb-like ZnO nanostructure and its growth mechanism analysis. *Chem Commun* 52(53):8231–8234
28. Cui Y, Wang F, Iqbal MZ, Wang Z, Li Y, Tu J (2015) Synthesis of novel 3D SnO flower-like hierarchical architectures self-assembled by nano-leaves and its photocatalysis. *Mater Res Bull* 70:784–788
29. Sharma S (2016) ZnO nano-flowers from Carica papaya milk: degradation of Alizarin Red-S dye and antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *Optik* 127(16):6498–6512
30. Le CH, Nguyen OT, Nguyen HS, Pham LD, Hoang CV (2017) Controllable synthesis and visible-active photocatalytic properties of Au nanoparticles decorated urchin-like ZnO nanostructures. *Curr Appl Phys* 17(11):1506–1512
31. Slimi O, Djouadi D, Hammiche L, Chelouche A, Touam T (2018) Structural and optical properties of Cu doped ZnO aerogels synthesized in supercritical ethanol. *J Porous Mater* 25(2):595–601
32. Meddouri M, Hammiche L, Slimi O, Djouadi D, Chelouche A (2016) Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol. *Mater Sci-Pol* 34(3):659–664
33. John R, Rajakumari R (2012) Synthesis and characterization of rare earth ion doped nano ZnO. *Nano-Micro Lett* 4(2):65–72
34. Karunakaran C, Gomathisankar P, Manikandan G (2010) Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide. *Mater Chem Phys* 123(2–3):585–594
35. Xu Z, Hou Q, Guo F, Jia X, Li C, Li W (2018) Effects of strain on the optical and magnetic properties of Ce-doped ZnO. *Curr Appl Phys* 18(12):1465–1472
36. Xia C, Hu C, Zhou P (2013) Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *J Exp Nanosci* 8(1):69–76
37. Saad LB, Soltane L, Sediri F (2019) Nano-ZnO sand flowers and rods: hydrothermal synthesis and optical properties. *Russian J Phys Chem A* 93(11):2269–2274
38. Mohan AC, Renjanadevi B (2016) Preparation of zinc oxide nanoparticles and its characterization using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). *Procedia Technol* 24:761–766
39. Ikono R, Akwalia PR, Siswanto WBW, Sukarto A, Rochman NT (2012) Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol-gel method. *Int J Engl Technol* 12:5–9
40. Baruah S, Dutta J (2009) pH-dependent growth of zinc oxide nanorods. *J Cryst Growth* 311(8):2549–2554
41. Yuan H, Xu M, Huang Q (2014) Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films. *J Alloy Compd* 616:401–407
42. Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee A, Rasoulifard M (2007) Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep Purif Technol* 58(1):91–98
43. Ashraf R, Riaz S, Hussain SS, Naseem S (2015) Effect of pH on properties of ZnO nanoparticles. *Mater Today: Proc* 2 (10):5754–5759
44. Wahab R, Ansari S, Kim YS, Song M, Shin H-S (2009) The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. *Appl Surf Sci* 255(9):4891–4896

45. Barrett C, Massalski T (1980) Structure of metals: crystallographic methods. Principles and data (Pergamon Press, Oxford, 1980), pp. 654. ISBN:0080261728
46. George A, Sharma SK, Chawla S, Malik M, Qureshi M (2011) Detailed of X-ray diffraction and photoluminescence studies of Ce doped ZnO nanocrystals. *J Alloy Compd* 509(20):5942–5946
47. YANG J-h, Ming G, ZHANG Y-j, YANG L-l, LANG J-h, WANG D-d, WANG Y-x, LIU H-l, FAN H-g, WEI M-b (2008) Synthesis and optical properties of Ce-doped ZnO. *Chem Res Chin Universities* 24(3):266–269
48. Zhang J, Sun L, Yin J, Su H, Liao C, Yan C (2002) Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chem Mater* 14(10):4172–4177
49. Tang W, Wang J (2015) Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: charge transfer. *Sens Actuators B Chem* 207:66–73
50. Do Kim K, Choi DW, Choa Y-H, Kim HT (2007) Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 311(1–3):170–173
51. Anžlovar A, Kogej K, Orel ZC, Žigon M (2014) Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology. *Cryst Growth Des* 14(9):4262–4269
52. Podlogar M, Rečnik A, Yilmazoglu G, Özer İÖ, Mazaj M, Suvaci E, Bernik S (2016) The role of hydrothermal pathways in the evolution of the morphology of ZnO crystals. *Ceram Int* 42(14):15358–15366
53. Wang H, Xie J, Yan K, Duan M (2011) Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method. *J Mater Sci Technol* 27(2):153–158
54. Yogamalar NR, Bose AC (2011) Tuning the aspect ratio of hydrothermally grown ZnO by choice of precursor. *J Solid State Chem* 184(1):12–20
55. Li W-J, Shi E-W, Zhong W-Z, Yin Z-W (1999) Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J Cryst growth* 203(1–2):186–196
56. Liang Y, Guo N, Li L, Li R, Ji G, Gan S (2015) Preparation of porous 3D Ce-doped ZnO microflowers with enhanced photocatalytic performance. *RSC Adv* 5(74):59887–59894
57. Rodnyi P, Khodyuk I (2011) Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Opt Spectrosc* 111(5):776–785
58. Shukla SK, Agorku ES, Mittal H, Mishra AK (2014) Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Ce³⁺-doped ZnO-nanophosphors. *Chem Pap* 68(2):217–222
59. Al-Fandi M, Oweis R, Albiss B, AlZoubi T, Al-Akhras M-A, Qutaish H, Khwailah H, Al-Hattami S, Al-Shawwa E A prototype ultraviolet light sensor based on ZnO nanoparticles/graphene oxide nanocomposite using low temperature hydrothermal method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015. IOP Publishing, p 012009
60. Manoharan C, Rajendran V, Sivaraj R (2018) Synthesis, characterization and applications of ZnO/TiO₂/SiO₂ nanocomposite. *Orient J Chem* 34(3):1333–1340
61. Vanaja A, Rao KS (2016) Effect of Co doping on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Adv Nanopart* 5(01):83
62. Jiang F (2013) Preparation and surface modification ZnO nanopowder with antifriction properties. *Asian J Chem* 25(13):1062562 (1–18)
63. Alim KA, Fonoberov VA, Shamsa M, Balandin AA (2005) Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *J Appl Phys* 97(12):124313
64. Samuel M, Koshy J, Chandran A, George K (2010) Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes. *Indian J pure & Appl Phys* 48:703–708
65. Ristić M, Musić S, Ivanda M, Popović S (2005) Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *J Alloy Compd* 397(1–2):L1–L4
66. Reddy AJ, Kokila M, Nagabhushana H, Rao J, Shivakumara C, Nagabhushana B, Chakradhar R (2011) EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowders. *Spectrochimica Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 81(1):59–63
67. Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar R, Iwamoto W, Pagliuso P, Rettori C (2006) Raman scattering studies in dilute magnetic semiconductor Zn_{1-x}Co_xO. *Phys Rev B* 73(24):245213
68. Sreenivas K, Kumar S, Choudhary J, Gupta V (2005) Growth of zinc oxide nanostructures. *Pramana* 65(5):809–814
69. Tabib A, Bouslama W, Sieber B, Addad A, Elhouichet H, Férid M, Boukherroub R (2017) Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: application to solar photocatalysis. *Appl Surf Sci* 396:1528–1538
70. Xu Q-H, Xu D-M, Guan M-Y, Guo Y, Qi Q, Li G-D (2013) ZnO/Al₂O₃/CeO₂ composite with enhanced gas sensing performance. *Sens Actuators B Chem* 177:1134–1141
71. Chouchene B, Chaabane TB, Balan L, Girot E, Mozet K, Medjahdi G, Schneider R (2016) High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis. *Beilstein J Nanotechnol* 7(1):1338–1349
72. Richter H, Wang Z, Ley L (1981) The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun* 39(5):625–629
73. Faisal M, Ismail AA, Ibrahim AA, Bouzid H, Al-Sayari SA (2013) Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chem Eng J* 229:225–233

Structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods hydrothermally synthesized with different caustic bases

AIT ABDELOUHAB¹ Z., DJOUADI^{1,*}, D., CHELOUCHE¹ A., HAMMICHE¹ L., TOUAM² T.

¹Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Université de Bejaia, 06000, Bejaia, Algérie

²Laboratoire des Semi-conducteurs, Université Badji Mokhtar, BP 12 Annaba 23000, Algérie

This investigation concerns the synthesis as well as structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods. The samples were synthesized by simple low-temperature hydrothermal process using respectively NaOH and KOH as caustic bases. The as-synthesized nanorods were characterized in terms of their morphological, structural, compositional and vibrational properties. The sizes of the rods were found to be 1.5 μm to 2 μm in length and 250 nm to 300 nm in diameter. The presence of Ce ions in ZnO (NaOH) favored the agglomeration of the rods to form flower-like nanostructures. EDAX measurements showed Zn rich materials with high oxygen vacancy concentration. XRD results indicated that the synthesized ZnO nanorods possess a pure wurtzite structure with good crystallinity. It has also been found that Ce doping deteriorates the crystalline quality of ZnO (NaOH) and improves that of ZnO (KOH). The insignificant intensities observed in FT-IR signals confirm that the synthesized nanorods are of high purity. The Raman spectroscopy studies showed that Ce ions shift the vibrational modes towards lower frequencies. The peaks related to E_2 (high) mode in ZnO (KOH) are relatively intense compared to those of ZnO (NaOH). The peaks are found to be shifted and asymmetrically broadened due to anharmonic effects originating from quantum-phonon-effect confinement.

Keywords: ZnO nanorods; hydrothermal synthesis; caustic base; cerium doping; structure; morphology

1. Introduction

As an important low-cost basic II-VI semiconductor material, zinc oxide (ZnO) nanostructures have attracted a great deal of interest for their unique characteristics such as n-type native conduction, wide and direct band gap energy (3.3 eV) at room temperature, large exciton binding energy (60 meV), excellent thermal stability, high electron mobility and specific electrical and optical properties [1]. ZnO can be used for several technological applications in electronics, optoelectronics, gas sensors, photonic devices and photocatalyst [2–6]. ZnO nanostructures have been synthesized by various methods. Some of them require complex processes and sophisticated equipment, such as magnetron sputter deposition (MSD), chemical vapor deposition (CVD) and pulsed laser deposition

(PLD) [7–9]. Others, which are based on chemical approaches, such as ultrasonic spray pyrolysis (USP), sol-gel, wet chemical etching (WCE) and hydrothermal methods [10–17], can be operated at low temperature and pressure, are economical, simple in synthesis and provide high quality products. A variety of morphologies including prismatic forms, nanorods, nanotorus, nanoflowers, nanowires, dumbbell-like, whiskers and spheres have been synthesized [3, 5, 7, 9, 13–18]. Due to their large surface area, ZnO nanorods have been the most frequently synthesized nanostructures. Doping is considered as an effective way to improve ZnO properties for various applications. Cerium is one of the rare earth metal elements that has a strong effect on structural characteristics of ZnO nanostructures [6, 13, 16–19]. Ce-doped ZnO nanorods have been synthesized by various methods: wet-chemical method [10], hydrothermal route [14, 16], CVD [7] and electrochemical

*E-mail: djameljdjouadi@yahoo.fr

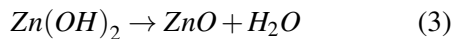
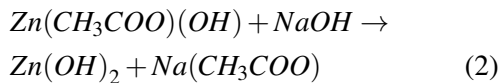
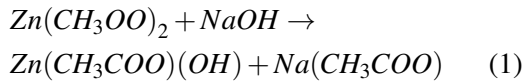
process [18]. Hydrothermal method is preferred due to its better homogeneity, less energy consumption, inexpensive equipment, environment friendly (no solvents) and the possibility of incorporating extrinsic atoms into the metal oxides.

In this paper, we report the hydrothermal route synthesis of pure and Ce-doped ZnO nanorods using two different caustic bases (KOH and NaOH). The main objective is to study the influence of solutes on structural and morphological properties of pure ZnO nanorods and ZnO nanorods doped with rare earth element ions. The effect of Ce ions on the structural characteristics of ZnO nanorods elaborated in different basic media is also investigated.

2. Experimental

2.1. Preparation methods and conditions

Undoped ZnO powders were prepared by hydrothermal approach using zinc acetate dihydrate ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, 99 %, Aldrich) as Zn^{2+} ions source, distilled water as a solvent, sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) as caustic bases. In this procedure, two aqueous solutions of zinc acetate dihydrate (0.2 M) and sodium hydroxide (3 M) were mixed and stirred at ambient temperature until the appearance of a whitish precipitate in the solution. Then, the solution was heated up to 95 °C in a water bath for 1 h. The final alkaline solution, having pH equal to 12.82, was filtered and the precipitate was recovered. The recovered precipitate was repeatedly washed with distilled water and dried in ambient air for a few hours. ZnO powder was formed according to the following chemical reactions:



The sodium salt $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ was removed by the water washing. Finally, the product was heat

treated in a furnace in air at 600 °C for 2 h to obtain ZnO powder. In a similar process ZnO powder was elaborated using the caustic base KOH instead of NaOH with the same molarity (3 M). In this case, the pH of the mixed solution was 13.26. Ce-doped ZnO powders were obtained in a similar manner as that described above by adding to the precursor solution an amount of cerium nitrate $[(\text{CeNO}_3, 6\text{H}_2\text{O})]$, Aldrich corresponding to atomic ratio $[\text{Ce}]/[\text{Zn}] = 0.01$ (1 %). All the powders were prepared in an identical way and under the same conditions.

2.2. Characterization techniques

All synthesized powders were characterized at ambient temperature. The crystalline structure of the samples was investigated by X-ray diffraction (XRD) with a PanAlytical diffractometer, operating at 40 kV and 30 mA using $\text{CuK}\alpha$ radiation (wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Infrared spectra (FT-IR) were recorded with a Shimadzu IRAffinity-1 spectrometer. Scanning electron microscope (SEM) images were obtained by a Quanta 2000 microscope with energy dispersive X-ray (EDAX) spectroscopy. EDAX was used to identify the chemical composition of the products. The structural composition of pure and Ce-doped ZnO powders was studied using Horiba Jobin Yvon HR 800UV μ -Raman spectrometer.

3. Results and discussion

Fig. 1 and Fig. 2 show the low-magnification SEM images of pure and Ce-doped ZnO powders synthesized with NaOH and KOH, respectively. As can be seen from the micrographs, the synthesized powders have nanorod morphology. In undoped ZnO samples, the growth of nanorods is characterized with high density and a random distribution. In Ce-doped ZnO powders synthesized with NaOH (Fig. 1), the nanorods are gathered to form a flower-like nanostructures. It is shown that the distribution of these flowers-like structures is uniform. Moreover, the ZnO nanorods are randomly grown and they originate from the center of the flower. It seems that the central part of the flower-shaped structures provides a root for the growth

of these ZnO nanorods. In Ce-doped ZnO powder, prepared with KOH, the rods are still randomly distributed and no remarkable agglomeration has been observed. EDAX analysis was done to assess the elemental composition of the synthesized pure and Ce-doped nanorods; the results are mentioned in Fig. 1 and Fig. 2. EDAX spectra show numerous well-defined peaks related only to Zn, O and Ce atoms. This result indicates that the presently prepared nanorods are solely formed of Zn, O and Ce and no peaks related to other impurities have been detected in the EDAX spectra. Thus, these indications confirm that the synthesized nanorods are Ce-doped ZnO. From the compositional values, it can be noted that the rods are Zn rich. According to published data [20, 21], oxygen vacancies (V_O) should predominate in Zn-rich crystals, since their formation energy is lower than that of zinc interstitials (Zn_i). It is also observed that the total oxygen contribution drops from 29.84 at.% (undoped ZnO) to 15.99 at.% (ZnO (NaOH):Ce) and 22.96 at.% (ZnO(KOH):Ce). This result could be due to the creation of Ce–O clusters which is more favorable in NaOH medium. These clusters may play an important role in the agglomeration of ZnO (NaOH):Ce nanorods as described above. The calculated atomic ratio $[Ce]/[Zn]$ was found to be 3.7 % in Ce-doped ZnO synthesized with NaOH and 1.17 % in the nanorods prepared with KOH. This result indicates that cerium ions are more homogeneously distributed in KOH solution than in that of NaOH. As shown in the inset in Fig. 2, the enlarged SEM image shows that a typical length of the nanorods is in the range of 1.5 μm to 2 μm , while the diameters are in the range of 250 nm to 300 nm. The diameters of most of the synthesized rods are almost the same throughout their length with a slight reduction in the diameters at their tips. The inset also shows that the nanorods surfaces are very clean without any particle impurities. The droplets observed at the ends of the nanorods indicate that the obtained nanorods have grown following VSL mechanism [22, 23].

Fig. 3 shows XRD patterns of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route using NaOH and KOH. All observed peaks between 30° and 72° ((1 0 0), (0 0 2), (1 0 1),

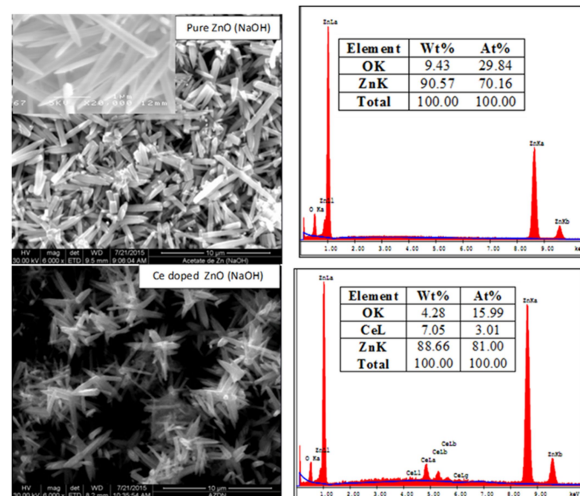


Fig. 1. SEM micrographs and EDAX spectra of undoped and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with NaOH.

(1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 0), (1 1 2) and (2 1 0)) are those of the hexagonal wurtzite structure of ZnO (JCPDS Card No. 79-2205, $a = 3.250 \text{ \AA}$ and $c = 5.207 \text{ \AA}$). The intense XRD peaks indicate that the ZnO nanorods are polycrystalline with a high degree of crystallinity. No peaks related to cerium or cerium based compounds crystalline forms are detected in XRD patterns. This indicates that the powders are pure and exhibit a single-crystal structure and confirms that the Ce ions uniformly substitute Zn sites in the ZnO lattice. The high peaks intensity, observed in pure ZnO (NaOH) spectrum compared to that of ZnO (KOH), are due to the pH and the high solubility of KOH in water compared to NaOH. Danishvar et al. [24] reported that dissolution of ZnO occurs in the presence of high OH^- concentration (high pH). The effect of pH on ZnO properties was widely investigated [10, 25, 26]; it was reported that the XRD peaks intensity increases with the increase of pH values from pH 9 to pH 14. The most crystallized structure of ZnO powder was obtained at pH 9 and the morphology of the products strongly depended on pH value [26].

The most pronounced XRD peaks ((1 0 0), (0 0 2) and (1 0 1)) shown in Fig. 4, put into evidence the incorporation of cerium ions into zinc ions sites or interstitial sites in ZnO lattice. As can

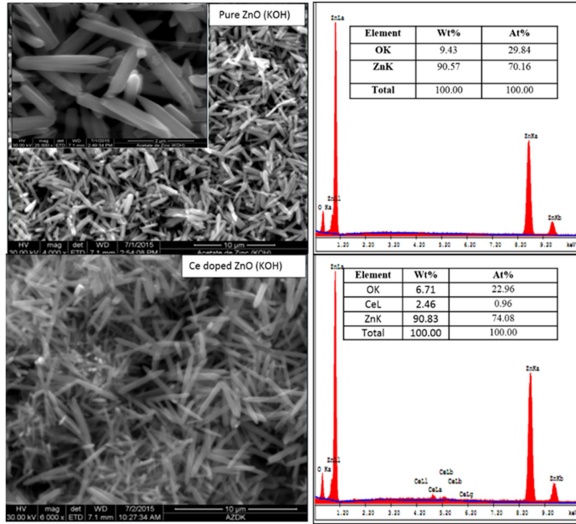


Fig. 2. SEM micrographs and EDAX spectra of undoped and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with KOH.

be seen, the position of Ce-doped ZnO peaks is shifted toward lower angles compared to those of undoped ones, indicating an increase in the cell parameters after the introduction of Ce ions into ZnO lattice. The dopant does not alter the crystal structure but only introduces a slight variation in the lattice parameters, which is also reflected by the shift in the peak position. This shift is due to Zn^{2+} ions substitution by Ce^{3+} ions. The difference in ionic radii of Ce^{3+} (0.114 nm) and Zn^{2+} (0.074 nm) leads to variation in the lattice parameters. The cell parameters: $a = b = 1/(\sqrt{3} \sin \theta)$ and $c = 1/\sin \theta$ of pure and Ce-doped ZnO were calculated from the positions of the (1 0 0) and (0 0 2) peaks, respectively. The volume of the ZnO hexagonal cell V and the Zn–O or Ce–O bond length L were calculated using reported formulas [19]. The degree of crystallinity X_c is given by [27]:

$$X_c = \left(\frac{0.24}{\beta_{002}} \right)^3 \quad (4)$$

where β_{002} is the full width at half maximum (in degrees) of (0 0 2) Miller plane. The cell parameters a and c , c/a ratio, cell volume V , Zn–O bond length (L) and X_c , calculated for all samples, are shown in Table 1. Based on Table 1 data, we note that the cell parameters of pure ZnO synthesized

with KOH are lower than those of a standard ZnO powder (JCPDS Card No. 79-2205), while those of pure ZnO synthesized with NaOH are found to be higher. The introduction of cerium atoms into ZnO leads to an increase in the lattice parameters, the cell volume and the Zn–O length. The degree of crystallinity in pure ZnO (NaOH) is higher than that of pure ZnO (KOH). After the introduction of cerium ions into ZnO lattice, the crystalline quality of ZnO (NaOH) deteriorates and that of ZnO (KOH) improves (Table 1 and the inset of Fig. 4). This result indicates that Ce ions occupy only Zn ions sites in ZnO (KOH), but Zn ions sites and interstitial sites in ZnO (NaOH) due to the high concentration of cerium ions observed in ZnO synthesized with NaOH (EDAX results). The X-ray diffraction analysis of these powders gives the ratio of crystal lattice parameters $c/a \cong 1.60$, which is also characteristic of the ZnO hexagonal crystal lattice.

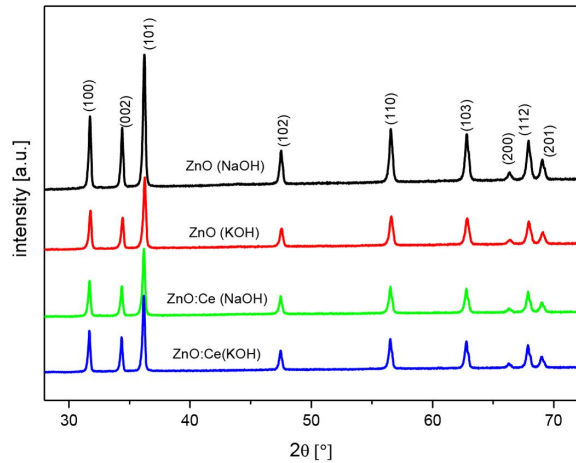


Fig. 3. XRD patterns of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with NaOH and KOH.

To confirm the chemical composition, the as-synthesized pure and Ce-doped ZnO nanorods were characterized by FT-IR spectroscopy at room temperature. FT-IR spectra of all samples are shown in Fig. 5. Various low intensity signals at 507 cm^{-1} , 881 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} , 2373 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} and 3444 cm^{-1} are observed in all the spectra. The very strong peak appearing at 507 cm^{-1} could be attributed to the

Table 1. Cell parameters a and c , c/a ratio, cell volume V , Zn–O bond length (L) and the degree of crystallinity X_c of the samples.

Sample	a [nm]	c [nm]	c/a	X_c	V [\AA^3]	L [nm]
Pure ZnO (NaOH)	0.3251	0.5208	1.6019	1.96	47.667	0.19783
Ce-doped ZnO (NaOH)	0.3255	0.5214	1.6018	1.45	47.839	0.19806
Pure ZnO (KOH)	0.3248	0.5204	1.6022	1.26	47.543	0.19763
Ce-doped ZnO (KOH)	0.3256	0.5215	1.6016	2.29	47.878	0.19806
JCPDS Card No. 79-2205	0.3250	0.5207	1.6020	/	47.629	0.19776

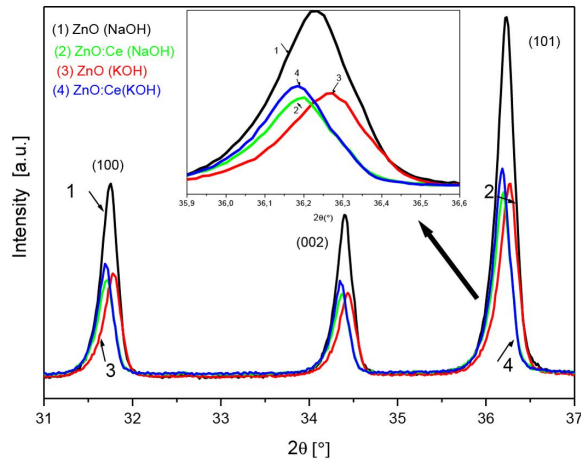


Fig. 4. XRD patterns of the most pronounced peaks of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with NaOH and KOH (inset: high magnification of (1 0 1) peak).

metal oxygen (Zn–O) bonds, confirming the formation of ZnO. The signal at 3444 cm^{-1} is due to the stretching mode of the O–H group which reveals the existence of a small amount of water absorbed by the ZnO nanorods. The signal at 1627 cm^{-1} corresponds to O–H bending vibration, while that at 2940 cm^{-1} shows the C–H stretching and that at 2373 cm^{-1} represents the stretching vibration of CO_2 [28]. The very small signal at around 881 cm^{-1} is caused by C–O bond stretching [29]. The small band at 1019 cm^{-1} indicates the stretching vibration of (NH) –C–O group, and that located at 1435 cm^{-1} is due to aromatic –CH stretching vibrations [30]. The low intensities of the observed signals confirm that the synthesized nanorods are of high purity. The Zn–O vibration band observed in pure ZnO at 507 cm^{-1} is shifted

to 510 cm^{-1} in Ce-doped ZnO nanorods. The decrease in the band intensity and the occurrence of a shoulder around 700 cm^{-1} in the doped samples spectra is probably due to the presence of cerium ions. It has been reported that the FT-IR spectrum of ceria exhibits strong broad band below 700 cm^{-1} which is due to $\delta(\text{Ce–O–C})$ mode [31]. It should be noted that all vibration bands detected in the FT-IR spectra, related to the carbonic bonds are very low, indicating the presence of very small quantity of C atoms originated from the atmosphere.

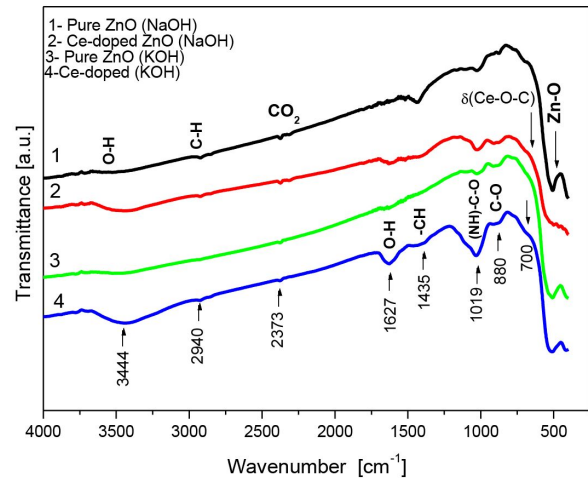


Fig. 5. FT-IR spectra of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with NaOH and KOH.

The micro-Raman spectroscopy has been used to complete the structural characterization of the prepared samples. The micro-Raman spectra of pure and Ce-doped ZnO nanorods, synthesized hydrothermally in NaOH and KOH caustic bases, are illustrated in Fig. 6. All the spectra were recorded at room temperature using a 785 nm excitation wavelength. It is well known that ZnO wurtzite structure

possesses 12 phonon active modes: three acoustic and nine optical modes [22]. As shown in Fig. 6, in the pure ZnO spectra, there are two more intense Raman peaks at 419 cm^{-1} and 438 cm^{-1} and five low intense peaks at 267 cm^{-1} , 335 cm^{-1} , 378 cm^{-1} , 405 cm^{-1} and 534 cm^{-1} . The sharp and strong peak at 438 cm^{-1} is assigned to E_2 (high) mode of the ZnO wurtzite structure. This vibrational mode indicates high crystallinity of wurtzite ZnO. This mode is typical of $P6_3mc$ symmetry and originates from the oxygen vibration in ZnO [19, 32]. The intense peak at 419 cm^{-1} is assigned to E_1 (TO) modes of ZnO nanorods, which is due to the presence of oxygen vacancies and/or the interstitials zinc or their complexes [33]. This peak was also observed in big ZnO crystals [34]. This result confirms the EDAX measurements of the synthesized ZnO nanorods. The low intensity band observed at 331 cm^{-1} is attributed to the second-order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons (E_2 (high) – E_2 (low)) of hexagonal ZnO [35]. The peak of ZnO nanorods observed at 534 cm^{-1} , which is related to multiphonon processes, can be assigned to the second order Raman spectrum arising from zone-boundary phonons (E_2 (low) + E_2 (high)) due to combination of first order modes. This peak was observed in ZnO nanorod at 542 cm^{-1} [33]. The observed phonon peak shift in Raman spectra may be attributed to phonon localization by defects such as oxygen deficiency, zinc excess and surface impurities [33, 36]. The peak located at 378 cm^{-1} can be assigned to A_1 (TO) vibration modes of wurtzite ZnO [37]. The peak around 405 cm^{-1} is assigned to A_1 (TO) phonon oxygen-dominated polar mode in which Zn and O atoms move parallel to the c axis in the ZnO hexagonal structure [38]. The peak at 267 cm^{-1} is assigned to laser plasma lines [33]. In Ce-doped ZnO nanorods micro-Raman spectra, an additional less intense peak is observed at around 461 cm^{-1} . This signal originates from the Raman active mode, characteristic of CeO_2 fluorite structured materials with F_{2g} symmetry, and corresponds to the ceria $\text{Ce}-\text{O}_8$ vibrational unit [37, 39, 40].

As can be seen from Fig. 6, the Raman peaks in Ce-doped ZnO slightly shift to lower

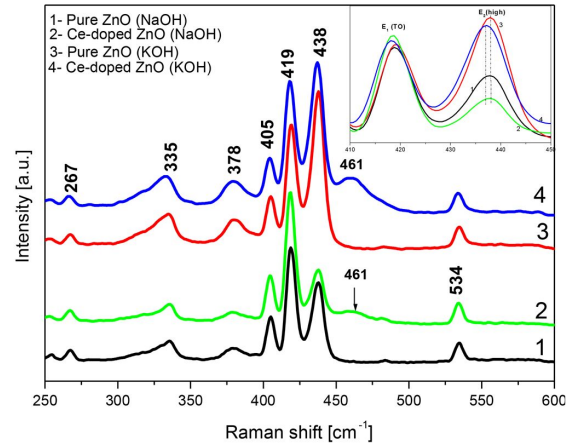


Fig. 6. Micro-Raman shifts of pure and Ce-doped ZnO nanorods synthesized with NaOH and KOH (inset: high magnification of E_1 (TO) and E_2 (high) modes).

frequencies compared to those of undoped ZnO, suggesting the existence of strain variations in Ce-doped ZnO nanorods. Generally, the red shift of E_2 (high) and A_1 (TO) modes towards lower frequencies may be attributed to optical phonon confinement [41]. Thus, we can suggest that Ce ions favor the amplification of optical phonon confinement when caustic bases are used in the hydrothermal synthesis route. The nanostructures length is much larger than the diameter, which means that the confinement effect mainly occurs along the diameter direction. Apart from Ce-doped ZnO (NaOH) spectrum, the 419 cm^{-1} peak intensity (E_1 (TO) mode of ZnO nanorods) remains almost unchanged in all the spectra. This indicates that the morphologies of the synthesized materials are all of nanorod type, which is confirmed by the SEM micrographs. The increase in the intensity of this peak in Ce-doped ZnO (NaOH) indicates the change in the morphology of the prepared nanostructures (inset in Fig. 6) and is confirmed the SEM analysis. In contrast, the intensity of E_2 (high) mode (438 cm^{-1}) strongly changes. In ZnO (KOH) the intensity of E_2 (high) mode peak is higher than that of E_1 (TO) mode, whereas an inverse behavior is observed in ZnO (NaOH). The peaks related to E_2 (high) mode in ZnO (KOH) are relatively intense compared to those of ZnO (NaOH). This may be explained by

the differences in crystalline quality of the different nanorods. It can also be seen that the E_2 (high) modes are not only shifted, but also broadened and have an asymmetric line shape. Samuel et al. [33] calculated the broadening and the shift of the Raman peaks of ZnO nanorods and nanotubes based on the confinement model. This study clearly showed that the shift, broadening and asymmetric broadening of Raman peaks were caused by the anharmonic effects originating from quantum phonon effect confinement.

4. Conclusion

In this paper, successful synthesis of undoped and Ce-doped ZnO nanorods with different solutes NaOH and KOH by simple hydrothermal method was reported. Structural and morphological properties of the samples were investigated. All synthesized materials have nanorods morphology with 1.5 μm to 2 μm in length and 250 nm to 300 nm in diameter. Ce-doped ZnO (NaOH) nanorods gather to form a flower-like nanostructures with uniform distribution. EDAX measurements show that the rods are Zn rich with high concentration of oxygen vacancies. XRD analysis put into evidence the hexagonal wurtzite phase with very good crystallinity of prepared samples. The introduction of cerium ions into ZnO lattice deteriorates the crystalline quality of ZnO (NaOH) and improves that of ZnO (KOH). The insignificant intensities observed in FT-IR signals confirm that the synthesized nanorods are of high purity. The micro-Raman measurements show that the peaks related to E_2 (high) mode in ZnO (KOH) are relatively intense compared to those of ZnO (NaOH). Raman peaks of Ce-doped ZnO nanorods shift towards low frequencies after the introduction of Ce ions into ZnO lattice. The Raman spectroscopy studies clearly show a shift, broadening and asymmetric broadening of Raman vibrational modes due to the anharmonic effects originating from quantum phonon effect confinement.

References

- [1] NORTON D.P., HEO Y.W., IVILL M.P., PEARTON S.J., CHOSHOLM M.F., STEINER T., *Mater. Today*, 7 (2004), 34.
- [2] SAAD L., MARY R., *J. Serb.-Chem. Soc.*, 73 (2008), 997.
- [3] NIRMALA JOTHI N.S., GUNASEELAN R., SAGAYARAJ P., *Arch. Appl. Sci. Res.*, 4 (2012), 1698.
- [4] SUN Z.P., LIU L., ZHANG L., JIA D.Z., *Nanotechnology*, 17 (2006), 2266.
- [5] WAHYUONO R.A., SCHMIDT C., DELLITH A., DELLITH J., SCHULZ M., SEYRING M., RETTENMAYR M., PLENTZ J., DIETZEK B., *Open Chem.*, 14 (2016), 158.
- [6] EL-SAYED A.M., YAKOUT S.M., *J. Res. Nanotechnology*, 1 (2016), 690025.
- [7] LIU X., WU X., CAO H., CHANG R.P.H., *J. Appl. Phys.*, 95 (2004), 3141.
- [8] MISHRA B.G., RAO G.R., *Bull. Mater. Sci.*, 25 (2002), 155.
- [9] YANG B., KUMAR A., ZHANG H., FENG P., KATYAR R.S., WANG Z., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42 (2009), 045415.
- [10] ZHANG H., FENG J., WANG J., ZHANG M., *Mater. Lett.*, 61 (2007), 5202.
- [11] SAHU D., PANDA N.R., ACHARYA B.S., PANDA A.K., *Ceram. Int.*, 40 B (2014), 11041.
- [12] BHOSLE V., TIWARI A., NARAYAN J.J., *Appl. Phys.*, 100 (2006), 033713.
- [13] DAR G.N., UMAR A., ZAIDI S.A., IBRAHIM A.A., ABAKER M., BASKOUTAS S., AL-ASSIRI M.S., *Sens. Actuator. B*, 173 (2012), 72.
- [14] NI Y.H., WEI X.W., HONG J.M., YE Y., *Mater. Sci. Eng. B*, 121 (2005), 42.
- [15] XIA C., HU C., ZHOU P., *J. Exp. Nanosci.*, 8 (2013), 69.
- [16] AISAH N., GUSTIONO D., FAUZIA V., SUGIHARTONO I., NURYADI R., *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 172 (2017), 012037.
- [17] CHELOUCHE A., TOUAM T., DJOUADI D., AKSAS A., *Optik*, 125 (2014), 5626.
- [18] LI G.R., LU X.H., ZHAO W.X., SU C.Y., TONG Y.X., *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008), 1276.
- [19] MEDDOURI M., HAMMICHE L., SLIMI O., DJOUADI D., CHELOUCHE A., *Mater. Sci.-Poland*, 34 (2016), 659.
- [20] RODNYI P.A., KHODYUK V., *Opt. Spectrosc.*, 111 (2011), 776.
- [21] KOHAN A.F., CEDER G., MORGAN D., VAN DE WALLE C.G., *Phys. Rev. B*, 61 (2000), 15019.
- [22] XU C., XU G., LIU Y., WANG G., *Solid State Commun.*, 122 (2002), 175.
- [23] ZHANG H.Z., KONG Y.C., WANG Y.Z., DU X., BAI Z.G., WANG J.J., YU D.P., DING Y., HANG Q.L., FENG S.Q., *Solid State Commun.*, 109 (1999), 677.
- [24] DANISHVAR N., ABER S., SEYED DORRAJI M.S., KHATAEE A.R., RASOULIFARD M.H., *Sep. Purif. Technol.*, 58 (2007), 91.
- [25] ALIAS S.S., ISMAIL A.B., MOHAMAD A.A., *J. Alloys Compd.*, 499 (2010), 231.
- [26] ZHAO X., LI M., LOU X., *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014), 372.

- [27] REM F., XIN R., GE X., LENG Y., *Acta Biomater.*, 5 (2009), 3141.
- [28] GEETHA A., MALLIKA J., *A. J. Sci. Technol.*, 3 (2015), 72.
- [29] DANDENEAU C.S., JEON Y.H., SHELTON C.T., PLANT T.K., CANN D.P., GIBBONS B.J., *Thin Solid Films*, 517 (2009), 4448.
- [30] AWWAD A.M., ALBISS B., AHMAD A.L., *Adv. Mat. Lett.*, 5 (2014), 520.
- [31] DOS SANTOS M.L., LIMA R.C., RICCARDI C.S., TRANQUILIN R.L., BUENO P.R., VARELA J.A., LONGO E., *Mater. Lett.*, 62 (2008), 4509.
- [32] ALIM K.A., FONOBEROV V.A., SHAMSA M., BALADIN A.A., *J. Appl. Phys.*, 97 (2005), 124313.
- [33] SAMUEL S.M., KOSHY J., CHANDRAN A., GEORGE K.C., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 48 (2010), 703.
- [34] RISTIC M., MUSIC S., IVANDA M., POPOVIC S., *J. Alloys Compd.*, 397 (2005), L1.
- [35] REDDY A.J., KOKILA M.K., NAGABHUSHANA H., RAO J.L., SHIVACUMARA C., NAGABHUSHANA B.M., CHAKRADHAR R.P.S., *Spectrochim. Acta A*, 81 (2011), 59.
- [36] SAMANTA K., BHATTACHARYA P., KATYAR R.S., IWAMOTO W., PAGLIUSO P.G., RETTOR C., *Phys. Rev. B*, 73 (2006), 245213.
- [37] CHOUCHENE B., BEN CHAABANE T., BALAN L., GIROT E., MOZET K., MEDJAHDI G., SCHNEIDER R., *Beilstein J. Nanotechnol.*, 7 (2016), 1338.
- [38] SREENIVAS K., KUMAR S., CHOUDHARY J., GUPTA V., *Pranama J. Phys.*, 65 (2005), 809.
- [39] FRANCISCO M.S.P., MASTELARO V.R., NASCENTE P.A.P., FLORENTINO A.O., *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 10515.
- [40] XU Q.H., XU D.M., GUAN M.Y., GUO Y., QI Q., LI G.D., *Sens. Actuator. B*, 177 (2013), 1134.
- [41] RICHTER H., WANG Z.P., LEY L., *Solid State Commun.*, 39 (1981), 625.

Received 2017-04-20

Accepted 2019-04-23

Résumé

Ce travail traite la synthèse par voie hydrothermale de nanostructures de ZnO pur et dopé cérium à partir de quatre sources d'ions Zn^{2+} (acétate, chlorure, nitrate et sulfate de zinc) et de deux bases caustiques (NaOH ou KOH). Les effets du dopage cérium, de la base caustique et de la nature du précurseur sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des produits élaborés ont été étudiés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'infrarouge (FTIR) et la spectroscopie micro-Raman. Les résultats DRX ont montré une structure polycristalline hexagonale de type wurzite, de haute qualité cristalline pour l'ensemble des cristallites ZnO et ZnO:Ce. L'introduction des ions dopants Ce^{3+} dans la matrice ZnO a engendré une détérioration de la qualité cristalline de ces cristallites. Les images MEB ont révélé l'obtention d'une variété de morphologies de nanostructures de ZnO comme des fleurs, des roses de sable et éoliennes ayant pour forme de base la nanotige. Les mesures EDAX ont confirmé la pureté de ZnO et ZnO:Ce par la présence uniquement des atomes Zn, O et Ce. Les mesures FTIR ont confirmé aussi la pureté et la formation du ZnO wurzite par la présence d'une importante bande vibrationnelle de la liaison Zn-O. La spectroscopie μ -Raman a confirmé aussi la structure hexagonale wurzite du ZnO par la présence du pic correspondant au mode E_2 (high). Le dopage cérium a décalé les pics Raman vers les basses fréquences et a engendré un élargissement du spectre vibrationnel, suite aux différents effets anharmoniques provenant du confinement quantique des phonons. Cette étude a montré que la nature des précurseurs des ions Zn^{2+} et OH^- , ainsi que le type de l'élément dopant influent considérablement sur les propriétés structurales, morphologiques et spectroscopiques des nanostructures de ZnO élaborées par le procédé hydrothermal.

Abstract

This work deals with the hydrothermal synthesis of pure and cerium-doped ZnO nanostructures from four sources of Zn^{2+} ions (acetate, chloride, zinc nitrate and sulfate) and two caustic bases (NaOH or KOH). The effects of cerium doping, caustic base and the nature of the precursor on the structural, morphological and vibrational properties of the elaborated products were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (FTIR) and micro-Raman spectroscopies. XRD results showed a hexagonal wurzite polycrystalline structure with high crystal quality for all ZnO and ZnO:Ce nanostructures. The introduction of Ce^{3+} dopant ions into ZnO matrix caused a deterioration in crystalline quality of the elaborated materials. SEM images revealed the obtention of a variety of morphologies of ZnO nanostructures such as flowers, sand roses and wind turbines having nanorod as basic shape. EDAX measurements confirmed the purity of ZnO and ZnO:Ce by the presence of only Zn, O and Ce atoms. FTIR measurements also confirmed the purity and formation of ZnO wurzite by the presence of a strong vibration band of Zn-O bond. The μ -Raman spectroscopy also confirmed the hexagonal wurzite structure of ZnO by the presence of the peak corresponding to the E_2 (high) mode. The cerium doping shifted the Raman peaks towards low frequencies and generated a widening of the vibrational spectrum, following the various anharmonic effects resulting from the quantum confinement of the phonons. This study showed that the nature of the precursors of Zn^{2+} and OH^- ions, as well as the type of the doping element significantly influence the structural, morphological and spectroscopic properties of ZnO nanostructures produced by the hydrothermal process.

ملخص

يركز هذا العمل على تحضير ودراسة المساحيق النانوبلورية لأوكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بواسطة التوليف الحراري المائي للبنى النانوية ZnO النقية والمغطاة بالسيريوم من أربعة مصادر من أيونات (Zn^{2+}) (أسيتات ، كلوريد ، نترات والكبريتات) الزنك وقاعدتين كاوية (NaOH) أو (KOH) تمت دراسة تأثير مطعم السيريوم والقاعدة الكاوية وطبيعة المادة الأولية على الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والاهتزازية للمنتجات المفصلة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) والأشعة تحت الحمراء (FTIR) والميكرو-مطيافية رامان. أظهرت نتائج XRD بنية سداسية متعددة البلورات من wurzite بجودة بلورية عالية لجميع الهياكل النانوية ZnO و ZnO:Ce تسبب إدخال Ce^{3+} أيونات شائبة في مصفوفة ZnO في تدهور الجودة البلورية للمواد المفصلة. كشفت صور SEM عن الحصول على مجموعة متنوعة من أشكال الهياكل النانوية ZnO مثل الزهور والورود الرملية وتوربينات الرياح التي لها nanorod شكل أساسي. أكدت قياسات EDAX نقاء ZnO و ZnO:Ce من خلال وجود ذرات Zn و O و Ce فقط. أكدت قياسات FTIR أيضًا نقاء وتشكيل ZnO wurzite من خلال وجود شريط اهتزاز قوي لرابطة Zn-O. أكد التحليل الطيفي μ -Raman أيضًا هيكل wurzite السداسي لـ ZnO من خلال وجود الذروة المقابلة لوضع E_2 (high). حولت منشطات السيريوم قمم رامان نحو الترددات المنخفضة وولدت اتساعًا في الطيف الاهتزازي ، بعد التأثيرات غير التوافقية المختلفة الناتجة عن الحبس الكمي للفونونات. أظهرت هذه الدراسة أن طبيعة سلائف Zn^{2+} و OH^- أيونات ، وكذلك نوع عنصر المنشطات تؤثر بشكل كبير على الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والطيفية للبنى النانوية ZnO التي تنتجها العملية الحرارية المائية.