

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des matériaux

OPTION : Semi-conducteurs

THEME

*Elaboration et caractérisation des nano poudres
d'oxyde d'étain (SnO_2)*

Par :

BOUFAA NASSIMA

SOUTENU LE : 24 / 05 /2012

Devant le jury :

Président :	R. LAABANI	Prof	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	S. BOUDJADAR	Prof	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	B. BOUDINE	Prof	Université Mentouri-Constantine

2011/2012

REMERCIEMENTS

❖ Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon Dieu
« Allah » Qui nous donne la vie.

Et à Notre prophète Mohamed صلى الله عليه و سلم

❖ Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur « S.BOUDJADAR »,
professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui a encadré ce
mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce
travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités
humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout
majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue
scientifique que moral.

❖ Je remercie aussi le président du jury madame « R.LAABANI » professeur
à l'université de Mentouri-Constantine, Pour l'honneur qu'il nous fait par sa
présence.

❖ Je remercie messieurs, « B.BOUDINE », professeur à l'université de
Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner
mon travail.

❖ Je tiens aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin
pour réaliser ce travail et surtout centre de recherche nucléaire
d'Alger (C.R.N.A) pour le temps qu'elle m'a prodigué dans les délicates
expériences de mesures de luminescence.

DEDICACE

Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes Chères parents (mouloud et Khadîdja). Qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.

A mes chers frères ; Samir, Alloua, Nourdine, Farid, Yassine et Nabil et ma sœur Samia.

A tous ceux qui mon encouragé sur mon travaille : Fadhila, Zineb, Fouzia, S.Fatima, M. Fatima, Narimène et A tous les étudiants de physique de Constantine.

Et touts ceux que j'ai connus et aimés.

A tous ceux qui ont participe de prés ou de loin ce projet aboutisse, je leur réaffirme tout mon respect et ma reconnaissance



Sommaire

Sommaire

Introduction général.....	6
----------------------------------	----------

Chapitre I : oxyde métallique

I.1. Les oxydes métalliques.....	9
I.1.1. Définition d'oxydes métalliques.....	10
I.1.2. Les deux types d'oxyde métallique.....	10
1.2. a. oxydes métalliques types n et types p.....	10
1.2. b. oxydes métalliques simples et complexes.....	11
I.1.3. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques.....	11
I.1.4. Application des oxydes métallique.....	12
I.1.4. Les Oxydes transparent conducteurs (TCO)	12
I.2. Dioxyde d'étain SnO₂.....	13
I.2.1. Structure cristalline.....	13
I.2.2. Propriétés physico - chimiques de SnO ₂	16
I.2.3. Propriétés optiques.....	17
I.3. Applications d'oxyde d'étain SnO₂.....	17
I.3. 1. Détection de gaz.....	17
I.3.2. La photo catalyse.....	18
I.3.3. Piles au lithium.....	18
I.3.4. Electrodes.....	19
I.3.5. Photovoltaïques.....	19
I.4. Conclusion.....	20

Chapitre II : techniques expérimentales

A-Techniques d'élaboration.....	22
II.1.Techniques d'élaboration des poudres "céramiques".....	22
II.1.1. Généralités sur les céramiques.....	22
II.1.2. La synthèse solvothermale.....	24
II.1.3. Voie Sol-gel.....	24
II.2.La synthèse hydrothermale.....	25
II.2.1 Généralités et définition	25
a-Définition de Murchison 1840.....	26
b-Définition de Mory and Niggli 1913.....	26
c-Définition de Rabeneau 1981.....	26
d-Définition de byrappa 1992.....	26
II.2.2. Principe de la technique.....	27
II.2.3. les avantage de la technique.....	27
II.2.4. le chauffage par micro onde.....	28
II.2.5. Comparaison entre le chauffage par micro onde et conventionnel.....	29
II.1.5.1. le chauffage traditionnel.....	29
II.1.5.2.le chauffage assiste par micro ondes.....	29
II .1.5.2.1. Les avantages du chauffage micro-ondes.....	30
II.3.Cycles de préparation d'un échantillon.....	31
II.3.1.Produit chimiques.....	31
II.3.2.Préparation de la solution.....	31
II.3.3.Montage et condition hydro thermique.....	33
B-Techniques de caractérisation.....	35
II.1.Diffraction des rayons X(DRX).....	35
II.1.1.Principe d'analyse.....	35
II.1.2.Détermination de la taille des grains.....	36

II.1.3. Evaluation des contraintes.....	37
II.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	38
II.3.la spectroscopie infrarouge(IR).....	40
II.3.1.Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR).....	40
II.3.2.Mode d'opérateur.....	40
II .4. Analyse par la photo luminescence (PL).....	42
II .4.1.Définition et principe	42
II .4.2. Description du spectromètre	43
II.4.3.Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence	45

Chapitre III : résultats et discussions

III.1.Les caractéristiques structurales et morphologique.....	48
III.1.1. l'analyse par les rayons X (DRX).....	48
III.1.1.a. l'effet de la puissance des micro-ondes.....	48
III.1.1.b. l'effet de la température de recuit.....	51
III.1.1.c. l'effet du dopage.....	54
III.1.2.l'analyse par la microscopie électronique à balayage.....	57
III.2.analyse par la spectrométrie infrarouge(IR).....	59
III.3.analyse par la photoluminescence (PL).....	61
Conclusion générale.....	68
Annexes.....	71
Références bibliographiques.....	77



Introduction

Générale

Introduction générale

La capacité à concevoir, élaborer et utiliser les matériaux à l'échelle nanométrique sera les majeurs dans la technologie du XXIème siècle : d'une part, la demande de la société en fonction nouvelle, en nouveaux produits, en optimisation de produits existants, en ruptures technologiques industrielles, nécessite le constant développement de matériaux nouveaux. Ainsi les nanomatériaux se situent en amont de toutes les autres nanotechnologies.

Car en élaborant les matériaux à une échelle nanométrique on peut modifier fortement leurs propriétés et améliorer ainsi leurs performances, y compris leur capacité à être recyclés ou dégradés après utilisation. Il devient même possible de créer de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés.

Une grande partie de la science des matériaux du futur sera donc fondée sur des concepts nanotechnologie.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, magnétiques, carbonés, polymères, oxydes métalliques,.....etc.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des oxydes métalliques nanométriques sous forme de poudre de type SnO_2 par le procédé hydrothermal en utilisons les micro-ondes comme source de chauffage et d'activation réactionnelle, ces oxydes leurs potentiel est très vaste, et ils présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques et remarquables à l'échelle macro, micro, et nanométrique.

Ces propriétés dépendent fortement aux méthodes d'élaboration, qui se varie selon la technique utilisée. Pratiquement on peut distinguer trois grandes familles de techniques, celles qui font appel à des procédures mécaniques, et celles qui font appel à des procédures physiques, et celles qui font appel à des procédures chimiques.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile est un important semi conducteur de type n possédant une large bande interdite, est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans

les écrans plats. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques.

Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques définitions sur les oxydes métalliques en générale et ces propriétés, et une définition sur les oxydes transparents conducteurs TCO puis une revue sur le dioxyde d'étain SnO_2 et ces propriétés essentielles. En dernier lieu, nous présentons quelques applications de cet oxyde dans la technologie.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie nous décrivons les différentes techniques d'élaboration des poudres, ainsi qu'une description générale de notre technique hydrothermale assistée par les micro-ondes employées dans la fabrication de notre matériau et nous présenterons le protocole de préparation des échantillons et le détail des conditions de dépôt. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos poudres.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

Oxydes Métalliques

Oxydes Métalliques

Le but de ce chapitre est de présenter les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous décrivons dans la première partie sur les oxydes métalliques on générale. La deuxième partie sur le dioxyde d'étain (SnO_2), ses propriétés et ses applications.

Les oxydes métalliques font partie d'une famille chimique de première importance en chimie inorganique, ils sont présents dans les domaines de l'environnement quotidien et scientifique, grâce à leurs propriétés physiques et chimiques ; qui se décrivent, par à un nombre restreint de concepts , et dans un grand nombre de cas , les propriétés utiles des oxydes soient dues à un écart entre un modèle « parfait » de description, et /ou à une nano structuration.

Les nano structuration des oxydes métalliques constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés et des méthodes permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). Ces méthodes d'élaboration se classe selon l'état de la matière et la technique suivait l'or de la structuration.

Le dioxyde d'étain est principalement utilisé comme oxyde transparent conducteur, comme catalyseur et comme capteur de gaz. SnO_2 possède une faible résistance électrique et une large bande interdite ($E_g=3,6$ eV). Il peut être utilisé comme électrode dans les cellules solaires ou dans des dispositifs optoélectroniques. SnO_2 est transparent dans le visible et possède un indice de réfraction élevé dans l'infrarouge. L'utilisation comme dépôt sur les fenêtres permet de transmettre la lumière mais de garder la chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments. Il peut aussi être utilisé dans des dispositifs électro chromes.

I.1. Les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, [1], il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [2].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



I.1.1. Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

I.1.2. Les deux types d'oxyde métallique

1.2. a. oxydes métalliques types n et types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [3,4, 5].

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

Tableau I.1 : liste des principaux oxydes métalliques.

1.2. b. oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄,..... .

I.1.3. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (SnO₂, TiO₂, ZnO,...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂, vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂, O₃) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I.1.4. Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie,... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme : la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- ❖ Une composition chimique bien définie.
- ❖ Une taille homogène.
- ❖ Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constituent de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

I.1.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [6]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-

dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et avons citées quelques applications tels que : Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...), Miroirs et fenêtres électrochromiques, Ecrans de contrôle tactile, Protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et Cellules solaires.

I.2. Dioxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

I.2.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [7] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/mnm$. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement $0,071$ et $0,14$ nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure I.1.

Pour rappel, la notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont alignés suivant \vec{k} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (fig. I. 2). En revanche, lorsque ces extrema sont décalés, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

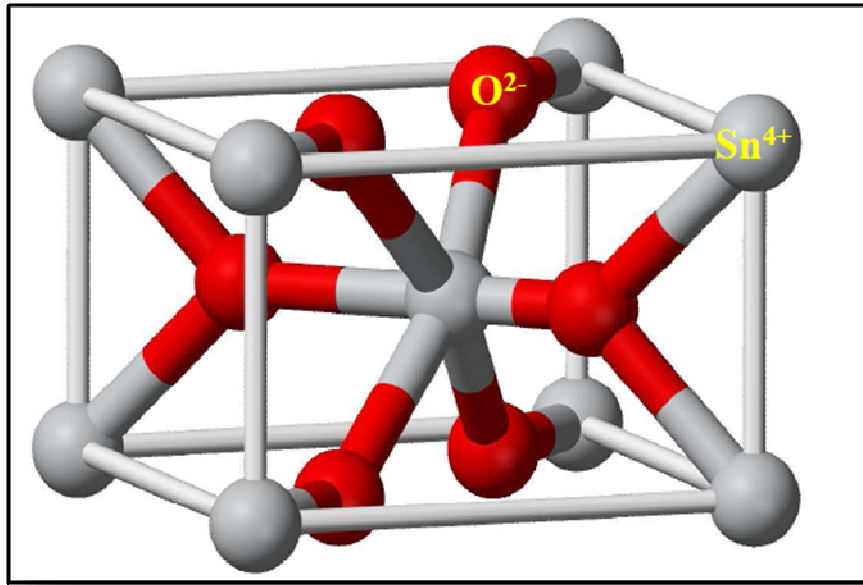


Figure I. 1: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [8]

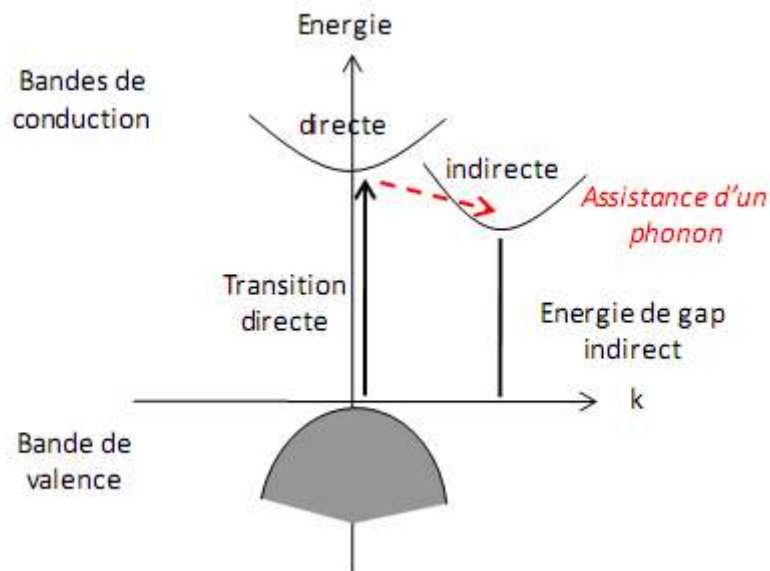


Figure I.2 : diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur

La figure I.3 .montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.

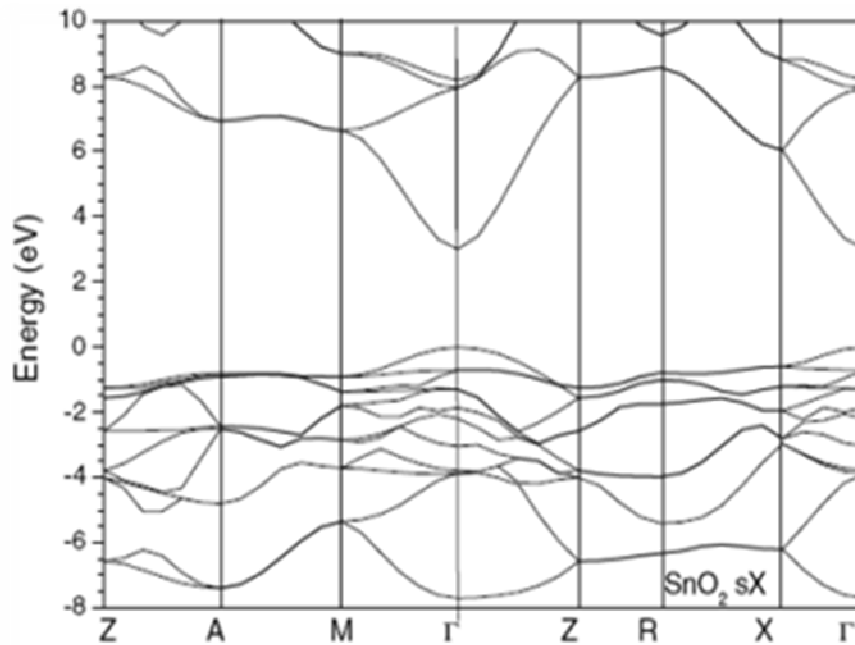


Figure I. 3 : Structure de bande SnO_2 cristallin rutile d'après Robertson [9]

Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutile de SnO_2 . Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C, 74 GPa) [10]. Récemment, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser deposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [11]. En pulvérisant une cible de SnO_2 en phase rutile, par un laser excimer KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO_2 orthorhombique. Les analyses par spectroscopie de la structure fine d'absorption des rayons X près du seuil (XANES, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy), ont par ailleurs montré que la sous-coordination des atomes de surface dans la phase orthorhombique introduisait davantage d'états électroniques liés à Sn, à des énergies proches du minimum de la bande de conduction. Les analyses de transmission optique révèlent un gap direct de 4,02 eV, pour SnO_2 orthorhombique, entraînant une transparence accrue par rapport au SnO_2 rutile.

I.2.2. Propriétés physico - chimiques de SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C) .C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [12], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [13].

Selon Jarsebski et al [14] SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Les auteurs [15-17] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autre éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale) [18 -21], SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [22]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F⁻ remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène.

Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [23] .Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [24].

Le tableau suivant représente quelque propriété de dioxyde d'étain :

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique du SnO₂.

I.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=hf=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

Selon la taille des nanoparticules de SnO₂, son énergie de gap variée entre 3.5 eV et 4.1 eV selon les auteurs [25-31].

Sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

I.3. Applications d'oxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince ,nous avons citées quelques applications ci-dessous :

I.3. 1. Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [32]. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [33]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [34]. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [35]. L'addition de palladium améliore la détection de CH₄ à 400-450°C [36, 37] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [37, 38]. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrO_x/SnO₂ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [39].



Figure I.4 : Exemple de détection de gaz.

I.3.2. La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [40]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [41]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (De NO_x). Teraoka et coll. [42] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO_2 est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence d' O_2 à 180°C .

I.3.3. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [43], [44]. Ces associations peuvent se

faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [45] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [46]. Dans ce dernier cas, la figure I.5. nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

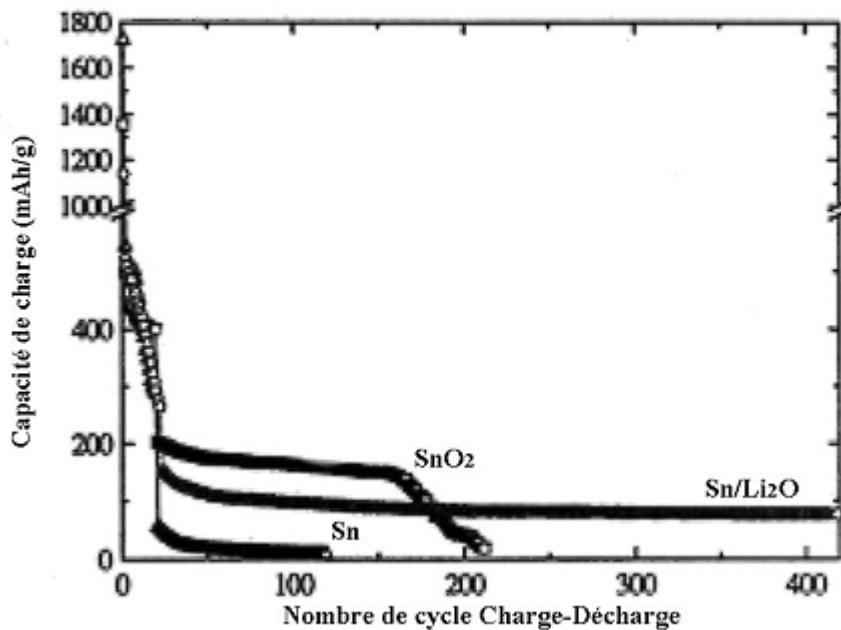


Figure I.5: Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO_2 , Sn ou SnO_2 [46].

I.3.4. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [47]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

I.3.5. Photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion

des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelque définition d'oxyde métallique et les propriétés générales du SnO_2 tel que les propriétés cristallographiques, physico-chimique et optiques, nous avons vu dans de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de SnO_2 dans de nombreux domaines d'applications.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

Techniques Expérimentales

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique d'élaboration des poudres par «la méthode hydrothermale assisté par les micro-ondes ». Celle ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens non compliqués et non coûteux [48]. Elle présente, également, la possibilité d'effectuer un dépôt sur différent formes de substrat et permet aussi d'élaborer des poudres à faible température et à grande échelle industrielle a partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé un montage dans lequel se déroule l'opération d'oxydation sous pression par la synthèse hydrothermale. Celle ci sera détaillée par la suite à rappeler que ce chapitre est divisé en deux grandes parties.

Dans la première nous donnerons une brève description sur les techniques d'élaboration des poudres " les céramiques" et leurs cycle de préparation et qui sera suivie d'une étude générale sur la synthèse hydrothermale assisté par les micro-ondes, ainsi que les conditions de préparation des échantillons .Dans la seconde partie nous présentons les différentes techniques de caractérisation de notre matériau.

A- Techniques d'élaboration

II.1.Techniques d'élaboration des poudres "céramiques"

Nous donnerons ici une brève description concernant le cycle de préparation des poudres, tout en parlant d'une manière générale sur les céramiques, ainsi que la présentation des étapes principales de leurs fabrications.

II.1.1. Généralités sur les céramiques

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : " une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains " [49]. Le terme générique de " céramique " recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), des céramiques à applications thermomécaniques ou encore à applications électroniques : c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement. Les diverses propriétés des céramiques tiennent autant de la nature intrinsèque du ou des matériaux qui les composent, que des techniques de mise en forme employées. Quelle que soit l'application visée, le procédé d'élaboration des céramiques reste sensiblement le même, et peut être décrit par l'organigramme général de la figure II.1, que nous expliquerons étape par étape.

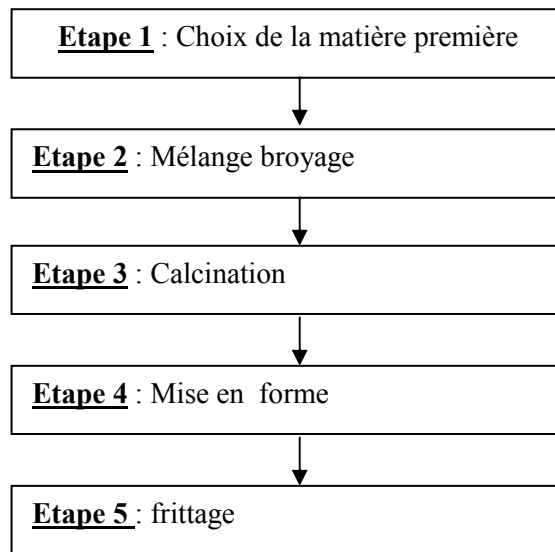


Figure II.1 : Principales étapes de la fabrication d'une céramique

La première étape consiste à rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres et sont en général constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates,

L'étape suivante a pour but de mélanger les divers composants : matériaux de base mais aussi liants organiques ou ajouts divers. Elle permet aussi de disperser les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le mélange se fait en milieu humide.

Ensuite, vient la calcination qui consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont réagir et former la phase cristalline recherchée.

Après une nouvelle phase de mélange et de broyage, l'étape de mise en forme permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse. Le disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variable selon le moule utilisé (typiquement quelques centimètres).

La dernière étape, enfin, consiste à fritter la céramique, c'est à dire, à lui faire subir un cycle thermique qui va permettre cette fois-ci d'éliminer les liants organiques d'une part, et de densifier le matériau d'autre part.

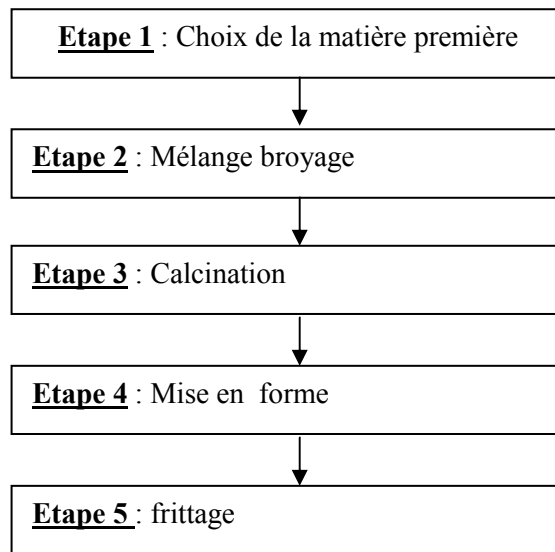


Figure II.1 : Principales étapes de la fabrication d'une céramique

La première étape consiste à rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres et sont en général constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates,

L'étape suivante a pour but de mélanger les divers composants : matériaux de base mais aussi liants organiques ou ajouts divers. Elle permet aussi de disperser les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le mélange se fait en milieu humide.

Ensuite, vient la calcination qui consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont réagir et former la phase cristalline recherchée.

Après une nouvelle phase de mélange et de broyage, l'étape de mise en forme permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse. Le disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variable selon le moule utilisé (typiquement quelques centimètres).

La dernière étape, enfin, consiste à fritter la céramique, c'est à dire, à lui faire subir un cycle thermique qui va permettre cette fois-ci d'éliminer les liants organiques d'une part, et de densifier le matériau d'autre part.

Comme cela a été souligné précédemment, la spécificité de chaque céramique provient en partie des propriétés intrinsèques des matériaux le composant. Ces particularités sont aussi diverses que nombreuses, et les plus utilisées sont en général : la rigidité diélectrique de la céramique, la résistivité et la semi conductivité, les propriétés mécaniques (telles que la résistance à l'usure, aux frottements, la dureté, ...), les caractéristiques magnétiques ou diélectriques. Ce sont ces dernières qui nous intéresseront plus particulièrement. Les propriétés diélectriques dont il sera question tout au long de ce mémoire sont la permittivité diélectrique relative (ϵ_r) et la tangente de pertes diélectriques ($\tan \delta$) ainsi que leur variation en fonction de la température et de la tension électrique appliquée.

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des matériaux sous formes de poudres, tel que : la voie de la chimie douce (Sol gel, solvothermale, hydrothermal conventionnelle, hydrothermale assistée par micro-onde,...).

II.1.2. La synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

Une réaction solvothermale donc, est une réaction chimique en présence d'un solvant, la température utilisée étant supérieure à celle d'ébullition du solvant. La réaction entre deux phases solides et d'une phase liquide conduit à un accroissement de la réactivité à l'interface du fait notamment des modifications des propriétés physico-chimique du solvant.

Des conditions plus douces mais toujours à haute pression ont permis de classer cette synthèse parmi les synthèses de la chimie douce.

II.1.3. Voie Sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détecteurs), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [50].

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration des matériaux « oxydes métallique » à grains nanométriques par la méthode hydrothermale assistée par les micro-ondes.

II.2.La synthèse hydrothermale

Parmi les nombreuses techniques développées pour la synthèse de particules d'oxydes métalliques, certaines font appel à des températures élevées ou bien à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Citons à titre d'exemple les méthodes dites hydrothermales ou solvothermales, [51,52] les méthodes de dépôt en phase vapeur (CVD) [53], d'évaporation thermique [54, 55,56] ou de pyrolyse par laser [57] ou par spray, [58] pour ne citer que les plus répandues. Ces modes de synthèse conduisent souvent à la formation d'objets nanométriques pouvant avoir des formes particulières telles que des bâtonnets, des rubans, des files, des fleurs, plaquettes etc. [59,60].

II.2.1. Généralités et définition

La méthode hydrothermale est utilisée depuis trente ans environ pour déposer des matériaux très divers on comprend aujourd'hui par la synthèse hydrothermale, la réaction hétérogène dans un milieu aqueux au dessus de la température de 100° C et la pression de 1 bar.

Sous les conditions hydrothermales, les composés difficilement soluble se dissolvent en formant des complexes, dont la formation de l'eau et des minéralisant peuvent y prendre part.

De manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de matériaux ordinairement peu soluble dans des conditions de température et de pression.

C'est une technique qui implique des réactions en milieu aqueux à température et pression élevées ($T > 25^\circ$ et $p > 100 \text{KPa} = 1 \text{bar}$) afin de cristalliser des matériaux inorganiques. Les synthèses sont généralement effectuées sous pression autogène ; ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. Elle dépend de sa composition ; de la température et du taux de remplissage de l'autoclave. Dans le cas de la croissance hydrothermale de monocristaux ; une pression supplémentaire peut être ajoutée pour contrôler la solubilité et la vitesse de croissance. Les précurseurs utilisés peuvent être sous la forme de solution ; gel ou suspension des agents minéralisant peuvent être utilisés. Ce sont des additifs organiques ou inorganiques qui sont souvent utilisés pour contrôler le pH et à haute concentration pour favoriser la solubilité. D'autres permettent également de contrôler la morphologie des cristaux en jouant sur les vitesses de croissance des différentes faces cristallines.

Voici quelques définitions concernant l'hydrothermale.

a-Définition de Murchison 1840

C'est l'action de l'eau à haute température et pression qui conduit à la formation des solides et cristaux différents [61].

b-Définition de Mory and Niggli 1913

Durant le processus hydrothermale les éléments de base de l'expérience (solutés) sont soumis et obéissent à l'action de l'eau à des températures considérablement inférieures au seuil critique (température d'eau) environ 370°C dans un autoclave fermé [62].

c-Définition de Rabeneau 1981

Des réactions chimiques hétérogènes par le biais d'un solvant à une température qui dépasse 100°C et une pression supérieure à 1 bar [63].

Et d'une manière simple une définition originale peut être dite de la manière suivante : Chauffer les réactifs en présence d'eau dans un récipient clos « autoclave ».

d-Définition de Byrappa 1992

A défini la synthèse comme toute réaction hétérogène dans un milieu aqueux, au-delà de sa température d'ébullition, et à une pression plus grande que 1 atm [64].

II.2.2. Principe de la technique

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion « autoclave » et ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte.

La méthode hydrothermale est utilisée depuis trente ans environ pour déposer des matériaux très divers. Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte [63].

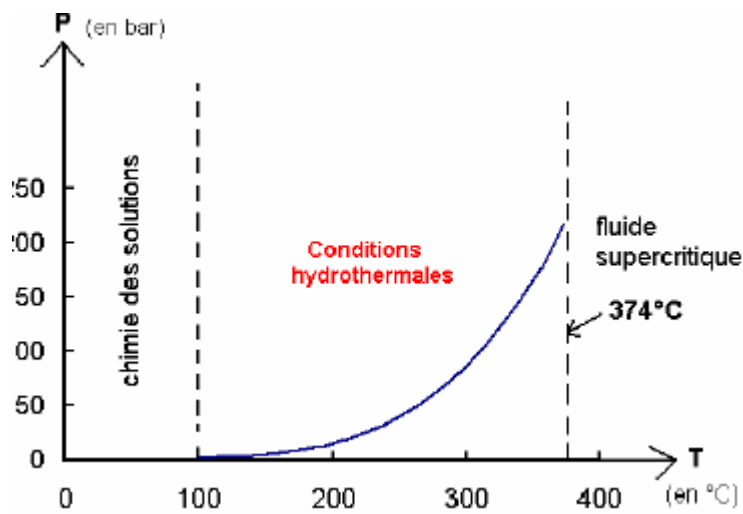


Figure II.2 : La synthèse en condition hydrothermale

II.2.3. les avantages de la technique

La méthode hydrothermale présente potentiellement, plusieurs avantages, telles que :

- est considéré comme une méthode potentielle pour la synthèse des oxydes mixtes à bas coûts de production.
- employée pour des faibles températures de dépôt.
- elle permet l'obtention de monocristaux.

II.2.4. le chauffage par micro-onde

Les fours à micro-onde sont utilisés depuis la fin des années 1990 dans les laboratoires de chimie (synthèse assistée par micro-ondes). Dans une réaction chimique, les micro-ondes vont activer directement les ions ainsi que la plupart des molécules qui possèdent un moment dipolaire. Étant donné que le transfert d'énergie entre les micro-ondes et les molécules est extrêmement rapide (de l'ordre de la nanoseconde), les molécules de réactif ou de solvant sont incapables de relaxer complètement (de l'ordre du dixième de microseconde) et d'atteindre l'équilibre thermique. Cela crée ainsi un état hors équilibre qui se traduit par une température instantanée (T_i) des molécules. Cette température n'est pas directement mesurable, mais est bien plus grande que celle mesurée (celle du solvant, T_s).

La synthèse assistée par micro-ondes a trouvé ses premières applications en chimie organique, ou certaines réactions se sont révélées 1000 fois plus rapides avec un chauffage micro-ondes qu'avec un chauffage traditionnel (bain d'huile, plaque chauffante, etc...). Depuis 2000, les travaux se multiplient également dans le domaine de la synthèse de matériaux et nanomatériaux par chauffage micro-ondes.

Ondes électromagnétiques à haute fréquence (même bande de fréquence qu'ondes radar) applications industrielles et scientifiques, la fréquence utilisée: 2,45 GHz.

Les ondes électromagnétiques sont toutes des ondes d'espace qui se propagent à la vitesse de la lumière et transportent de l'énergie (sans pertes dans le vide, avec pertes dans le diélectrique).

- elles sont réfléchies par les métaux
- elles traversent la céramique, le verre, la porcelaine et les matières plastiques
- elles sont absorbées par les matériaux polaires
- elles ne constituent pas un rayonnement ionisant et elles ne sont ni mutagènes, ni cancérogènes [65].

L'adaptation de la synthèse hydrothermale au mode de chauffage micro onde data du début des années 1990. Cette technique apporte un gain de temps appréciable.

Alors qu'il faut au minimum 24 heures pour réaliser une synthèse par voie classique, quelque dizaines de minutes suffisent pour obtenir un résultat comparable par voie micro ondes [66].

II.2.5. Comparaison entre le chauffage par micro-onde et conventionnel

La technique du chauffage assisté par micro-onde est une technique nouvelle et moderne ; pour l'élaboration des matériaux par rapport au chauffage traditionnel présentent beaucoup d'avantage, dans ce qui suit nous décrivons quelques différences entre les deux modes de chauffages.

II.2.5.1. le chauffage traditionnel

Durant le processus du chauffage traditionnel (fig. II.3).

- La température des parois extérieures est supérieure à la température a l'intérieure de l'autoclave.
- Le transfert de chaleur s'effectuer de l'extérieur vers l'intérieur par : radiation, conduction ou par convection.

Lorsqu'un matériau est chauffé de manière conventionnelle, il est chauffé de l'extérieur vers l'intérieur.

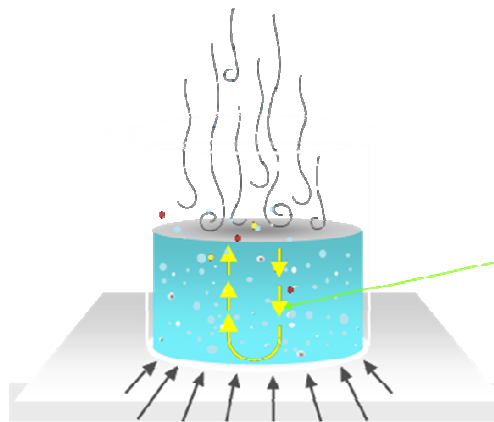


Figure II.3. Mécanisme de chauffage traditionnel.

II.1.5.2. le chauffage assiste par micro-ondes

Dans le processus du chauffage par micro-onde la chaleur est générée à l'intérieur du matériau contrairement au chauffage produit par une source externe, ainsi une inversion de gradient de température est produite.

Pendant le chauffage assisté par micro-onde ; la surface de l'échantillon est plus froide que son intérieure et ceci est due aux pertes thermiques. Lorsqu'un matériau est chauffé par énergie micro ondes, il est chauffé de l'intérieur vers l'extérieur. Dans ce cas, la perte diélectrique est indépendante du flux thermique à la surface du matériau [67].

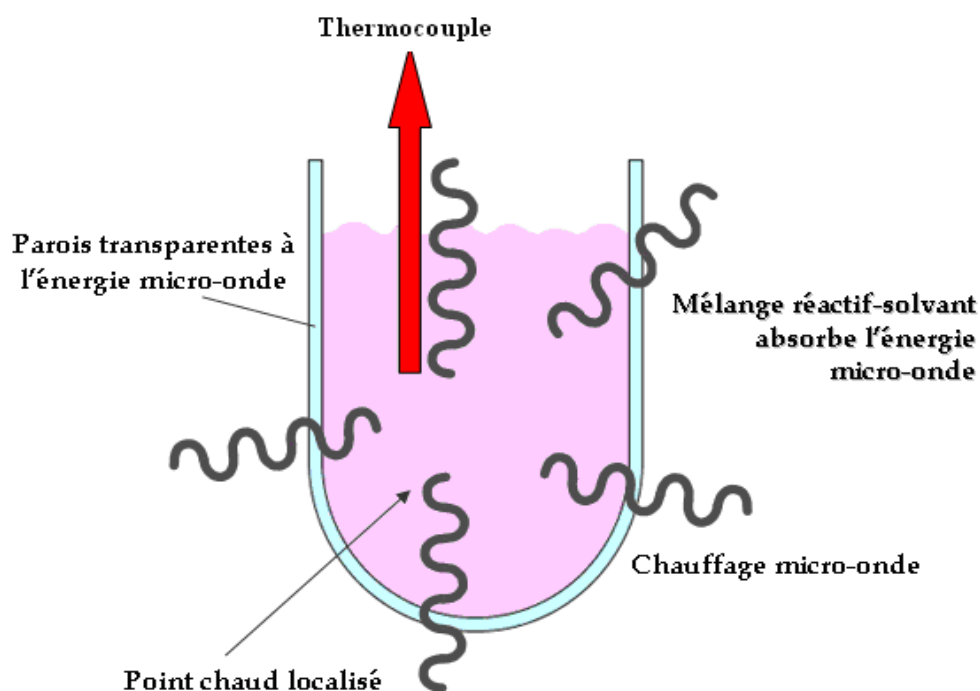


Figure II.4 : Mécanisme de chauffage par micro-ondes

II .1.5.2.1. Les avantages du chauffage micro-ondes

Parmi les avantages du chauffage micro-ondes :

- On peut arriver à des températures élevées (jusqu'à 300°C).
- Les températures et les pressions élevées permettent d'obtenir des résultats de minéralisation complets.
- En plus l'utilisation de faibles quantités des réactifs.
- Temps de réaction courts.
- Aucune perte de substances volatiles.

- Réduction des besoins énergétiques.

Un autre avantage du processus micro-ondes le champs électromagnétiques des micro-ondes peut activer plus la réaction / diffusion et augmente le taux de croissance durant l'élaboration des différents matériaux , de plus la solution à l'intérieur de l'autoclave possède des propriétés thermique élevé , l'ors de l'exposition à l'énergie des micro-ondes , donc à cause de la rapidité d'échauffement et refroidissement , l'opération d'évaporation –condensation par micro-ondes peut économiser beaucoup d'énergie et de temps , et par conséquent réduire le prix du produit final obtenu . Selon des conditions d'élaboration appropriée le temps de croissance du SnO₂ monocristal est de structure nanométriques ou micrométrique ne dépasse pas les quelques minutes [68].

II.3.Cycles de préparation d'un échantillon

Dans cette partie nous présentons la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés au chapitre III.

II.3.1.Produit chimiques

Les produits chimiques qui ont été utilisés sont :

- **SnCl₄.5H₂O** : tétrachlorure d'étain 5 hydraté.
- **NaOH** : hydroxyde de sodium.
- Le solvant utilisé est l'eau désionisée et l'éthanol absolu pour le nettoyage des échantillons.
- L'eau désionisée et l'éthanol absolu pour le nettoyage des échantillons.
- Le dopant **FeCl₃**.

II.3.2.Préparation de la solution

Pour préparer des oxydes métalliques à grains nanométriques du SnO₂, nous avons choisi la méthode hydrothermale assistée par micro-onde.

Nous avons choisi une solution aqueuse de volume bien défini (36 ml d'eau désionisée) contenant un précurseur d'une concentration fixe (0.1 M NaOH +25 mmol SnCl₄ .5 H₂O), dans un verre avec agitation magnétique à l'ambiante pendant 1h et 30min, après nous avons transféré cette solution dans une autoclave en téflon à l'intérieur d'un four à micro-onde à l'utilisation

domestique de fréquence (0-0.9Kw, 2.45GHz) pour le traitement hydro thermique pendant 40 seconde ,après le traitement nous avons transféré la solution dans un verre pour le refroidissement et la précipitation, après ces opérations nous avons nettoyer les échantillons avec l'eau désionisée et l'éthanol absolue et le but de cette opération pour enlever les ions résiduels dans notre produit . Le séchage à 65°C pendant 16h pour obtenir des xérogel de SnO₂. Enfin nous avons traité les échantillons pour différentes valeurs de température de recuit varie entre 400 - 600°C pendant 30 min.

On a résumé les étapes de la préparation dans l'organigramme si dessous (Fig. II.5).

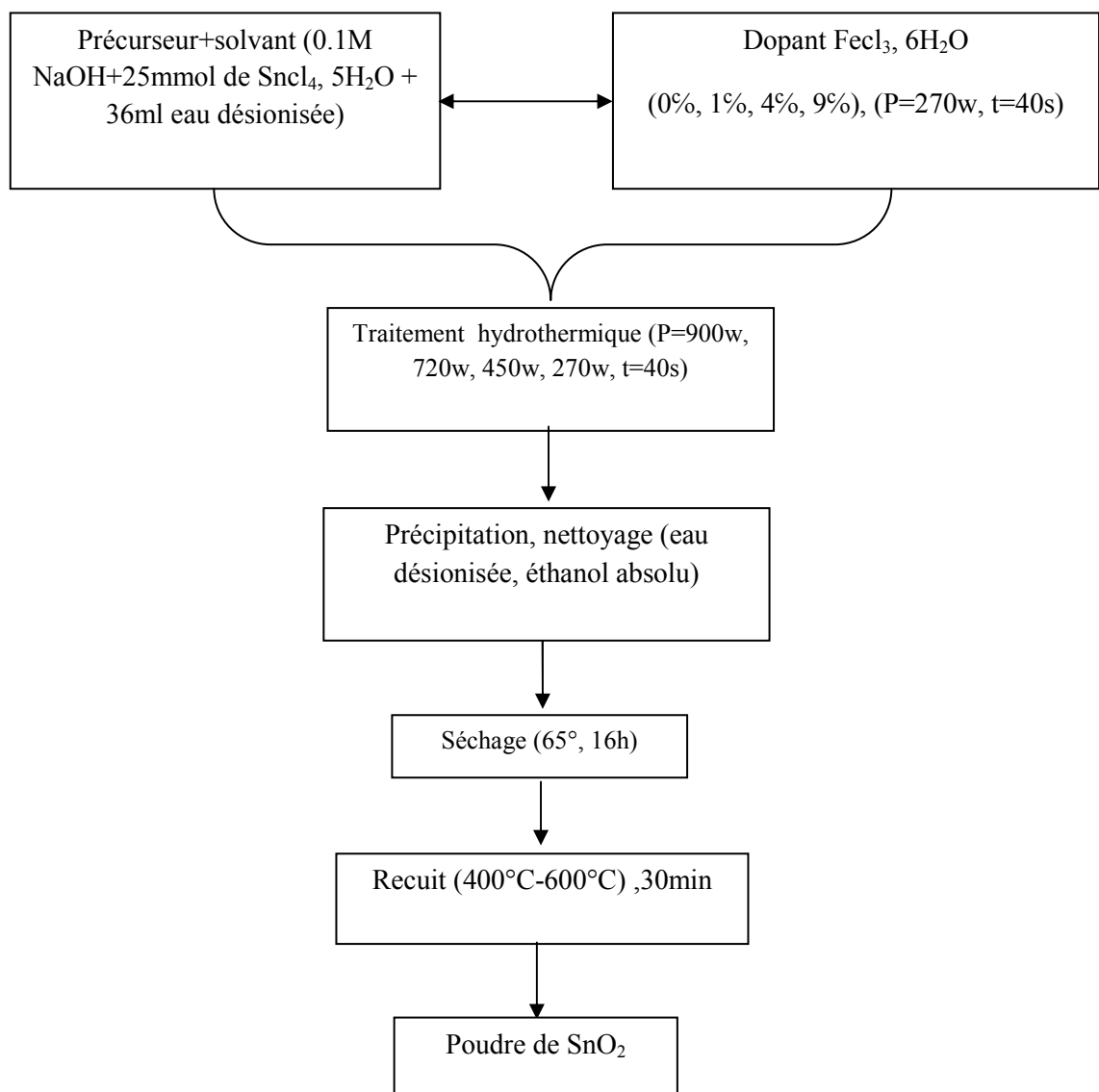


Figure II.5 : Représentation schématique des étapes d'élaboration de SnO₂

II.3.3. Montage et condition hydrothermique

Il s'agit d'une autoclave en téflon fixé en deux cotés haut et bas par deux pièces métallique plates en acier inoxydable ,la puissance des micro-ondes est assuré par un four micro-onde ,enfin notre solution est chauffée grâce aux ondes électromagnétiques délivrées par le magnétron d'un four micro onde de fréquence (0-0.9Kw, 2.45GHz).

Dans notre travail les paramètres hydro thermiques sont les suivant :

L'autoclave présente les caractéristiques suivantes : matériau inerte, non toxique, et stable thermiquement (jusqu'à plus de 300°C) est sa capacité 40 ml et cette autoclave en téflon fixée on deux cotés haut et bas par deux pièces métalliques plates en acier inoxydable, le prélèvement de la puissance est assuré par le four.

Un taux de remplissage de l'ordre de 80 %.

Nous avons choisi un temps de réaction correspond a 40 seconde, et une gamme de puissance des micro-ondes variée (270, 450, 720,900 W).

Nous avons préparé quelques échantillons dopés par le fer pour différente concentrations (0, 1, 4,9 %).

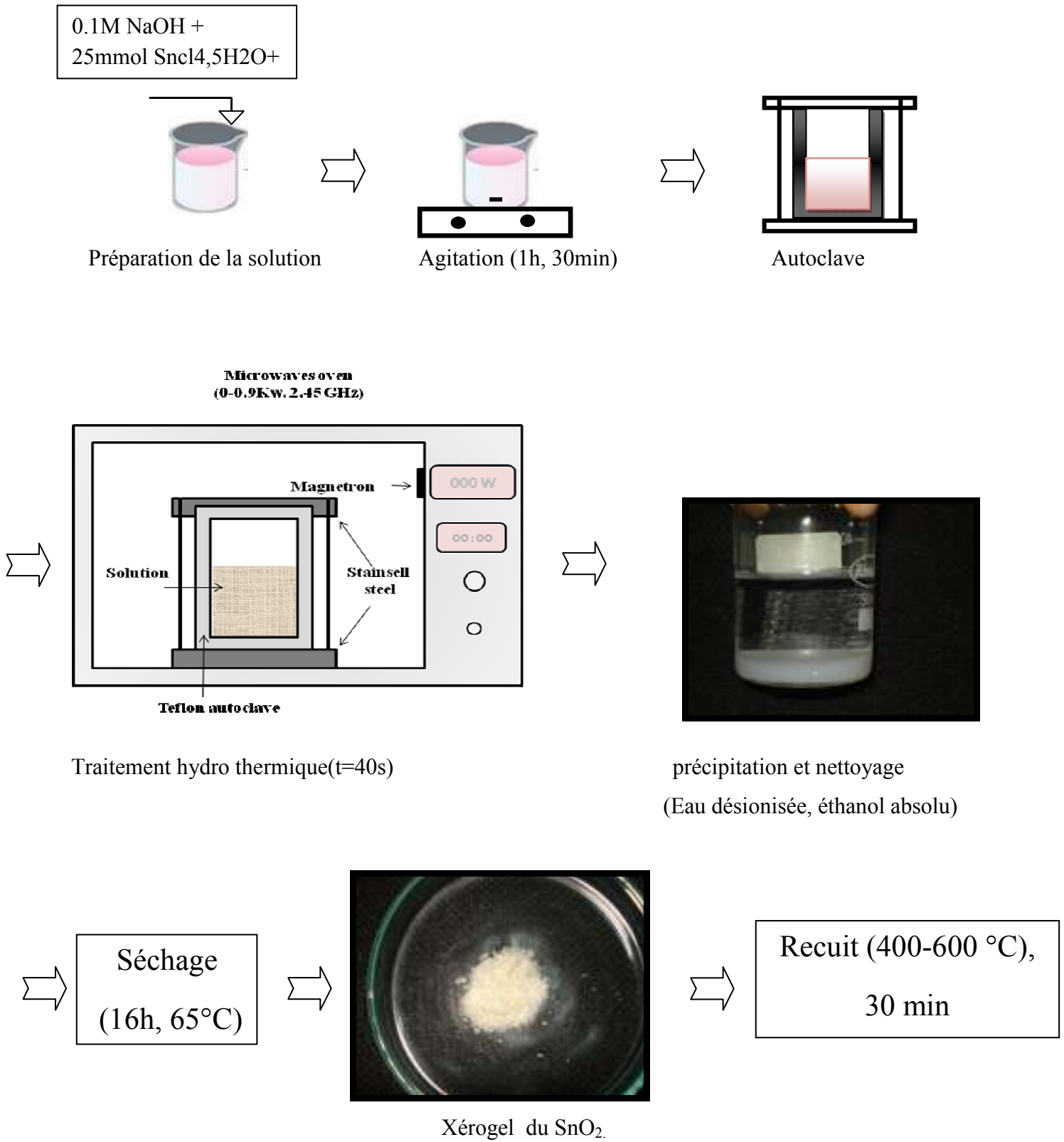


Figure II.6 : Illustration des étapes d'élaboration d'une poudre de SnO₂

B-Techniques de caractérisation

Nous présenterons dans ce partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisés, pour caractériser les poudres que nous avons élaborées.

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des poudres déposée, la taille des cristallites internes exercées sur les poudres.

II.1.1. Principe d'analyse

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (fig. II.7).

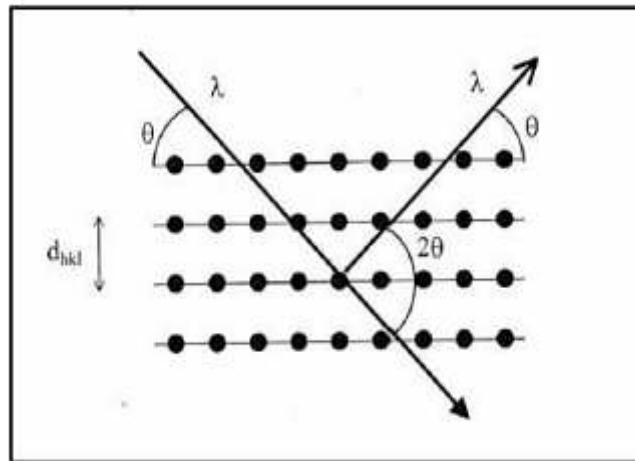


Figure II.7 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

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

Où d_{hkl} est la distance interréculaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, λ la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [69].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque BRUKER - AXS type D8. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 \AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (fig. II.8).



Figure II.8 : Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8

II.1.2.Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [70,71].

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (II.2)$$

Où :

D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (fig. II.9).

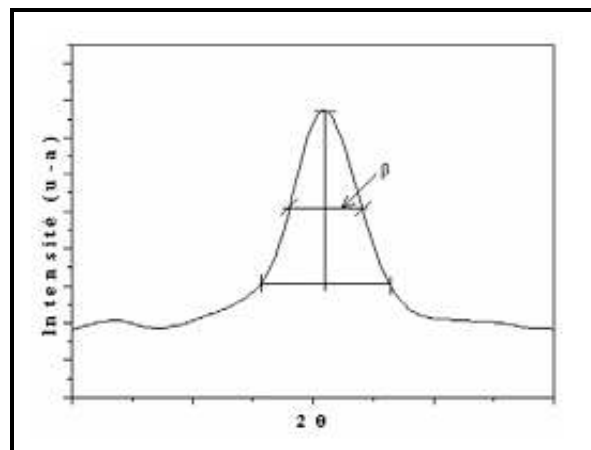


Figure II.9 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

II.1.3. Evaluation des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [72]. la contrainte est défini car la déformation d'un objet divisé par la longueur idéale, $\Delta d/d$ dans les cristaux nous pouvons observer deux types de contrainte.

- Contrainte uniforme.
- Contrainte non-uniforme.

La contrainte uniforme cause la cellule d'unité à augmenter/contrat dans une manière. Ceci mène simplement à un changement des paramètres de cellules d'unité et du décalage des pics il n'y a aucun élargissement lié à ce type de contrainte.

La contrainte non uniforme mène aux décalages systématiques des atomes à partir de leurs positions idéales et a l'élargissement des pics. Ce type de contrainte résulte des sources suivantes :

- Défauts de point (lacunes, emplacement désordre).
- Déformation emplastique (matériaux travaillés à froids, couche mince).
- Cristallinités faible.
- Elargissement de contrainte.

Stokes et Wilson (1944) sont les premiers qui observé cette contrainte ou cristaux imparfaits contenant la ligne d'élargissement d'une sorte différent, que l'élargissement cela résulte de la petite taille de cristallite [73].

$$\varepsilon = \beta / \{4 \tan \theta\} \quad (II.3)$$

ε : contrainte.

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian

II.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants... Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure.10(a), (b)).

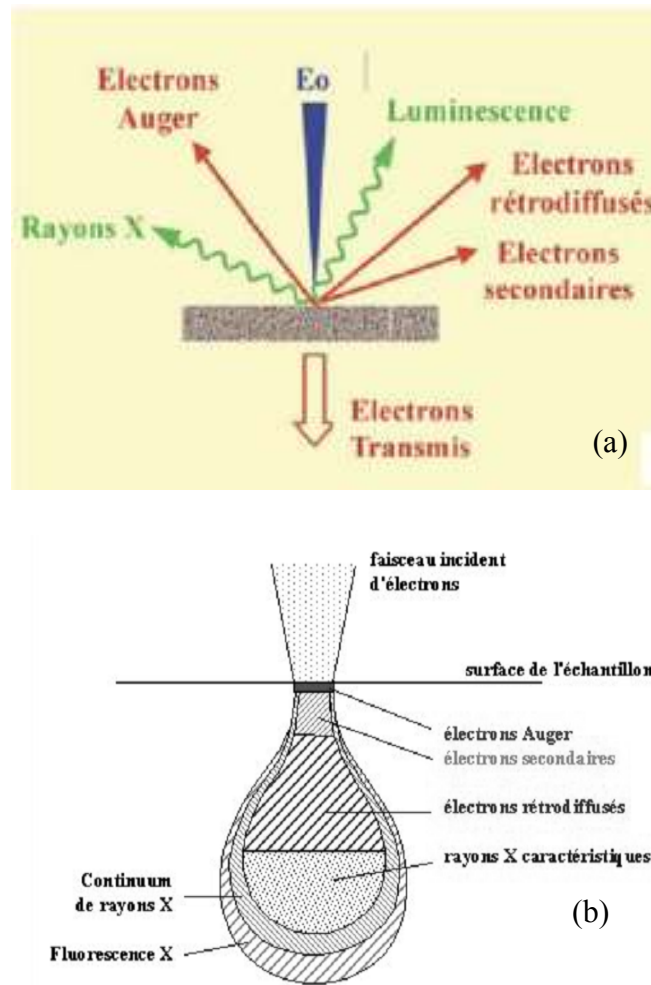


Figure.10: (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour une observation globale des échantillons, particulièrement la morphologie du support oxyde. Le métal étant en faible quantité et dispersé.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm)

du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles. Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation. Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM "Figure.10.c".



Figure II.10 : Microscope Electronique à balayage.

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

II.3. La spectroscopie Infrarouge (IR)

II.3.1.Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR)

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Thermo Nicolet (Fig. II.11) disponible au LMDM. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} .

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.



Figure II.11: Spectromètre Infrarouge.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

II.3.2.Mode d'opérateur

Pour caractériser par la spectroscopie infrarouge on a préparé une pastille contenant le matériau mélangé dans du bromure de potassium, de quelque diamètre ; et on a opéré selon les étapes suivantes :

1. peser 95% KBr.
2. Peser le matériau sous forme de poudre, de telle sorte que sa proportion en poids soit 5% par rapport à celle de KBr.
3. Broyer le mélange.
4. Dispersés le mélange broyé dans le moule allaite à l'aide d'une spatule.
5. Presser le mélange sous 10 tonnes.
6. Placer la pastille dans le porte échantillon.

En fin nous obtiendrons des spectres avec des pics d'absorption à identifiés.

II .4. Analyse par la photoluminescence (PL)

La photoluminescence est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. nous devons donc limité notre étude sur un aspect de cette technique.

Pour les propriétés optiques ; nous avons caractérisé nos échantillons à l'aide de la spectroscopie de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide de la spectroscopie de luminescence Perkin Elmer LS 55, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs, les poudres et les isolants.

La photoluminescence peut servir à :

- Etudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.
- La détermination de l'énergie de gap de l'échantillon.
- Localiser les défauts dans le cristal.
- Nous renseigner d'une manière générale sur la qualité du produit final.
- Mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement de semi-conducteur ayant des gaps d'énergie différents.

II .4.1. Définition et principe

La photoluminescence (PL) est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteur, des poudre ou isolants. Le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Après un certain temps, l'électron se recombine et retrouve dans la bande de valence avec émission d'un phonon, d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible , ultraviolet ou infrarouge , qui n'est pas d'origine purement thermique .elle peut être provoquée de différentes façons , notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence) , des

rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α , β (radio luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électrique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

II .4.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55 (fig. II.12.1)



Figure II.12.1 : Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes : l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.12.2. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde

d'excitation de l'échantillon qui est dans notre cas 310 nm. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi transparente (Beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits l'intensité du faisceau, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal.

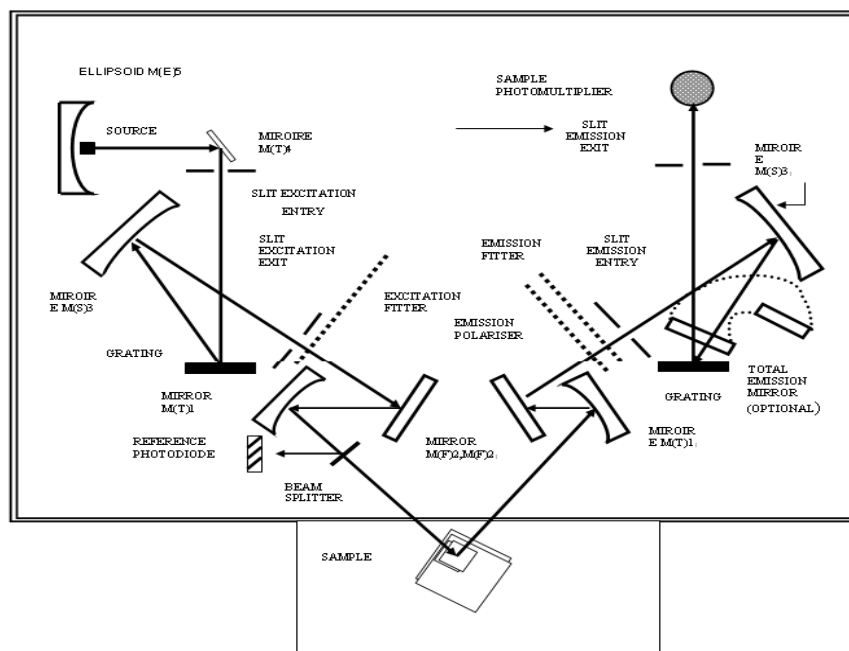


Figure II.12.2 : Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab (fig. II.12.3).

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont à ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

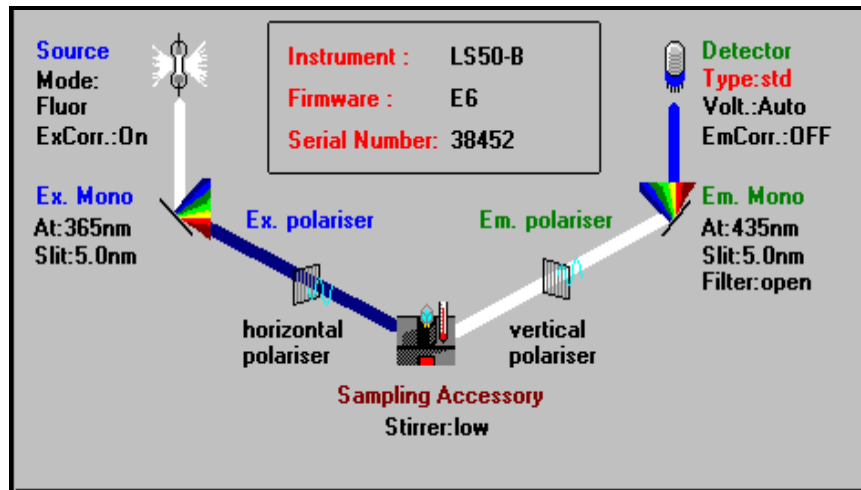


Figure II.12.3 : Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres accessible par le logiciel FL Winlab.

II.4.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission.

Le rendement quantique de la luminescence est le rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés. Comme le cristal retourne à l'état fondamental en restituant l'énergie d'excitation sous forme lumineuse ou thermique, il y a compétition entre les transitions radiatives et non radiatives. Soit P_r et P_{nr} le nombre des transitions radiatives et non radiatives par unité de temps. Le rendement quantique est défini par :

$$\eta = \frac{P_r}{(P_r + P_{nr})} \quad (\text{II.4})$$

L'intensité de la luminescence est proportionnelle à η qui dépend de la température. On admet que P_r est sensiblement indépendant de la température, alors que P_{nr} croît avec la température.

Ceci nous amène à définir le spectre d'excitation qui joue un rôle incontournable dans l'étude du phénomène de luminescence. Le spectre d'excitation est la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde d'émission étant

fixée. Par conséquent, le spectre d'excitation donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, c'est-à-dire qu'il nous indique ou est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question.

Il est important de signaler la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiatives. Par conséquent la comparaison de ces deux spectres pour le même échantillon peut fournir des informations importantes sur les processus de désexcitation non radiative.

On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures : la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5 ,5 ,10nm) et la tension du photomultiplicateur etc.

Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectre de luminescence d'échantillons de formes diverses(poudres , monocristallin, couche mince).les spectres ont été corrigés pour la dépendance en longueur d'onde de l'efficacité de détection par une courbe de correction délivrée par le constructeur de l'appareil.les spectres d'émission sont tracés en tant qu'énergie émise relative par intervalle constant d'énergie comme recommandé pour les larges bandes d'émission [74].

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des poudres d'oxyde d'étain obtenues par la technique hydrothermale assisté par les micro-ondes. De multiples paramètres tels que la puissance des micro-ondes (P), la température de recuit (T_R) et la concentration du dopage sont à envisager pour optimiser les propriétés de ce matériau. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques et optique ont été étudié.

Les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques telle que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectroscopie Infrarouge(IR), et par la photoluminescence(PL) pour étudier les différentes propriétés physiques. Les différentes méthodes de caractérisation employées sont déjà décrites dans le chapitre II.

III.1. Les caractéristiques structurales et morphologiques

III.1.1. L'analyse par les rayons X (DRX)

III.1.1.a. l'effet de la puissance des micro-ondes

La figure suivante Figure III.1.présente les spectres DRX des échantillons en fonction des différentes puissances des rayonnements micro-ondes.

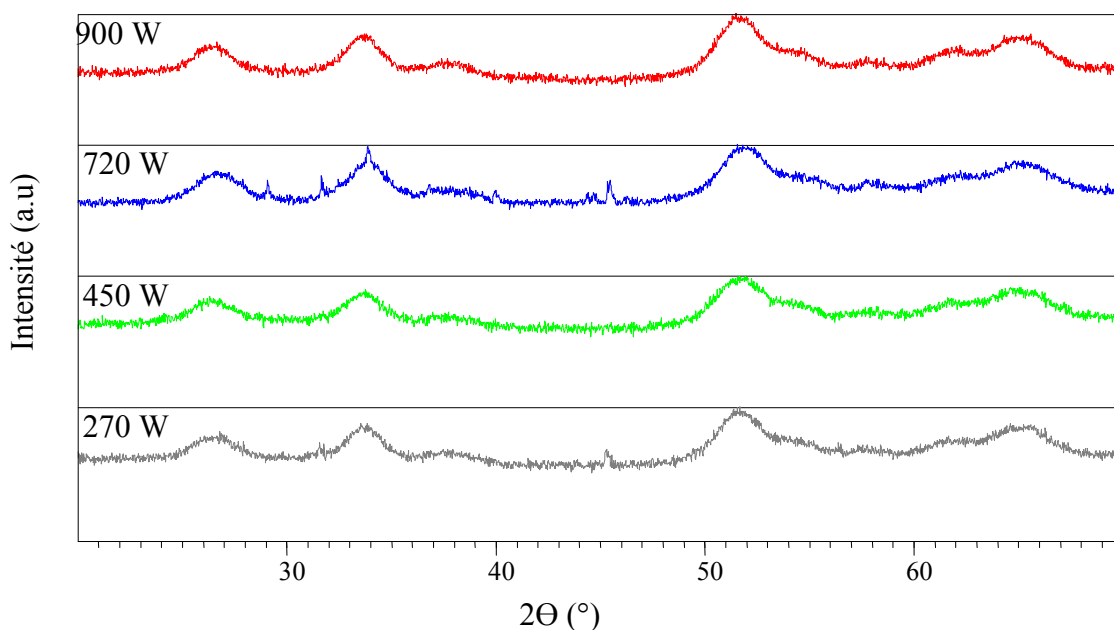


Figure III.1 : Diagramme de diffractions des rayons X des poudres de SnO₂ pour différentes puissances (P=270, 450, 720,900 W, T_R =400 C°, temps de réaction=40s).

À partir du tableau .III.1 nous pouvons conclure que :

Pour tous les échantillons on observe des pics correspondants aux cristaux du dioxyde d'étain, mais les intensités des pics ne représentent pas une claire amélioration, ce qui implique que la puissance des micro-ondes n'a pas de fortes conséquences sur la cristallinité des échantillons et par conséquent n'a pas d'effet clair sur la taille de grains (fig. III.2). Le pic le plus intense correspond au plan (211), la structure cristalline de cette phase est tétragonale rutilé (cassitérite) ayant les paramètres de maille $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$ selon (JC PDS 41 - 1445).

2 θ (°)	hkl	Taille de grains (nm) à (P=270 W)	Taille de grains (nm) à (P=450 W)	Taille de grains (nm) à (P=720 W)	Taille de grains (nm) à (P=900 W)
26,57	110	4,36	4,35	6,78	5,54
29,08	113			20,44	
31,83	021	157,87		41,15	
33,88	101	6,20	4,77	62,07	6,89
37,77	200	5,23	5,23	3,92	5,23
45,47	210	21,45		42,92	
51,42	211	5,99	4,71	10,98	7,32
57,82	002			11,31	8,47
61,87	112				6,92
62,20	221			49,84	
64,72	112		3,60		3,60
65.63	301	3,62		3,61	

Tableau III.1 : Effet de la puissance sur la taille de grains des particules

(En nm)(Température de recuit 400°C).

On a tracé la variation de la taille des grains en fonction de la puissance des micro-ondes à partir des pics les plus intenses (les valeurs en gras tableaux III.1).

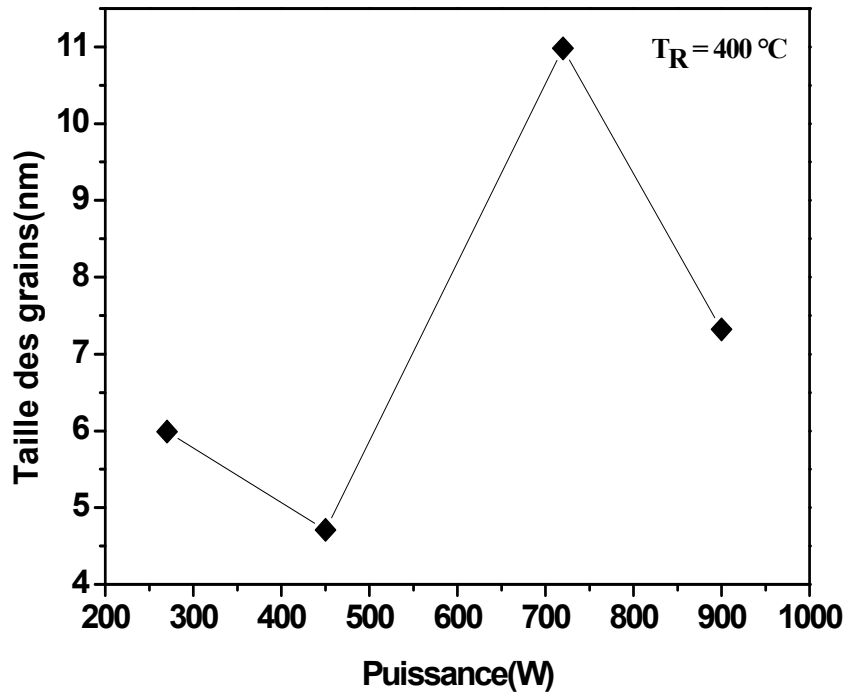


Figure III.2 : Variation de la taille de grains en fonction de puissance

2θ (°)	hkl	Contraintes à (270W)	Contraintes à (450W)	Contraintes à (720W)	Contraintes à (900W)
26,57	110	1,98	2,08	1,28	1,56
29,08	113			0,39	
31,83	021	0,05		0,18	
33,88	101	1,10	1,43	0,12	0,84
37,77	200	1,17	1,17	1,56	1,18
45,47	210	0,24		0,12	
51,42	211	0,76	0,97	0,42	0,63
57,82	002			0,36	0,48
61,87	112				0,56
62,20	221			0,08	
64,72	112		1,03		1,03
65.63	301	1,01		1,02	

Tableau III.2 : Effet de la puissance sur les contraintes des particules ($T_R=400^\circ\text{C}$)

III.1.1.b. l'effet de la température de recuit

La figure suivante Figure III.3, présente les spectres DRX des échantillons en fonction de la température de recuit.

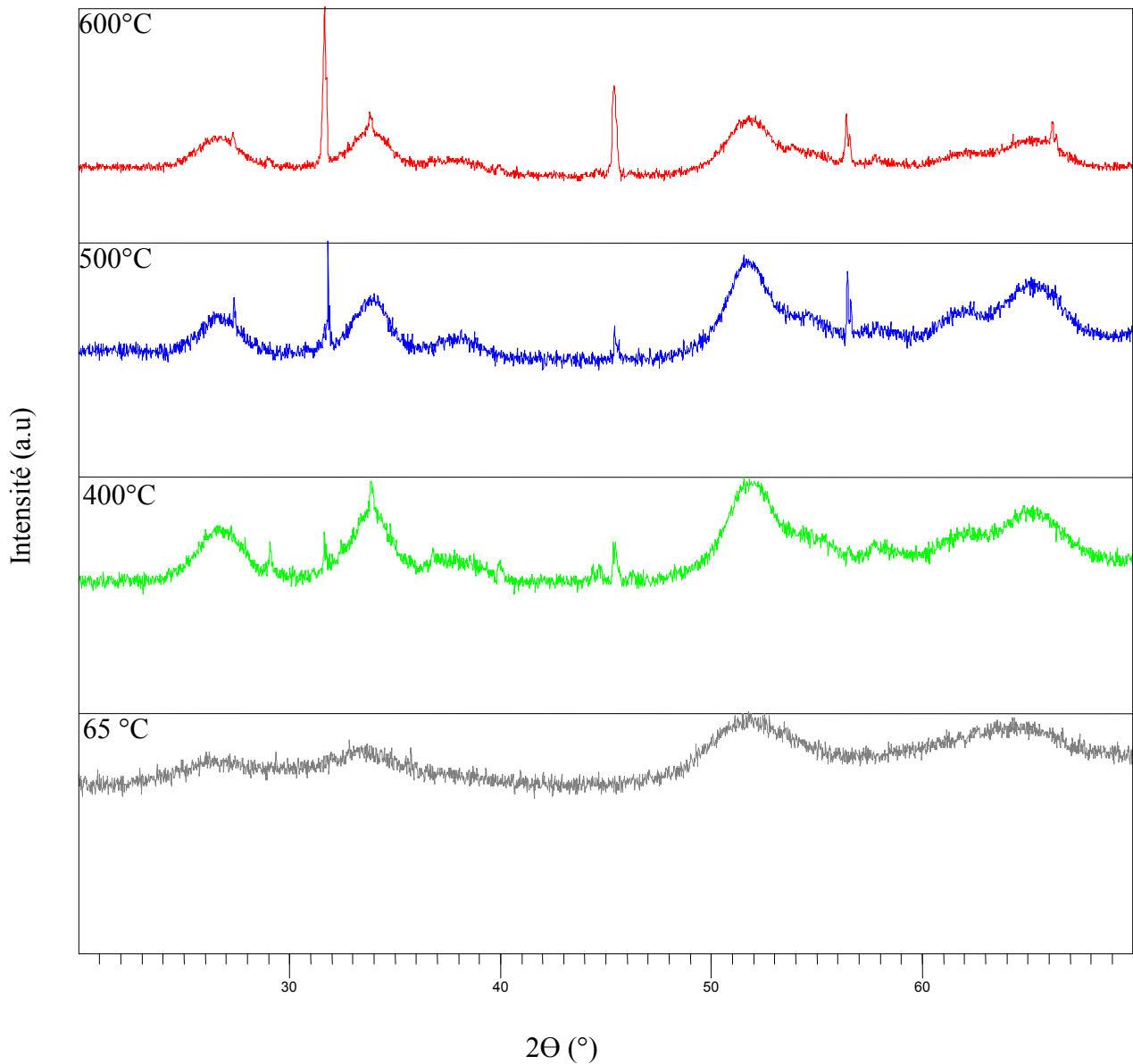


Figure III.3 : Diagramme de diffractions des rayons X des poudres de SnO_2 pour différentes température de recuit ($P=720\text{ W}$, temps de réaction=40 seconde).

À partir des spectres de la figure .III.3 nous pouvons tirer les remarques suivantes :

Pour l'échantillon séché non traité on observe des pics correspondants aux cristaux du dioxyde d'étain, mais l'intensité des pics est plus faible ce qui implique que le matériau n'est pas bien cristallisé, pour l'échantillon recuite à 400°C les pics plus intense que l'échantillon séché et le pic (211) est le plus intense dans les deux échantillons, la structure cristalline de cette phase est tétragonale rutile (cassitérite) ayant les paramètres de maille $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$ selon (JC PDS 41 - 1445), par contre pour les deux température de recuit 500 et 600°C on observe une amélioration de la cristallinité du matériau et de nouveaux pics apparais . Le pic le plus intense correspond au plan (021), la structure cristalline de cette phase est orthorhombique ayant les paramètres de maille $a=4,737 \text{ \AA}$ $b=5,708 \text{ \AA}$ et $c=15,865 \text{ \AA}$ selon (JC PDS 78 – 1063).

Dans le tableau III.3 on résume les valeurs des tailles de grains des échantillons ; calculés à partir de la formule de Scherrer. A partir de la figure III.4 nous observons bien l'effet pertinent de la température sur la taille de grain, en effet elle augment de 3.3 nm pour l'échantillon séché non recuite jusqu'à 10,98 nm pour l'échantillon recuite à 400 °C et 82,29 et 98,78 nm pour les échantillons traités à 500 et 600 °C respectivement.

2θ (°)	hkl	Taille de grains à ($T_R=65^\circ\text{C}$)	Taille de grains à ($T_R=400^\circ\text{C}$)	Taille de grains à ($T_R=500^\circ\text{C}$)	Taille de grains à ($T_R=600^\circ\text{C}$)
26,52	110	5,08	6,77	38,00	13,70
29,08	113		20,44		
31,68	021		41,15	82,29	98,78
33,88	101	3,87	62,07	8,87	62,07
37,77	200		3,92	5,23	
45,47	210		42,92	42,92	102,00
51,91	211	3,30	10,98	5,99	13,18
56,54	028			89,82	106,00
57,91	002		11,31		
61,91	112			5,77	
62,10	221		49,84		
64,32	112	24,93			
65,12	301		3,61	7,22	
66,18	042				92,97

Tableau III.3 : Effet de la température de recuit sur la taille de grains des particules (En nm). (Remarque: les valeurs en gras calculés à partir des pics les plus intenses)

La figure III.4 représente la variation de la taille de grain en fonction de la température de recuit on remarque quand la température de recuit augmente la taille de grains augmente.

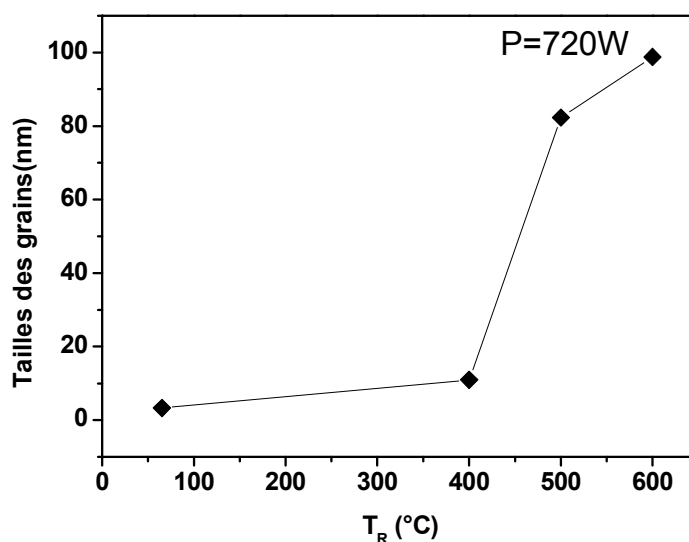


Figure III.4 : Variation de la taille de grains en fonction de la température de recuit ($P=720\text{ W}$)

Dans le tableau III.4 on résume les valeurs des contraintes dans les échantillons calculées à partir de la formule de Stokes et Wilson [73]. On remarque à partir de la figure III.5, que les valeurs des contraintes diminuent en fonction de la température de recuit, et ceci en très bon accord avec la littérature [75].

2θ (°)	hkl	Contraintes à ($T_R=65^\circ\text{C}$)	Contraintes à ($T_R=400^\circ\text{C}$)	Contraintes à ($T_R=500^\circ\text{C}$)	Contraintes à ($T_R=600^\circ\text{C}$)
26,52	110	1,71	1,28	0,23	0,63
29,08	113		0,39		
31,68	021		0,18	0,09	0,07
33,88	101	1,78	0,12	0,76	0,11
37,77	200		1,56	1,17	
45,47	210		0,12	0,12	0,05
51,91	211	1,34	0,42	0,76	0,35
56,54	028			0,05	0,04
57,91	002		0,36		
61,91	112			0,67	
62,10	221		0,08		
64,32	112	0,15			
65,12	301		1,02	0,51	
66,18	042				0,04

Tableau III.4 : Effet de la température de recuit sur les contraintes des particules ($P = 720\text{ W}$).

La figure III.5 représente la variation des contraintes en fonction de la température de recuit on observe que la température de recuit augmente les contraintes diminuent.

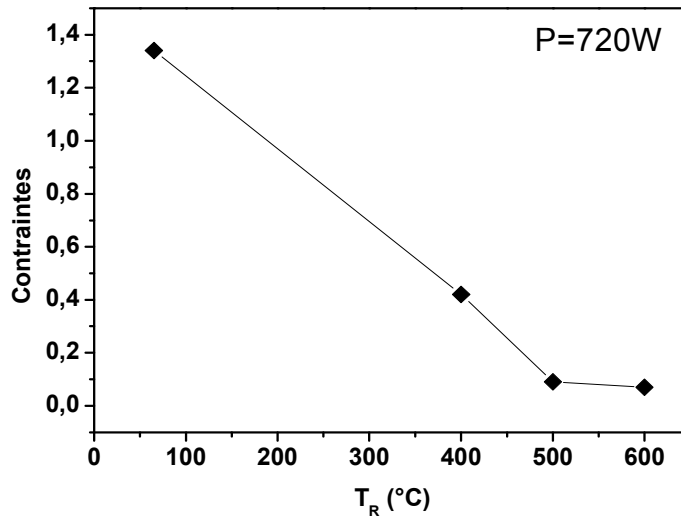


Figure III.5 : Variation de la contrainte en fonction de la température de recuit ($P=720$ W)

III.1.1.c. l'effet du dopage

La figure III.6, montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons dopés par différentes concentrations du fer.

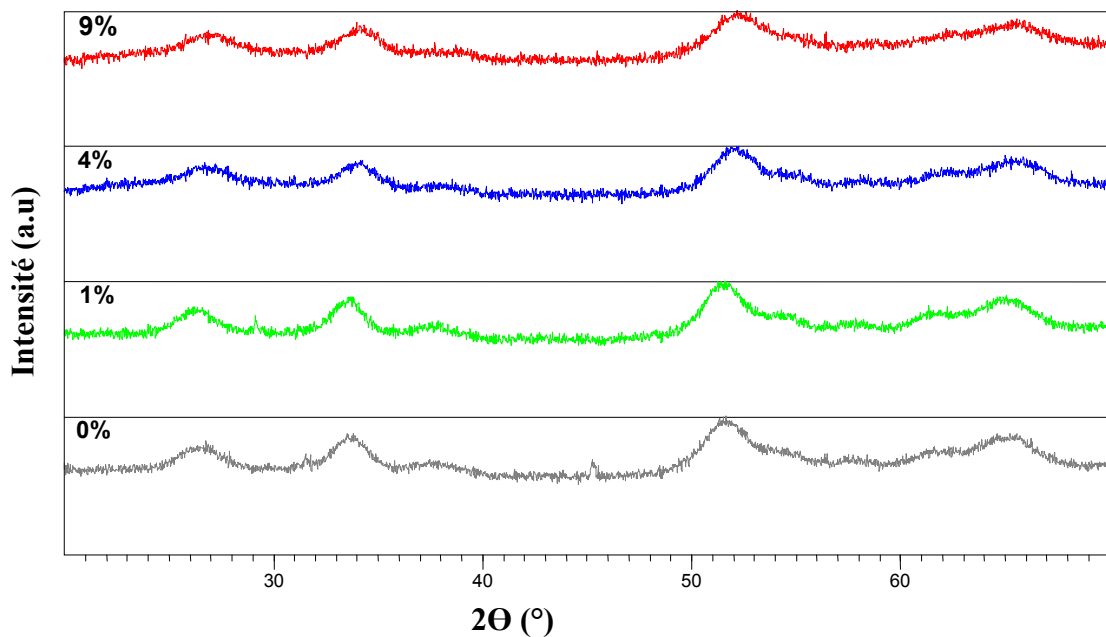


Figure III.6 : Diagramme de diffractions des rayons X des poudres de SnO_2 pour différentes concentrations de dopage ($D=0,1, 4,9$ %, $P=270$ W, $T_R=400^\circ\text{C}$, $t=40$ S).

D'après la figure III.6, il est évident que l'échantillon non dopé est cristallisé et le pic le plus intense qui correspond au plans (211), et on observe aussi les échantillons dopé sont cristallisés et il y a des nouveaux pics mais les intensités sont plus faible et correspondant au dioxyde d'étain.

Dans tous les échantillons le pic (211) est le plus intense sauf l'échantillon qui dopé à 4 % de fer, la structure cristalline de cette phase est tétragonale cassitérite (rutile) ayant les paramètres de maille : $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$, le pic le plus intense correspond au plans (211) selon (JC PDS 41 - 1445).

Et dans l'échantillon qui dopé à 4 % de fer nous remarquons que le pic le plus intense correspond au plan (118) de phase orthorhombique métastable ayant les paramètres de maille $a=4,737 \text{ \AA}$ $b=5,708 \text{ \AA}$ et $c=15,865 \text{ \AA}$ selon (JC PDS 78 – 1063).

En remarque quand la concentration du dopage augmente l'intensité des pics diminue.

2θ (°C)	hkl	Taille de grains (nm) à (0% Fe)	Taille de grains (nm) à (1% Fe)	Taille de grains (nm) à (4% Fe)	Taille de grains (nm) à (9% Fe)
26,48	110	4,36	8,72	4,36	27,26
29,17	113		40,91		
31,55	021	157,87			
33,74	101	6,20	6,89	7,76	15,53
37,68	200	5,23	6,27	93,29	
38,07	111				5,25
45,24	210	21,45			
51,18	211	5,99	6,58		4,72
52,02	118			7,34	
54,67	118		46,46	48,88	
57,73	220		100,83	87,10	
61,73	002		8,64	6,91	
65,44	301	3,62	4,13	3,21	5,79

Tableau III.5 : Effet de dopage de la taille des grains des particules ($T_R=400$, $P=270 \text{ W}$). (En nm).

À partir du tableau III.5 nous pouvons déduire le tableau suivant (III.6) qui représente les grandes valeurs de la taille de grain.

Echantillons	ED0	ED1	ED2	ED3
Fe (%)	0	1	4	9
hkl	021	002	200	110
$2\theta(^{\circ})$	31,55	57,73	37,68	26,48
Φ (nm)	157.83	100.83	93.29	27.26

Tableau III.6 : Effet de dopage de la taille des grains des particules (en nm).

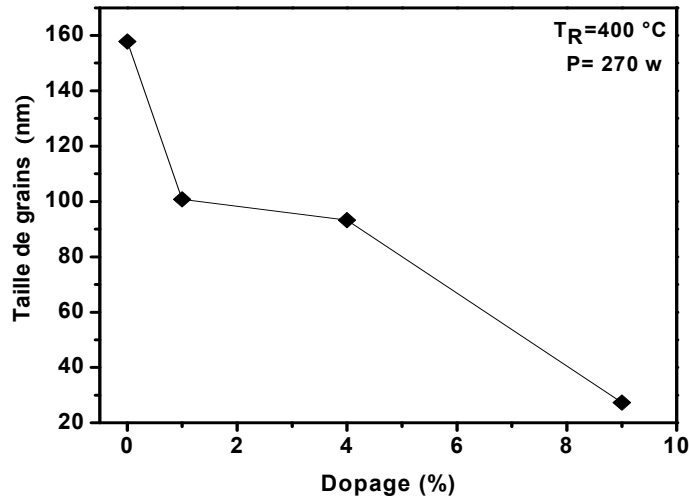


Figure III.7 : Variation de la taille de grain en fonction du dopage

On observe à partir de la figure III.7, la diminution de la taille de grains des particules en fonction du dopage, et ceci en très bon accord avec la littérature [76].

Dans le tableau III.7 résumé les valeurs des contraintes des échantillons les valeurs en gras calculés à partir des pics les plus intenses on remarquant la diminution des contrainte en fonction du dopage quand en augmente la concentration du dopage les valeurs des contraintes diminuent ce qui implique que les atomes du dopant peut être occupent des sites substitutionnels.

2θ (°C)	hkl	Contraintes à (0% Fe)	Contraintes à (1% Fe)	Contraintes à (4% Fe)	Contraintes à (9% Fe)
26,48	110	1,98	0,99	1,99	0,31
29,17	113		0,19		
31,55	021	0,05			
33,74	101	1,14	0,99	0,43	0,43
37,68	200	1,17	0,98	0,06	
38,07	111				1,14
45,24	210	0,24			
51,18	211	0,76	0,70		0,15
52,02	118			0,62	
54,67	220		0,09	0,01	
57,73	002		0,04	0,05	
61,73	112		0,45	0,56	
65,44	301	1,01	0,89	1,14	0,63

Tableau III.7 : Effet du dopage sur les contraintes dans les particules ($T_R=400$, $P=270$ W).

La figure III.8, représente la variation de contrainte en fonction du dopage.

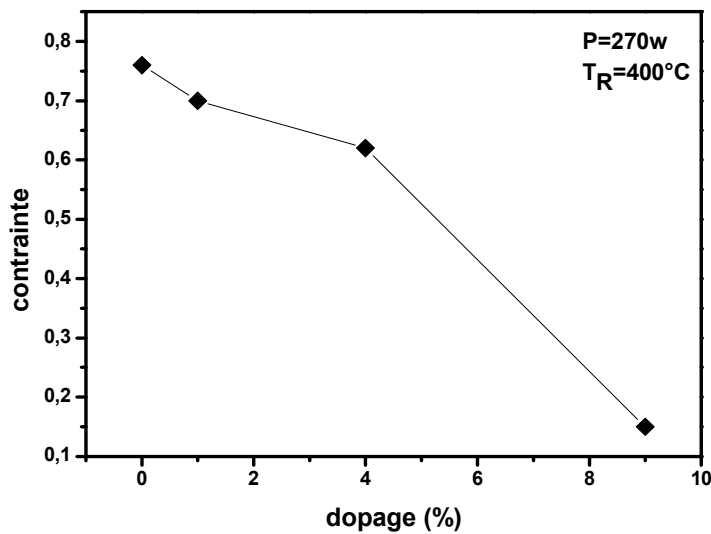


Figure III.8 : Variation des contraintes en fonction du dopage.

III.1.2. L'analyse par la microscopie électronique à balayage

Les images du MEB (Figs. III. 9), montrent la morphologie générale et les tailles de grains des poudres de SnO_2 préparées par la technique hydrothermale assistée par les micro-ondes.

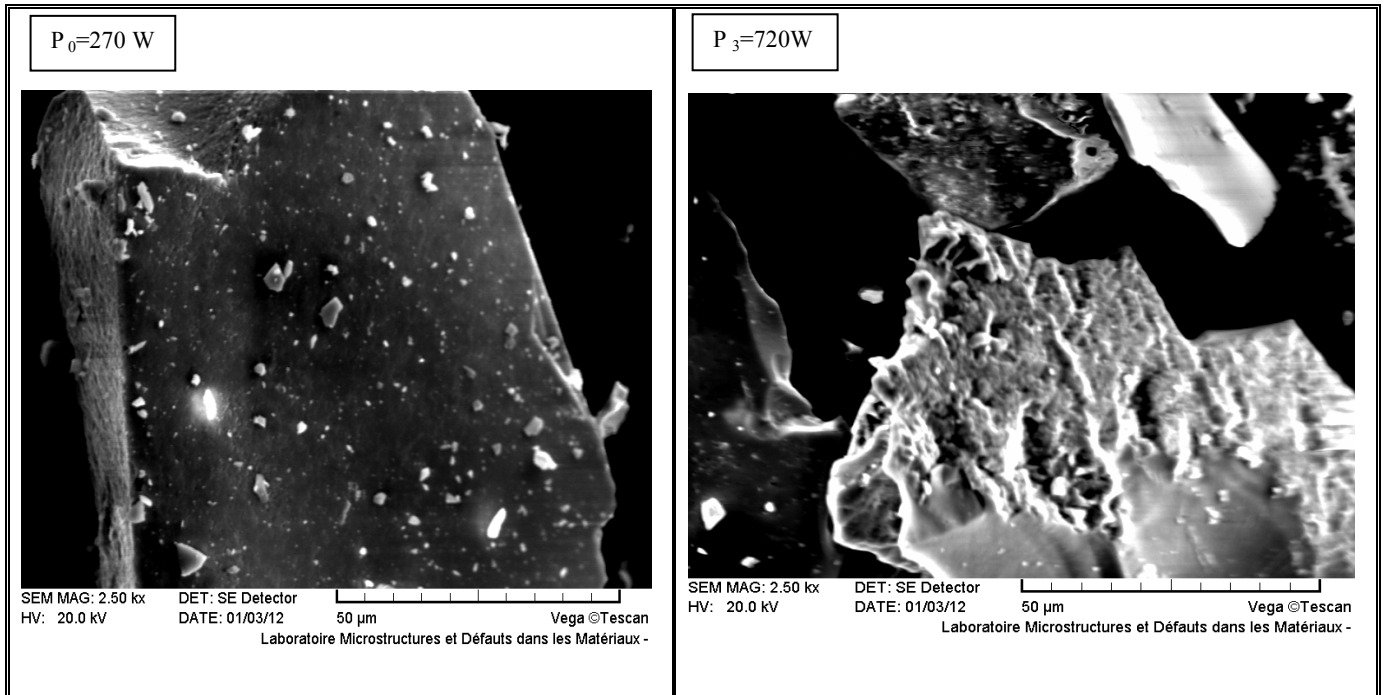


Figure III.9.a : Effet de la puissance sur la morphologie et la taille des grains.

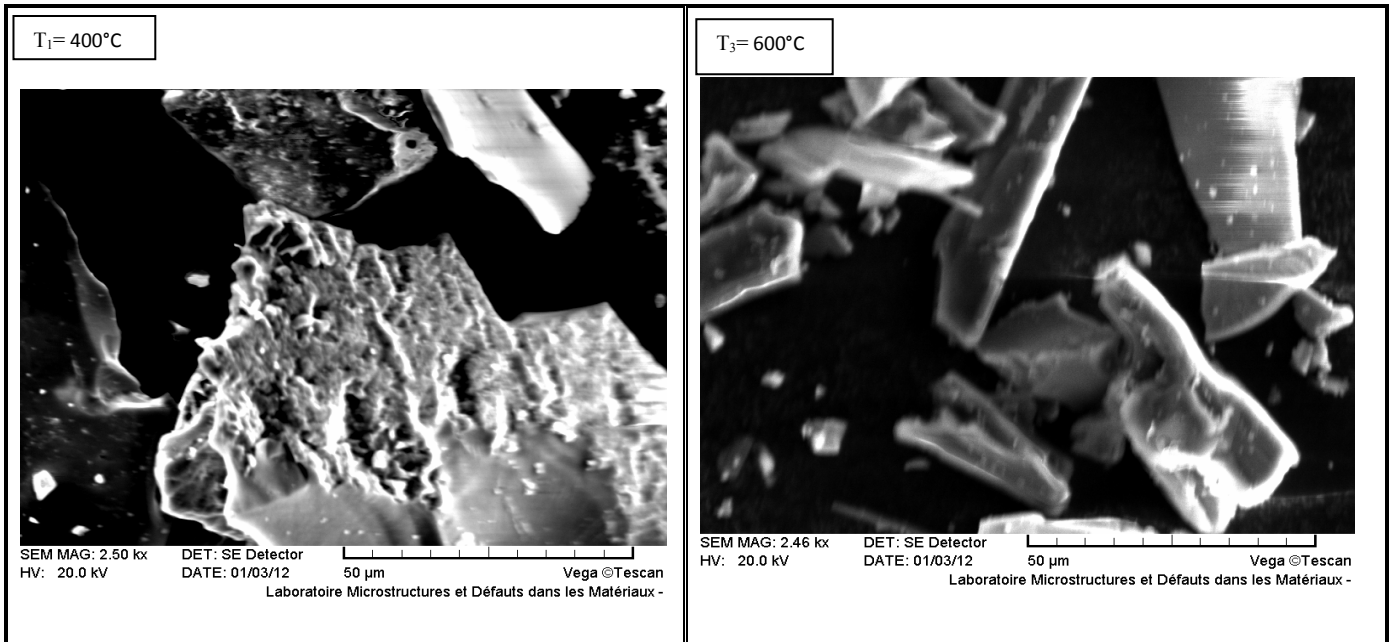


Figure III.9.b : Effet de la température de recuit sur la morphologie et la taille des grains.

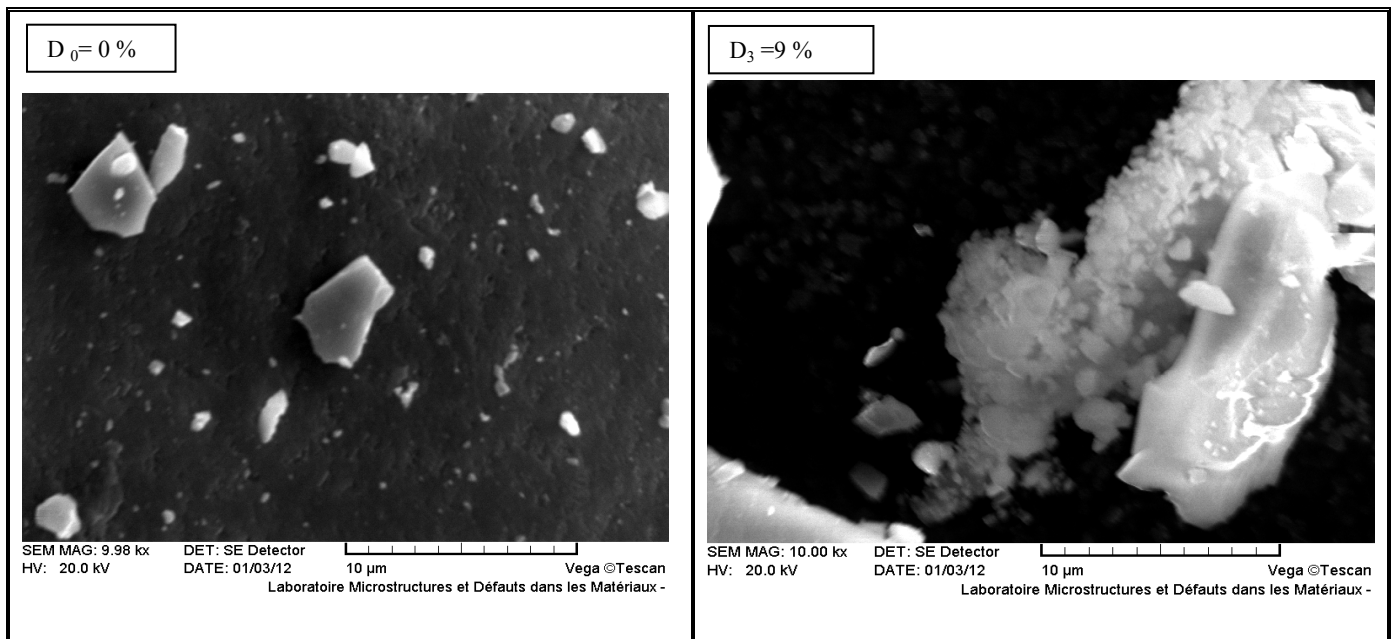


Figure III.9.c : Effet du dopage sur la morphologie et la taille des grains.

A partir de ces clichés du microscope électronique à balayage (MEB) nous pouvons conclure que : il y a agglomération des particules dans des morphologies irrégulières, et à cause de la qualité de cette analyse, nous n'arrivons pas à identifier l'effet de différents paramètres d'élaboration sur les propriétés morphologiques des poudres élaborées ; sauf les tailles des particules augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.

III.2. Analyse par la spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule.

Les figures ci-dessous (Figs. III. 10), représentent les spectres de la spectroscopie infrarouge (FT-IR) dans la gamme $4000 - 400 \text{ Cm}^{-1}$.

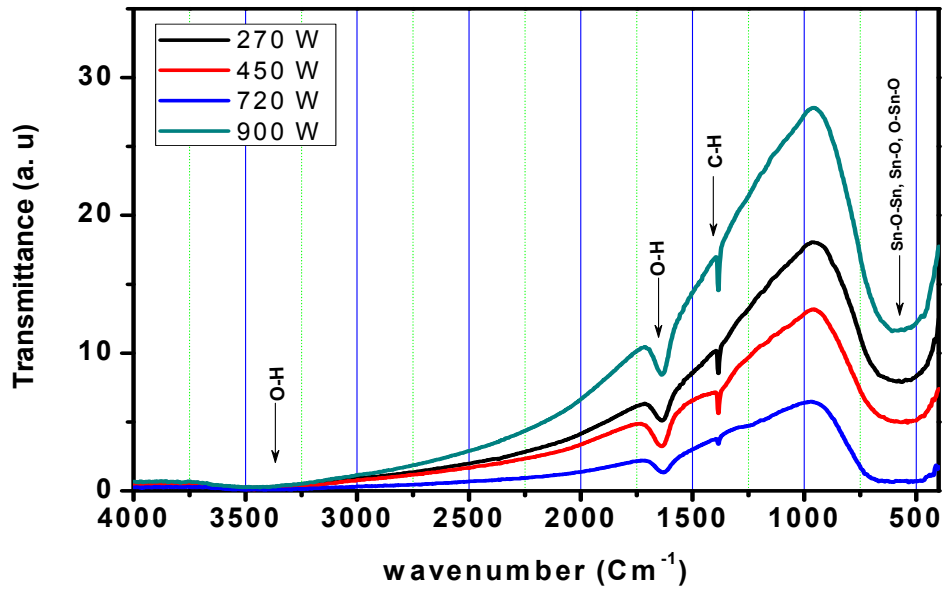


Figure III.10.a : Diagramme de l'infrarouge des poudres de SnO_2 pour différentes puissances ($T_R=400^\circ\text{C}$).

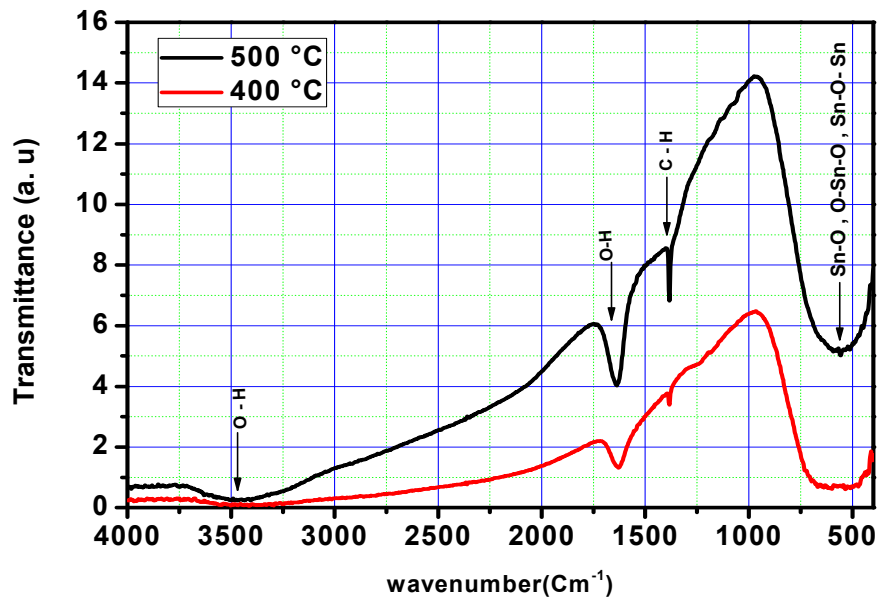


Figure III.10.b : Diagramme de l'infrarouge des poudres de SnO_2 pour deux températures différentes de recuit ($P=720\text{W}$).

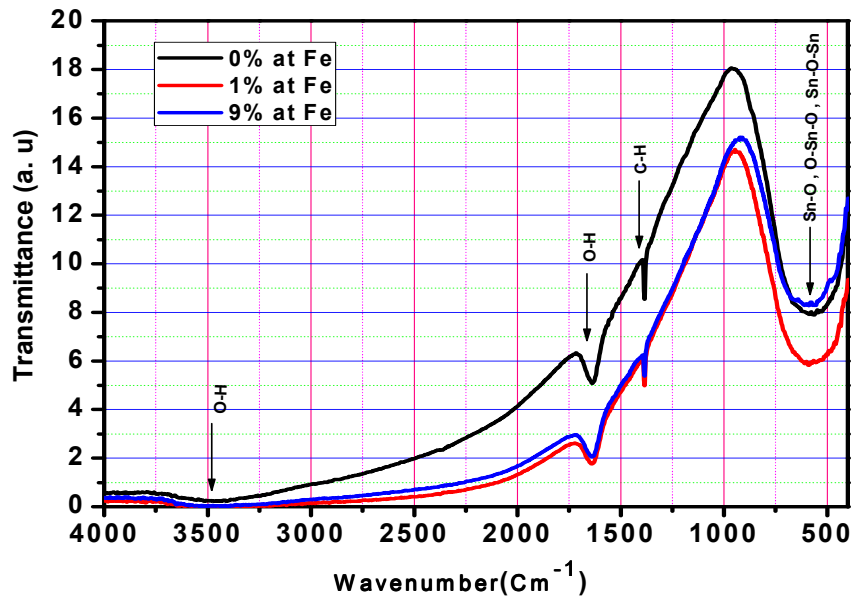


Figure III.10. c : Diagramme de l'infrarouge des poudres de SnO₂ pour différentes concentrations du dopage ($T_R=400^\circ\text{C}$, $P=270\text{W}$).

Tous les spectres sont tout à fait semblables et on remarque que les bandes d'absorption présentes les mêmes bandes. De façon générale quatre zones d'absorption IR peuvent être identifiées dans les spectres FT-IR de nos échantillons.

Une large bande d'absorption située entre 460 et 680 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations Sn-O et à la liaison pont O-Sn-O ou aux vibrations antisymétriques des liaisons M-O-M (ici : Sn-O-Sn), et ceci en très bon accord avec la littérature [77,78].

Le pic situé autour de 1386 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des résiduelles organiques C-H [79].

Le large pic centré au tour de 3400 cm^{-1} et le pic à environ de 1632 cm^{-1} est attribué aux vibrations des groupes hydroxyles (O-H) de l'eau adsorbée à la surface du matériau [80].

On remarque que l'échantillon recuite à 500 °C est plus transparent que l'échantillon traité à 400°C.

III.3. Analyse par la photoluminescence (PL)

Les figures ci-dessous (Figs.III.11) illustrent les spectres de la photoluminescence des échantillons de SnO₂ en poudres pour différentes paramètres d'élaboration tels que : La puissance

des micro-ondes, la température de recuit et le dopage. La source excitatrice utilisée à une longueur d'onde de l'ordre de 310 nm.

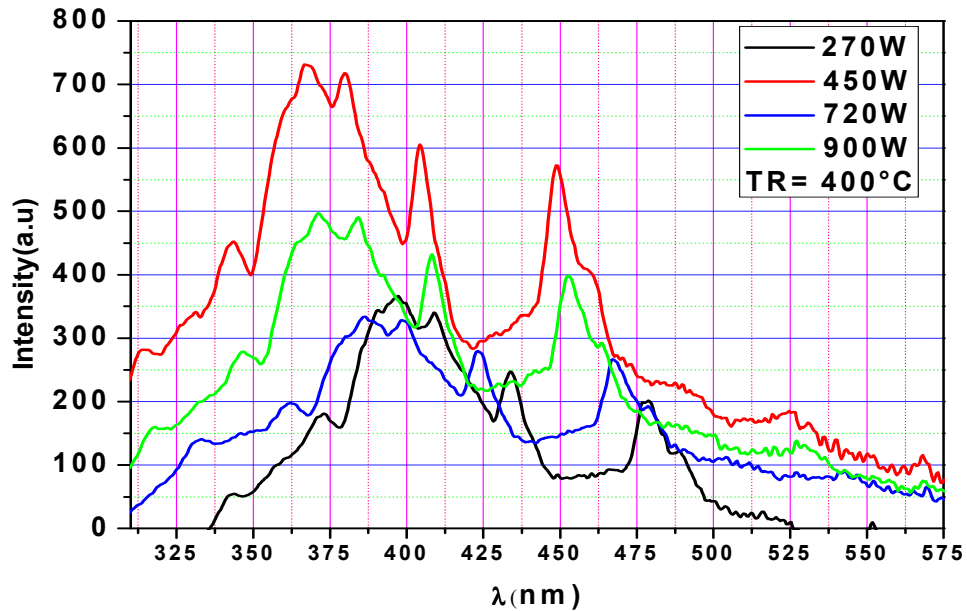


Figure III.11.a : Effet de la puissance des micro-ondes.

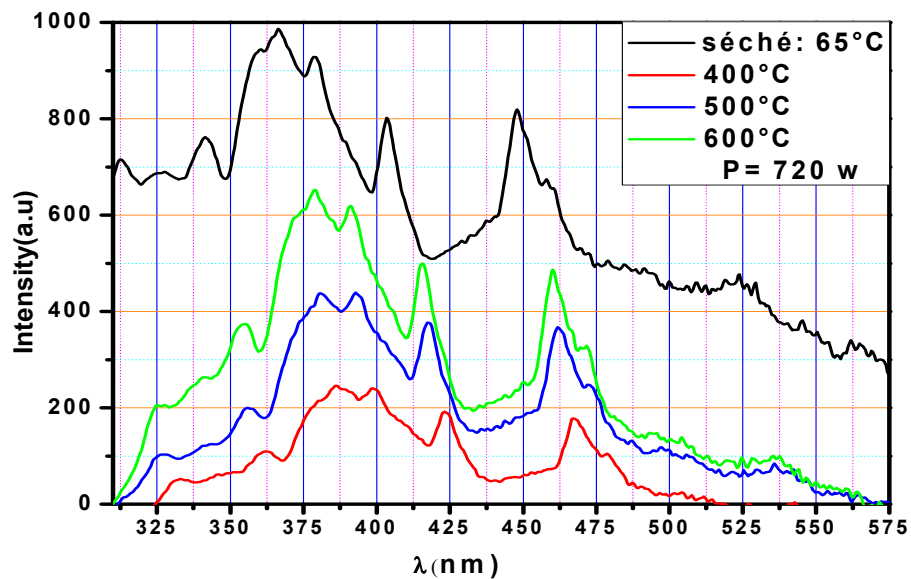


Figure III.11. b : Effet de la température de recuit.

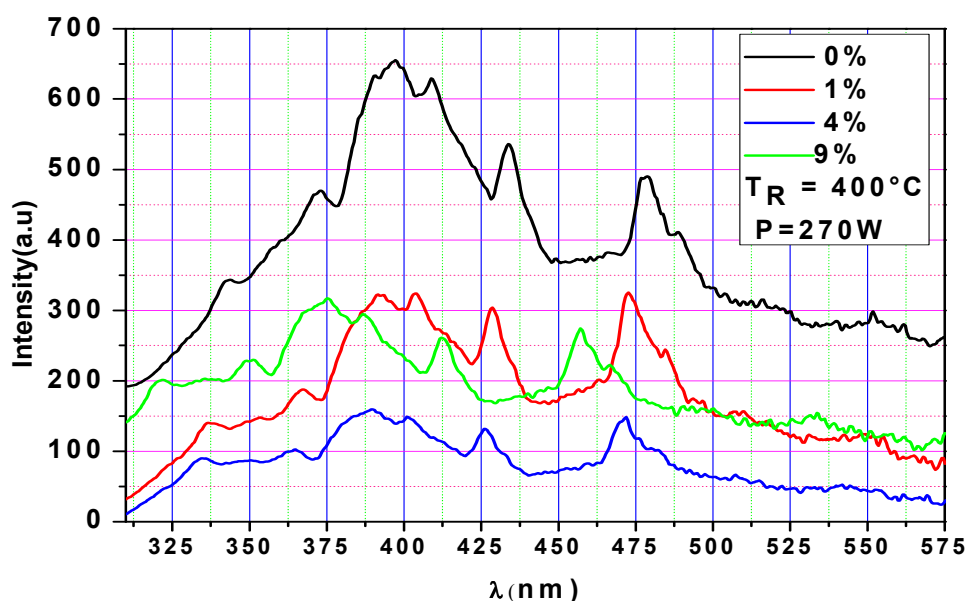


Figure III.11. c : Effet du dopage.

D'après les spectres obtenus on a observé qu'ils ont tous la même forme ; en fonction des conditions d'élaboration. Différentes bandes de photoluminescence ont été observées, on remarquant aussi la diminution de l'intensité des pics.

Généralement, les premiers pics de la bande UV pour les trois paramètres d'élaboration, correspondent aux transitions bande-à-bande c'est-à-dire entre les électrons excités de la bande de conduction (BC) et les trous de la bande de valence (BV).

Les autres pics correspondant aux défauts intrinsèques (notamment des lacunes) dans le matériau non dopé ou substitutionnels dans le matériau dopé.

La longueur d'onde 467 nm (2,65eV) correspond au défaut de la lacune d'oxygène [81].

Généralement, dans les oxydes poly et nanocristallins, les lacunes d'oxygène sont connus pour être les défauts les plus fréquents et généralement agir en tant que centres radiatifs dans les processus de luminescence. Les lacunes d'oxygène peuvent être présentées dans trois états différents de charge dans l'oxyde: V_o^0 , V_o^+ et V_o^{2+} [82]. Comme V_o^0 est un très peu profond donneur, la plupart des lacunes d'oxygène seront dans l'état paramagnétique (V_o^+) sous la condition de la bande plate. Les pics peuvent également provenir du centre de luminescence de l'étain interstitiel dans les nanoparticules de SnO_2 [83]. Les rapports antérieurs supposent que les pics autour de 400-500nm peuvent être supposés dû à la formation d'un centre V_o^{++} luminescents dans les nano cristaux et les nano-bâtons de SnO_2 [81]. Les larges pics observés entre 400 à 500 nm dans tous les échantillons

de SnO₂, peuvent être attribués aux lacunes d'oxygène. Les études de la PL de SnO₂ nanostructure ont déjà été mentionnées l'existence des pics à 392, 399 et 434nm [84, 85]. Les émissions lors de ces sommets ne sont pas évidemment la transition de bande à bande en raison de la large bande interdite du SnO₂ massif. Nous basons sur les discussions au dessus, les lacunes d'oxygène réellement jouent un rôle très important dans les émissions de PL par une recombinaison des électrons avec des trous V_o⁺ photo excité dans la bande de valence.

Pour les échantillons dopé il y a des défauts correspond à des défauts substitutionnel les sites de l'étain sont remplacés par les ions du fer.

La largeur des bandes d'émission reflète la quantité des défauts dans les matériaux, à partir de la figure III.11. a. On remarque que l'échantillon préparé a 450 W présente le maximum de défauts tandis que l'échantillon préparé à 270 W présente le minimum de défauts, et à partir de la figure III.11.b, et en ce qui concerne l'effet de la température de recuit, on remarque que l'échantillon séché à 65 °C présente le maximum de défauts tandis que l'échantillon traité a 400 °C présente le minimum de défauts.

Tandis que à propos de l'effet du dopage, à partir de la figure III.11.c. On remarque que l'échantillon non dopé 0% présente le maximum de défauts tandis que l'échantillon dopé a 4% présente le minimum de défauts.

Les figures ci-dessous (Figs. III. 12) représentent la variation de l'énergie du gap en fonction de la taille de grains pour les trois paramètres respectivement ; la puissance des micro-ondes, la température de recuit et la concentration du dopage. La taille de grains a été déterminée à partir des spectres des rayons X et Le gap a été calculé à partir de la formule suivante :

$$h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

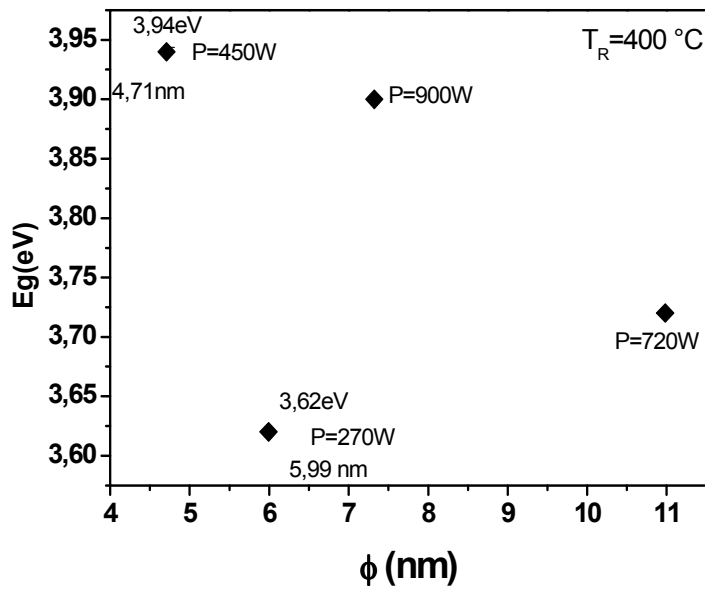


Figure III.12.a : Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille de grain (différentes valeurs de puissance des micro-ondes).

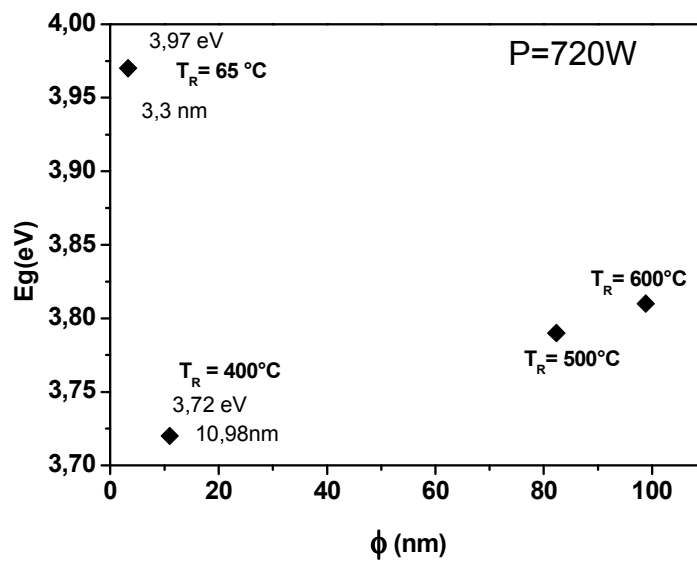


Figure III.12. b: Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille de grain (différente température de recuit)

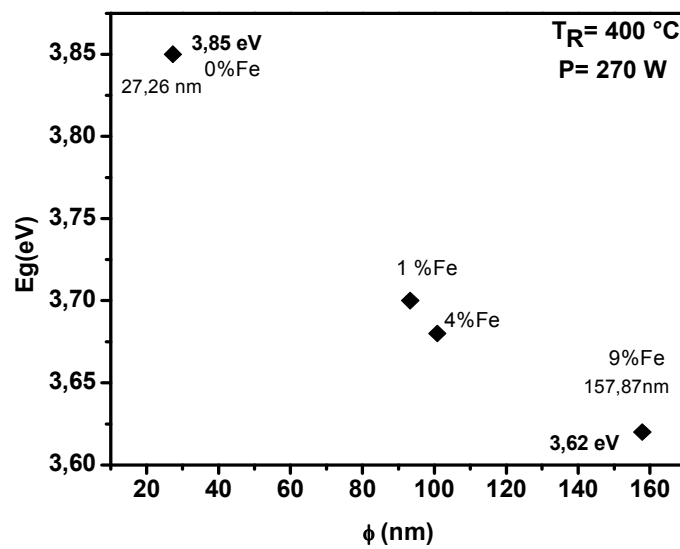


Figure III.12. c : Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille de grain (différentes concentrations du fer).

Pour l'ensemble des figures III. 12. On observe clairement l'effet de la taille de grain, quand la taille de grain diminuée, le gap augmente.



Conclusion
Conclusion

Générale
Générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et étudié des poudres de dioxyde d'étain préparées par la voie hydrothermale assistée par les micro-ondes. On a étudié l'effet de la puissance des micro-ondes, la température de recuit et l'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques du matériau.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la structure morphologique des poudres a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB). On a examiné la pureté et la structure chimique par la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) et nous avons étudié les propriétés optiques par la photoluminescence (PL) à l'ambiante.

L'analyse par les rayons X montre que les échantillons de SnO₂ sont tous cristallisés, même les échantillons séchés non traités thermiquement. Nous avons observé que la plus parts des échantillons cristallisent sous la structure tétragonal de type rutile et quelques échantillons cristallisent sous la phase orthorhombique métastable ; dans plusieurs directions cristallographiques. Les tailles de grains calculées à partir de l'équation de Scherrer varient entre 3.3 et 157 nm selon les conditions d'élaborations, on remarque quand la température de recuit augmente les tailles de grains augmentent. Les valeurs des contraintes résiduelles dans les poudres et calculées par l'équation de Stokes et Wilson varient entre 0.02 et 1.98, ces valeurs diminuent en fonction de la température de recuit, dans les échantillons dopé on remarquant la diminution des contrainte en fonction du dopage ce qui implique que les atomes du dopant peuvent être occupés des sites substitutionnels dans le réseau cristallin.

A partir des clichés du microscope électronique à balayage (MEB) nous pouvons conclure que : il y a agglomération des particules dans des morphologies irrégulières, et a cause de la qualité de cette analyse, nous n'arrivons pas à identifier l'effet de différents paramètres d'élaboration sur les propriétés morphologiques des poudres élaborées ; sauf les tailles des particules augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.

Nous avons examiné la pureté et la structure chimique par la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) on observe l'existence des liaisons chimiques de type Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn, et les deux liaisons adsorbées en surface de types C-H et O-H.

Les propriétés optiques et les défauts dans les échantillons ont été identifiés par la technique de la photoluminescence à l'ambiante (PL), plusieurs bandes d'émission dans la bande UV et dans le domaine du visible ont été observées. La largeur de la bande interdite calculé a partir de l'émission dans l'UV est varié entre 3.62 et 1.97 eV selon les conditions de préparation. Les bandes d'émission dans le visible sont correspondent à des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygènes et les interstitiels de l'étain en plus des cites substitutionnels des ions de fer.



Annexes
Annexes

Définitions

1. Nanoscience

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

2. Nanotechnologie

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques.

3. Nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau (sous forme de poudre, aérosol ou quasi-gaz, suspension liquide, gel) possédant des propriétés particulières à cause de sa taille et structure nanométrique.

De nombreux matériaux font l'objet de recherche visant à les produire sous forme de nanoparticules (Métaux, céramiques, matériaux diélectriques, oxydes magnétiques, polymères divers, carbones, etc.), seuls ou en formes ou structures composites.

Les nanomatériaux sont au sens commun du terme habituellement issue de la nanotechnologie, à la différence des nanoparticules qui peuvent être d'origine naturelle ou résulter de processus tels que le soudage, le fumage, le polissage, etc.

On parle des nano composites qui sont par exemple des matériaux dits nanostructures (en surface ou en volume), ou nano renforcés.

4. Nanoparticules

Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Du fait de leur taille (1 à 100 nanomètres), les propriétés physiques et chimiques de ces nano-objets sont différentes de celles des matériaux classiques. Leur champ de

développement est extrêmement vaste et inclut la recherche médicale : on peut différencier deux grands groupes, les NP organiques (système micellaire, NP à base de polymères, nanotubes de carbone, fullerènes) et les NP inorganiques (quantum dots, NP d'oxyde de fer magnétique, sondes Raman).

Cependant, ils existent dans la littérature une variété des matériaux nanométriques, texturés sous différentes formes géométriques.

5. Nano fil (matériau a une dimension)

Un nano fil (1D) est une nanostructure, avec le diamètre de l'ordre du nanomètre. Alternativement, les nano fils peuvent être définis comme des structures qui ont une épaisseur ou un diamètre limité à quelques dizaines de nanomètres ou moins, et une longueur sans contrainte. A ces échelles les effets quantiques sont importants - d'où l'utilisation du terme de "fils quantiques". De nombreux types de nano fils existent, incluant des matériaux métalliques (par exemple, Ni, Pt, Au), semi-conducteur (e.g. Si, InP, GaN, etc.), ou diélectriques (e.g. SiO₂, TiO₂). Les nano fils moléculaires sont constitués d'unités moléculaires organiques (par exemple l'ADN) ou inorganiques (Mo₆S_{9-x}I_x) se répétant.

Ces objets nanométriques présentent des intérêts pour de nombreux champs technologiques (micro/nanoélectronique, énergie photovoltaïque) et scientifiques (biologie, physique).

6. Boîte quantique (Zero dimension)

Une boîte quantique (appelée aussi point quantique ou encore par son appellation anglophone "quantum dot") est un nano cristal de matériau semi-conducteur dont les dimensions sont inférieures à 10 nm.

De par sa taille, il se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons et les trous dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons selon de Broglie, soit quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur.

7. Nanotubes

Le nanotube est une structure cristalline particulière, de forme tubulaire, creuse et close, composée d'atomes disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou heptagones, obtenue à partir de certains matériaux, en particulier le carbone et le nitrure de bore.

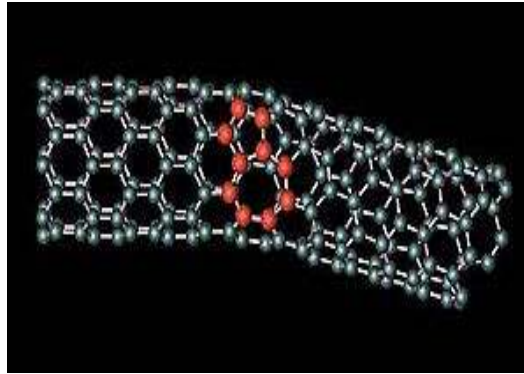


Figure.1. Un nanotube de carbone.

Ce confinement donne aux boîtes quantiques des propriétés proches de celles d'un atome.

8. Puits quantique

Un puits quantique est une zone de l'espace dans laquelle le potentiel ressenti par une particule quantique atteint un minimum. Il s'agit d'un puits de potentiel dont les petites dimensions entraînent une différence entre les prédictions de la mécanique classique et celles de la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger prévoit en effet que l'énergie de la particule évoluant dans un tel puits est quantifiée. L'étude de puits quantiques de forme variée (puits carré, puits harmonique, couplage entre deux puits voisins, ...) fait partie intégrante de l'apprentissage de la mécanique quantique.

Un puits quantique désigne également une hétéro structure de semi-conducteurs qui est la plus proche réalisation pratique des puits de potentiel étudiés dans les cours de mécanique quantique. Dans ce cas, le puits quantique s'obtient en réduisant la dimension du solide dans une des directions de l'espace à une valeur proche de la longueur d'onde de Broglie de la particule (typiquement quelques dizaines de nanomètres). Le mouvement des électrons et des trous est alors confiné dans une direction de l'espace et libre dans les deux autres directions (confinement 1D). Le mouvement des porteurs dans la direction du confinement est discrétisé, donnant lieu à des bandes d'énergie.

Des puits quantiques peuvent parfois se former de manière « naturelle » dans certains matériaux artificiels, comme les cristaux inorganiques ou molécules organiques. Cependant, dans la très grande majorité des cas, ils sont obtenus par une structuration volontaire et très précise des matériaux utilisés à l'échelle nanométrique.

Un confinement 1D peut être obtenu avec un puits quantique, 2D avec un fil quantique, 3D avec une boîte quantique.

9. Quasi-particule

Une quasi-particule, ou quasi particule est, en physique, un concept utilisé pour décrire des systèmes en interaction dont le comportement peut être caractérisé par une particule plus ou moins libre. Les quasi-particules sont très importantes en physique de la matière condensée. Parmi les quasi-particules les plus connues on distingue notamment les trous d'électrons qui peuvent être vus comme un "manque d'électron", et les phonons, qui décrivent des "paquets de vibration".

10. Excitons

Ensemble formé par un électron et un trou qui restent liés et se déplacent comme un trou dans un matériau non métallique.

Dans un semi conducteur il est possible de transférer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et ainsi de créer un trou dans la bande de valence. Lorsque le trou et l'électron se recombinent il y a libération d'énergie et soit émission de lumière (photon), soit création d'un nouvel exciton.

La distance moyenne entre l'électron et le trou est appelée rayon de Bohr de l'exciton .dans un cristal macroscopique ce rayon est petit devant la taille du cristal et l'exciton se déplace librement dans tout le volume du matériau. Dans une boîte quantique le rayon de Bohr de l'exciton est de l'ordre de grandeur de la taille du nano cristal et l'exciton ne peut donc se déplacer. On parle de confinement quantique.

11. Confinement quantique

On parle de confinement quantique lorsque les déplacements des électrons ou des trous d'un semi-conducteur sont limités dans une ou plusieurs dimensions.

Selon que l'on a confinement dans une, deux ou trois dimension on a un puits quantique, un fil quantique ou une boîte quantique. On obtient un régime de confinement quantique lorsque la taille du

composant devient très petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr), soit moins de 20 nm.

Le confinement quantique modifie les propriétés électroniques d'un matériau. Il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Il apparaît dans les semi-conducteurs et dans les métaux, lorsque les dimensions sont voisines de la longueur d'onde de Fermi qui décroît avec la densité des porteurs de charge. Le confinement quantique apparaît dans les semi-conducteurs vers 200 nm et dans les métaux vers 1 nm.



Références

Références

Bibliographiques

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation ,1978.
- [2] Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.
- [3] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, 2007.
- [4] Cyril TROPIS, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [5] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. 1987.
- [6] M.K..jayaraj et al, Bull.Mater.Sci.25, 3, 227. 2002.
- [7] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006.
- [8] Wael Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, université de Limoges ,2009.
- [9] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.
- [10] Shieh, S. Kubo, A. Duffy, T. Prakapenka, V. & Shen, G. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. Physical Review B, 73, 14105, 1, 2006.
- [11] Chen, Z, Lai, J, & Shek, C. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin film. Applied Physics Letters, 89, 231902, 1, 2006.
- [12] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247,1999.
- [13] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela, Thin Solid Films, 405,228,220.
- [14] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C, 1976.
- [15] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557, 1962.

- [16] Maier .J and Goepel .W, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. *Solid State Chem*, 72, 293. 1988.
- [17] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32,440. 1989.
- [18] H.W.Chong, J.J.choi, H.P.Kim and G .S.chem, *Sensors Actuators b*, 9,227,1992.
- [19] C.Xu, J.Tamaki, N.Niura and N.Yamazone, *J.Mater.Sci.27*, 963, 1992.
- [20] C.Xu, J.Tamaki, N.Niura and N.Yamazone, *Sens.Actuators B*, 3, 147, 1991.
- [21] W.C.Las, N.Dolet, P.Dorodor and J.P. Bonnet, *J.APPL.Phys*, 74, 6191, 1993.
- [22] M.K.Paria and H.S.Maiti, *J.Mater.Sci.18*, 2101, 1983.
- [23] T.Karlsson, A.Roos C.G Ribbing, *Sol. Energy Mat.* 11,469, 1985.
- [24] M.Mawamburi, E .Waick el gard and, A .Roos, *Thin Solid Films*, 374, 1, 2000.
- [25] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem. Solids*, 23, 1557. 1962.
- [26] Heiland. G, Homogeneous semiconducting gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 2, 343. 1982.
- [27] Cox .D.F, Fryberger .T.B, and Semancik .S, Surface reconstructions of oxygen deficient tin dioxide (110), *Surf. Sci*, 224, 121, 1989.
- [28] Demichelis .F, Minetti-Mezzetti .E, Tagliaferro. A, and Tresso .E, Determination of optical properties of tin dioxide films, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.*, 4D, 68, 1984.
- [29] Shanthi .E, Dutta .V, Banerjee.A, and Chopra .K.L, Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *J. Appl. Phys.* 51, 6243. 1980.
- [30] Casey .V and Stephenson .M.I, A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23, 1212. 1990.
- [31] Reimann .K, and Steube. M, Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂, *Solid State Commun.* 105, 649. 1998.
- [32] K. Takahata, in *chemical sensors technology*, edited by T. Sci .Kodansha, Tokyo. 1, 39, 1988.

- [33] Tagushi .N, Gas-detecting device, US .Patent . 363, 1436, 1970.
- [34] Jaffrezic-Renault .N, Pijolat. C, Pauly .A, Brunet .J, Varenne .C, Bouvet .M, and Fabry .P, Materials for chemical sensors, *Actualite Chimique*, 172, 2002.
- [35] Morimitsu .M, Ozaki .Y, Suzuki .S, and Matsunaga. M, Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 67, 184. 2000.
- [36] Chiorino. A, Ghiotti.G, Prinetto .F, Carotta .M.C, Martinelli .G, and Merli. M, Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples, *Sensors and Actuators B*, 44, 474. 1997.
- [37] Tournier .G, Pijolat .C, Lalauze. R, and Patissier .B, Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium, *Sensors and Actuators B*, 26, 24. 1995.
- [38] Cirera. A, Cabot .A, Cornet .A, and Morante .J.R, CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter, *Sensors and Actuators B*, 78, 151. 2001.
- [39] Ghiotti. G, Chiorino .A, Pan .W, and Marchese .L, A comparative study of tin dioxide and chromium oxide/tin dioxide powders: their microstructures and their different response to Carbon monoxide, nitrogen monoxide, hydrogen and methane atmospheres, *Sens. Actuators*, B7, 691, 1992.
- [40] Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, *Chemistry of the Elements*, and Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. 1997.
- [41] Fuller. M.J. and Warwick. M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide, *J. Catal.* 29, 441, 1973.
- [42] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature, *Catal. Lett.*64, 125, 2000.
- [43] G. Goward, L. Nazar, W. Power "Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries" *Journal of Material Chemistry*. 10, 1241, 2000.
- [44] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" *Journal of the Electrochemical Society*. 145, 1, 1998.

- [45] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan «Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries «Proceeding of the 197 th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.
- [46] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000 .
- [47] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and Electrochemical properties of SnO₂ anodes «Journal of Electrochemistry, 21, 14, 1991.
- [48] R.Ayouchi,et al,J.Cryst.growth 247,497,2003.
- [49] S.Sun et al, Science, 1989,2000.
- [50] F.Collingnon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie. Belgium, 2008.
- [51] C.Jiang, et al, J.Phys.Chem.b, 109,1361. 2005.
- [52] D.Wang et al, J.Phys.chem.B, 109,12697. 2005.
- [53] B.H.Juarez, et al, Adv .Mater, 17,2761. 2005.
- [54] M.H.Huang, et al, science, 292 ,1897. 2001.
- [55] G.Shen, et al, Adv.Funct.Mater. 16,410.2006.
- [56] A.B.Djurisic.Adv .Funct.Mater.14, 856, 2004.
- [57] S.Veintemillas-Verdaguer et al ; J.Appl.Phys. 37,2054. 2004.
- [58] D.Li,et al. Mater. 18, 6403, 2006.
- [59] Gonzalez, L.et al, Adv.Mater, 18, 2768, 2006.
- [60] Z.L.Wang, J.Phys : Condens. Mater, 16, R829 ,2004.
- [61] In handbook of hydrothermal technology; K.Byrappa and M.Yaschimura; Noyes Publication , 2001.
- [62] G.W.Morey et al, J.Am.Chem.soc.35, 1086, 1913.

- [63] A.Rabenau ; et al.chem.Int.edengl 24, 1026,1981.
- [64] K.Byrappa, Masahiro Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal growth and materials processing, noyes publication, William Andrew NDREW Publishing, and LLC, 2001.
- [65] Joël Ponpon, Minéralisation assistée par micro-ondes CSA, 2006.
- [66] Minh Trung Dang, IRIM2FFR CNRS, université de Maine.2575, 2006.
- [67] Hong bin Cheng et al, journal of crystal growth. 299, 34,2007.
- [68] B.H.Juarez, et al, Adv. Mater, 17, 2761,2005.
- [69] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu.T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy; 31, 1998.
- [70] L. A. Goodman, RCA Rev. 35, 613, 1974.
- [71] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater, 6,1981.
- [72] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [73] Davor, Balzac, and Nicolae C. Popa, the rigaku journal. 22, 1, 16, 2005.
- [74] G.Blasse, et al “Luminescent Materials“, Springer-Verlag, Berlin ,1994.
- [75] I. T. Weber, A. P. Maciel, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, and E. R. Leite,C. O. Paiva-Santos and Y. Maniette, Wido H. Schreiner, NANO LETTERS. 2, 9969, 973, 2002.
- [76] L.M. Fang a, X.T. Zu a,b, Z.J. Lia,S.Zhu c, C.M. Liu a, W.L. Zhou e, L.M. Wang c,d. Journal of Alloys and Compounds ,454 ,267, 2008.
- [77] O.N. Gavrilenko, E.V. Pashkova and A.G. Belous, Russ. J. Inorg. Chem. 52, 1835, 2007.
- [78] J. Zhang and L. Gao, “Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method,” Journal of Solid State Chemistry. 177, 5, 1425, 2004.
- [79] Zhijie Lia,Wenzhong Shenb, Xue Zhangc, Limei Fanga, Xiaotao Zua, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects .327, 17, 2008.

- [80] G. L. Zou, R. Liu, W. X. Chen, and Z. D. Xu, "Preparation and characterization of lamellar-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture," *Materials Research Bulletin*. 42, 6, 1153, 2007.
- [81] B. Chen, J.M. Russell, W.S. Shi, L. Zhang, E.T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5972, 2004.
- [82] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983, 1996.
- [83] F. Gu, S.F. Wang, C.F. Song, M.K. Lu, Y.X. Qi, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan, *Chem. Phys. Lett.* 372, 451, 2003.
- [84] J.Q. Hu, X.L. Ma, N.G. Shang, Z.Y. Xie, N.B. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee *J. Phys. Chem. B* 106, 3823, 2002.
- [85] J.X. Wang, H.Y. Chen, Y. Gao, D.F. Liu, L. Song, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, S.D. Luo, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie *J. Cryst. Growth.* 284, 73, 2005.

Preparation and characterization of the nano tin oxide powders (SnO₂)

Abstract:

In this work, we prepared the nanoparticles of undoped and iron doped tin dioxide by hydrothermal assisted by the micro wave route, for different parameters such as: temperature of annealing, micro waves power and amount of doping.

The crystallographic properties of the tin dioxide powders were characterized by the x-rays diffraction (XRD), we note that more samples are crystallize under the tetragonal rutile phase and some samples crystallize under the metastable orthorhombic phase. As in the majority of the powders prepared by the techniques of soft chemistry; all samples are polycrystalline.

The grains sizes calculated by Scherrer equation ranged between 3.3 and 157 nm according to elaboration conditions, the values of the strains calculated in the powders, vary between 0.02 and 1.98.

The morphological structures of the powders observed by electronic microscopy (MEB), show that, there are irregular agglomerations of the particles, also the temperature improved crystallinity of material and makes increases the grains size.

We examined the purity and the chemical structure of the powders by The Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), the spectra present many vibrations types like, Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn, and the two surfaces vibrations C-H and O-H.

The optical properties and the defects in the samples were identified by room temperature photoluminescence (PL), several emission bands were observed in UV and visible ranges. The energy gaps calculated from the emission in UV band are ranged between 3.62 and 1.97 eV according to conditions of preparation. The bands of emission in the visible are correspond to intrinsic defects like oxygen vacancies and tin interstitial and the substitution ions of iron.

Key words: tin dioxide, hydrothermal, energy of micro wave, photoluminescence, intrinsic defects.

تحضير و دراسة مساحيق أكسيد القصدير (SnO₂)

ملخص:

قمنا في إطار هذه المذكرة بتحضير مساحيق نانومترية من ثاني أكسيد القصدير غير المطعم و المطعم بالحديد بطريقة التمييه الحراري تحت تأثير الأمواج الماكرومترية مع التحكم في بعض الشروط التجريبية كالمعالجة الحرارية و استطاعة الأمواج و التطعيم.

تمت دراسة التركيبة البلورية لمساحيق ثاني أكسيد القصدير بتقنية انكسار الأشعة السينية و اتضح أن كل العينات متعددة البلورات, أغلبية العينات ذات بنية بلورية من نوع روتيل (Rutile) و في بعض العينات ذات بنية بلورية غير مستقرة من نوع أورثورومبيك (Orthorombique).

أحجام الحبيبات المحسوبة بمعادلة شيرر (Schehrer) تتراوح ما بين 3.3 و 157 نانومتر , و قيمة الإجهاد داخل المساحيق تتراوح ما بين 0.02 و 1.98 .

أتضح باستعمال الماسح الإلكتروني أن مورفولوجية الحبيبات غير منتظمة, و أن هناك ربما تجمع للحبيبات النانومترية , و بسبب نوعية التحليل ما أمكن معرفة تأثير عوامل التحضير بدقة, غير أن لاحظنا إرتفاع حجم الحبيبات مع ارتفاع درجة الحرارة.

امتحتت نقاوة المساحيق و تركيبتها الكيميائية بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT -IR), تبين الأطياف إمكانية وجود الروابط Sn-O-Sn , Sn-O,O-Sn-O بالإضافة للرابطين السطحيين من نوع C-H , O-H.

تمت دراسة الخصائص الضوئية و العيوب في العينات بتقنية الضيائية (PL) , عرض الحزمة الممنوعة المستنتجة من هذه التقنية يتغير ما بين 3.62 eV و 3.97 eV حسب شروط التحضير المختلفة. في المجال المرئي ظهرت حزمات إصدار مكافئة لعيوب ذاتية كفجوات الأكسجين و بينة ذرات القصدير كما يمكن أن تشغل ايونات الحديد مواقع استبدالية في العينات المطعمة .

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد القصدير , التمييه الحراري , طاقة الأمواج , الضيائية , العيوب الذاتية.

Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)

Résumé :

Dans ce travail de mémoire de magister, nous avons étudié l'effet de la température de recuit, de la puissance des micro-ondes et du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres nanométriques de dioxyde d'étain préparées par la technique hydrothermale assisté par les micro-ondes.

Les propriétés cristallographique des poudres de dioxyde d'étain ont été caractérisées par la diffractométrie des rayons X(DRX), nous constatons que la plus part des échantillons cristallisent sous la structure tétragonale de type rutile et quelques échantillons cristallisent sous la phase orthorhombique métastable. Comme dans la majorité des poudres préparées par les techniques de la chimie douce ; les échantillons sont tous polycristallins.

Les tailles de grains calculés à partir de l'équation de Scherrer, varient entre 3.3 et 157 nm selon les conditions d'élaborations, les valeurs des contraintes calculées dans les poudres varient entre 0.02 et 1.98.

A partir des clichés observés par le microscope électronique a balayage (MEB), nous pouvons conclure qu'il y a agglomération des particules dans des morphologies irrégulières, en observe aussi que l'augmentation de la température améliorée la cristallinité du matériau et fait augmenter la taille de grains.

Nous avons examiné la pureté et la structure chimique des échantillons par la spectrométrie infrarouge a transformation de Fourier (FT-IR), les spectres représentent des liaisons de type Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn, et les deux liaisons adsorbées en surface de types C-H et O-H.

Les propriétés optiques et les défauts dans les échantillons ont été identifiés par la technique de la photoluminescence à l'ambiante (PL), plusieurs bandes d'émission dans la bande UV et dans le domaine du visible ont été observées. La largeur de la bande interdite calculé a partir de l'émission dans l'UV est varié entre 3.62 et 1.97 eV selon les conditions de préparation. Les bandes d'émission dans le visible sont correspondent à des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygènes et les interstitiels de l'étain en plus des cites substitutionnels des ions de fer.

Mots clés : dioxyde d'étain, hydrothermale, énergie de la micro-onde, photoluminescence, défauts intrinsèques.