



Mémoire de Master

Présenté par :

-BRAHMI SABIHA

-KHENTOUS LINDA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Elaboration dans différents solvants supercritiques des aérogels de dioxyde d'étain (SnO_2) : caractérisations structurale et optique

Soutenu le : 01/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
CheloucheAzeddine	Physique	Président
Ait Ahmed Nadia	Chimie	Examinatrice
Djouadi Djamel	Technologie	Encadreur
MeddouriMelaaz	Chimie	Co-Encadreur

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu le bon Dieu Qui nous donne la vie.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de laboratoire de Génie de l'environnement d'université Abderrahmane Mira-Bejaia

Notre cher promoteur, M^r Djouadi Djamel, malgré ses occupations diverses et les sollicitations de plus en plus nombreuses qu'il rencontre au quotidien, a pu nous épauler dans notre travail, nous raffermir par sa patience et ses encouragements. Nous vous remercions vivement.

Nos sincères remerciements s'adressent également à notre co-promotrice Mme. Meddouri melaaz qui nous a accompagnés durant tout ce travail.

*Nos vifs remerciements aux membres de jury ,
D'avoir accepté de juger notre travail et de consacrer leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.*

Enfin nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, sans oublier ceux qui ont contribué à notre formation.

Dieu bénisse tout le monde.

Merci

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents.....

Ma mère et mon père. Grâce à eux je suis là, et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon cœur.

A mon frère et mes sœurs pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A ma famille sans oublier personne

A mes chers ami(e)s : fahim, ahlam, hanan, souad, elhachemi

A ma binôme sabiha et sa famille.

A Tous qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma très *chère* **maman** qui m'a tout donné. Qui a Toujours été là pour moi, et qui m'a donné un adorable modèle de labeur et de persévérance.

A mon défunt *père* malgré que tu n'es pas là mais tu es toujours dans mon esprit. Que dieu t'accueille dans son vaste paradis

A mon mari **Mourad** qui m'a encouragé fortement
Pendant les moments les plus dures.

A ma petite princesse adorée **DJANA** que dieu te garde pour moi

A *Mes frères* et *ma sœur* qui n'ont cessé d'être pour moi Des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A toute ma famille, et ma belle-famille pour qui je
Souhaite une vie pleine de santé.

A Ma binôme **Linda** et sa famille.

A tous mes amis(es), mes collègues ; à tous ce qui
M'aiment.

A tous les gens qui nous ont aidés pour accomplir ce **Travail**

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du SnO ₂	6
Tableau II.1 : Valeur du point supercritique (T _c , P _c) et Volume ajouté des solvants utilisés.....	18
Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques des différents produits utilisés.....	21
Tableau III-1 . Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> , <i>D</i> , <i>V</i> pour les différents aérogels.....	35
Tableau III.2 : Bandes d'absorption des aérogels de SnO ₂ élaborés présentes dans les spectres ATR (FTIR).....	37

Chapitre I

Figure. I.1. Structure cristallographique de SnO ₂ (gauche) et la structure tétragonale ou rutile (droite).....	4
Figure. I.2. Bande interdite directe SnO ₂	4
Figure. I.3. Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	5
Figure. I.4. Etapes du processus sol-gel.....	8
Figure. I.5. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR) _n	9
Figure. I.6. Mécanismes d'alcoxolation et d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR).....	10
Figure. I.7. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.....	11
Figure. I.8.: Séchage supercritique et séchage conventionnel.....	12
Figure. I.9. Diagramme de phase d'un composé pur.....	13
Figure. I.10. Structure d'un aérogel.....	14
Figure. I.11. Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	15
Figure. I.12. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	16

Chapitre II

Figure.II.1. Evolution de T en fonction de t pour l'acétone.....	19
Figure.II.2. Evolution de P en fonction de t pour l'acétone.....	19
Figure.II.3. Evolution de P en fonction de T pour l'acétone.....	20
Figure.II.4. Images illustrant l'autoclave utilisé, versement de la solution et poudre récupérée.....	22
Figure.II.5. Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	23
Figure.II.6. Appareillage de diffraction des rayons X utilisé.....	25
Figure.II.7. Spectrophotomètre IR utilisé.....	26

Figure.II.8. Principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.....27
Figure.II.9. Image du spectrophotomètre UV-Visible utilisé27
Figure.II.10. Principe de base de la photoluminescence.....28
Figure.II.11. Spectrophotomètre de luminescence utilisé.....29

Chapitre III

Figure.III.1. :Diffractogrammes DRX de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).....31
Figure III.2.Fiche N° 00-001-0625 de SnO₂.....32
Figure.III.3. Illustration du pic à partir duquel la taille des cristallites est calculée.....34
Figure.III.4. Spectres ATR (Attenuated Total Réflectance ou Réflectance Totale Atténuée)des aérogels de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone)..... 36
Figure.III.5. Spectrophotométrie UV-Visible de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).....39
Figure. III.6. Photoluminescence (PL) de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de solvants (isopropanol, éthanol et acétone).....41

Introduction général.....1

Chapitre I

Le dioxyde d'étain SnO₂ : Propriétés, synthèse et applications

I.1. Introduction.....3

I.2. Propriétés physico-chimiques de SnO₂.....3

I.2.1. Propriétés structurales3

I.2.2. Propriétés électroniques.....4

I.2.3. Propriétés optiques5

I.3. Méthodes de synthèse de SnO₂.....6

I.3.1. Mécano-synthèse.....6

I.3.2. Synthèse solvo- et hydrothermale6

I.3.3. Synthèse par sol-gel.....7

I.4. Méthode sol-gel.....7

I.4.1. Les étapes du procédé sol-gel7

I.4.2. Mécanismes réactionnels8

I.4.3. Transition sol-gel.....10

I.4. 4. Séchage11

I.4. 5. Produit final13

I.4.6. Les avantages et les inconvénients de sol-gel14

I.5. Domaines d'applications d'oxyde d'étain14

I.5.1.Piles au lithium15

I.5.2.Capteur de Gaz15

I.5.3. Photovoltaïques16

I.5.4. Electrodes16

Chapitre II

Procédures expérimentales et Techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	17
II.2.Elaboration des aérogels de SnO ₂	17
II.2.1. Protocole suivi	17
II.2.2. Températures et pressions critiques des solvants utilisés.....	18
II.2.3. Variation des paramètres P et T des différents solvants dans l'autoclave	18
II.3 .Produits chimique utilisés	20
II.4. Appareil de séchage supercritique utilisé.....	21
II-5. Techniques de caractérisation	23
II.5.1. Diffraction des rayons	23
II-5-2.Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR).....	25
II-5-3.Spectrophotomètre (UV-Visible)	26
II-5-4/Photoluminescence (PL)	27

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1 Introduction.....	30
III.2. Caractérisation structurale	30
III-.2.1 Diffraction des rayons (DRX)	30
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR).....	35
III.3. Caractérisation optique	38

Sommaire

III.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	38
III-3.2 Photoluminescence (PL)	39
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques.....45

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherche se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications dans plusieurs domaines scientifiques. Les exigences actuelles manifestent une tendance à la miniaturisation et à la recherche de nouveaux matériaux ou déjà connus, dont les propriétés sont établies lorsque les dimensions sont standard (matériaux massifs) mais dont les mêmes propriétés peuvent être très différentes pour des dimensions nanométriques, Ces nouvelles propriétés physicochimiques remarquables peuvent être à la base d'un très grand nombre d'applications.

Le dioxyde d'étain (SnO_2), est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). Il est non toxique et abondant sur Terre. Il est connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel et cristallise selon la structure tétragonale type rutile. C'est un important semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite (entre 3.6 et 4.1 eV) à la température ambiante. Il est le premier conducteur transparent à être commercialiser grâce à ses propriétés uniques.

Le contrôle des propriétés physiques des poudres d'oxyde d'étain est très important afin de pouvoir les utiliser dans plusieurs applications, notamment comme capteurs de gaz ou encore dans les composants de cellules photovoltaïques [1]. Dans le domaine des capteurs de gaz, les poudres d'oxyde d'étain permettent la détection de plusieurs gaz (CO , CO_2 , NO ,...) [2] avec des sensibilités dépendant de la technique de préparation de ces poudres. Dans le photovoltaïque, le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO_2 est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO (l'oxyde d'indium dopé avec des atomes d'étain). En raison de son faible coût, sa transparence et sa conduction, il permet la collecte des électrons formés par la conversion des photons.

Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux méthodes de préparation. Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration des poudres du SnO_2 . Nous citons à titre d'exemple, la méthode solvo-et hydrothermale, la méthode de mécano-synthèse, et méthode sol-gel.

Introduction générale

Dans notre travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel associé au séchage supercritique pour élaborer des nanoparticules d'oxyde d'étain. L'objectif est d'étudier le comportement des propriétés structurales et optiques des aérogels de SnO₂ en fonction de la nature et des conditions de séchage de 3 solvants organiques (acétone, éthanol et isopropanol). La technique utilisée est simple et permet de synthétiser des matériaux très purs et de bonne qualité cristalline.

La structure de ce mémoire est composée d'une introduction générale, de 3 chapitres et d'une conclusion.

Dans l'introduction a été exposé l'objectif de ce travail et le plan suivi pour sa réalisation.

On expose dans le premier chapitre quelques définitions sur le SnO₂ et ses propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que les différentes méthodes de synthèse et les domaines d'applications de ce matériau.

Le second chapitre concerne tout d'abord, les procédures expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les aérogels élaborés. Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR ou FTIR), la spectrophotométrie UV -Visible et la spectroscopie de luminescence (PL) ont été décrites.

Dans le troisième et dernier chapitre, on présente les résultats obtenus et les interprétations possibles de l'effet du solvant supercritique (acétone, éthanol et isopropanol) sur les propriétés structurales et optiques des aérogels de SnO₂ élaborés.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale et une liste de références bibliographiques des travaux consultés.

Chapitre I

Le dioxyde d'étain SnO₂ : Propriétés, synthèse et applications

I.1. Introduction

Le dioxyde d'étain, ou oxyde d'étain (IV), est un composé chimique de formule SnO₂. Sa forme minérale est la cassitérite, qui est le principal minerai d'étain. C'est un oxyde conducteur (TCO) de type n, chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable.

I.2. Propriétés physico-chimiques de SnO₂

I.2.1. Propriétés structurales

La structure cristallographique du dioxyde d'étain est de type quadratique ou tétragonale ou rutile (Figure I.1). La maille élémentaire contient 4 atomes d'oxygène (O) et 2 atomes d'étain (Sn). Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par 6 atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est entouré par 3 atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. La maille élémentaire est tétragonale dont les paramètres sont $a = b = 4.750 \text{ \AA}$, $c = 3.170 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [3]. Les rayons ioniques des ions Sn^{4+} et O^{2-} sont 0.71 \AA et 1.4 \AA [4], respectivement. Notons qu'à des grandes pressions, le SnO₂ peut cristalliser dans une structure orthorhombique ($a \neq b \neq c$) et ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [5] qui est une structure instable [6].

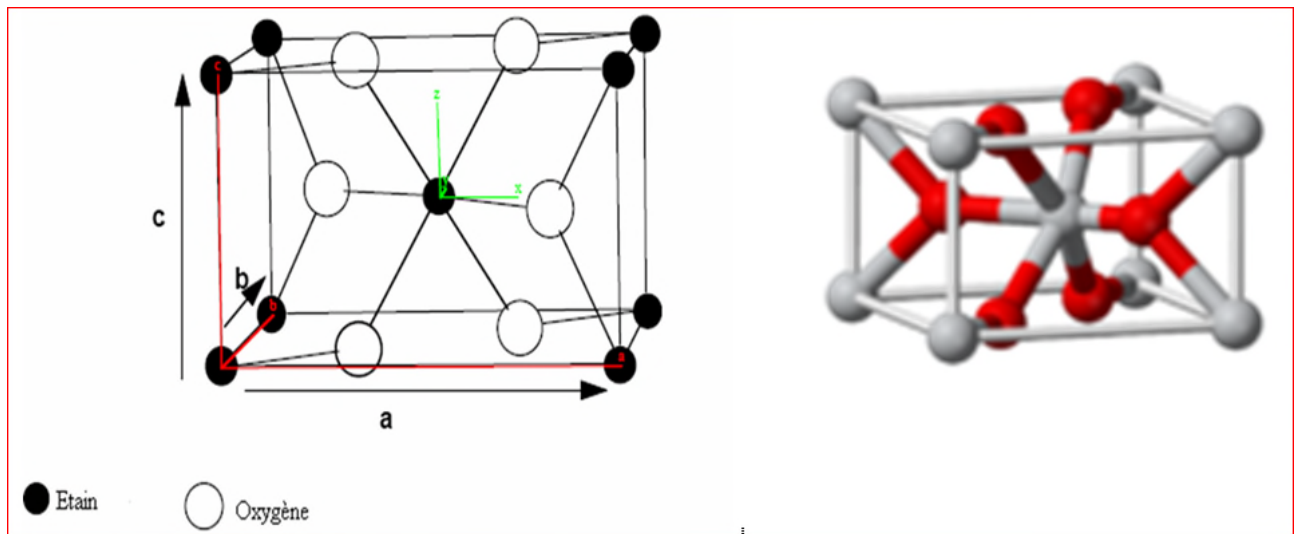


Figure I.1. Structure cristallographique de SnO_2 (gauche) et la structure tétragonale ou rutile (droite) [4-7].

I.2.2. Propriétés électroniques :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur à bande interdite (distance énergétique entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC) large (3.6 à 4.1 eV à la température ambiante) [8] et directe (le minimum de BC et le maximum de BV sont sur une même verticale) comme il est illustré sur la figure 1.2 [9].

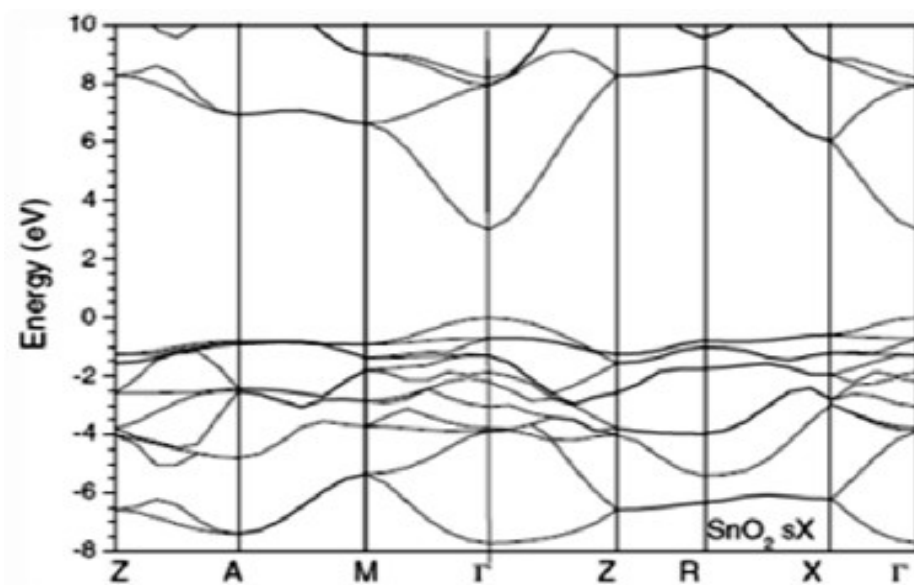


Figure.I.2. Bande interdite directe SnO_2 [9].

Le bas de la bande de conduction BC est caractérisé par les états s de Sn⁴⁺ (Sn⁴⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 4d¹⁰ (5s⁰5p⁰...)) et le haut de la bande de valence par les états p de O²⁻ (O²⁻ : 1s² 2s² 2p⁶ (3s⁰...)) comme le montre la figure 1.3 [9].

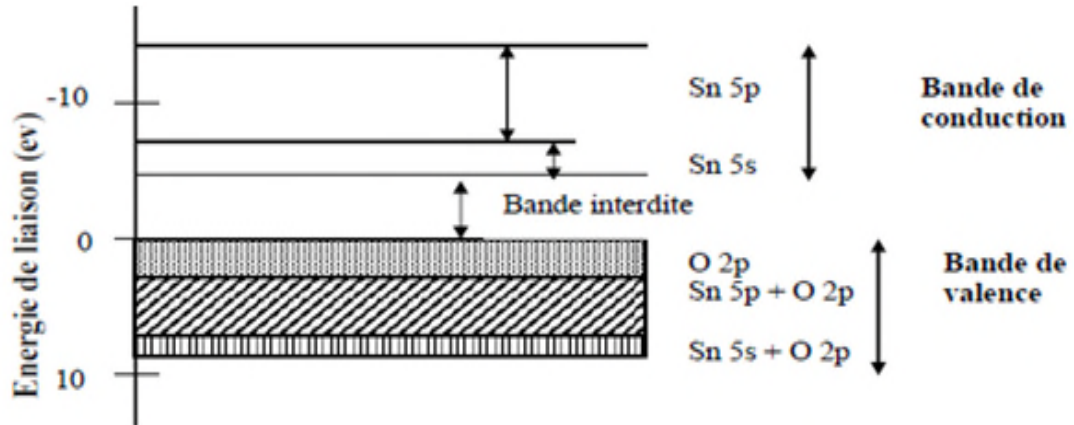


Figure.I.3. Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂[9].

I.2.3. Propriétés optiques

De point de vue optique, le SnO₂ présente une forte absorption dans l'ultraviolet (UV) et une forte réflexion dans l'infrarouge (IR). Dans le visible, les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction des ondes électromagnétiques (OEM) avec les électrons du semi-conducteur. Lorsqu'une OEM interagit avec SnO₂, elle peut être complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée ($E = h\nu = hc/\lambda$) est capable de transférer des électrons de BV vers BC (cette énergie doit être au moins égale à la largeur de la bande interdite). Pour que le matériau soit transparent dans tout le visible, il faut que le gap soit aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Le gap optique de SnO₂ nanométrique varie, selon les méthodes d'élaboration, de 3.6 eV à 4.1 eV [10-11]. Les caractéristiques fondamentales de SnO₂ sont représentées dans le tableau 1.1.

Tableau. I .1. Propriétés physico-chimiques du SnO₂[12].

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Masse moléculaire	150.69g/mol.
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point de d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.9g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Gap optique	(3,6 - 4,1) eV
Paramètres de maille	$a = b = 4.750 \text{ \AA}$, $c = 3.170 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

I.3. Méthodes de synthèse de SnO₂

Les nanoparticules en poudre de SnO₂ peuvent être élaborées par plusieurs méthodes de synthèse et les plus importantes sont :

I.3.1. Mécano synthèse :

Cette technique consiste à broyer des matériaux macro métriques avec des balles solides en céramique soumises à une forte agitation. La matière est alors broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

I.3.2. Synthèse solvo- et hydrothermale :

Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur d'étain dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale) à des températures et des pressions contrôlées.

I.3.3. Synthèse par sol-gel :

C'est un procédé simple de synthèse de divers matériaux d'oxydes métalliques nanométriques. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels d'oxyde d'étain et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

I.4. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel (solution-gélification) est une méthode qui permet l'obtention d'oxydes métalliques par chimie douce (basse température). Le sol est une suspension colloïdale d'oligomères de quelques nanomètres de diamètre qui peut évoluer par des réactions chimiques (hydrolyse et condensation) en un gel (viscosité infinie) [13]. Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, couches minces, poudres) ce qui rend ce procédé très attractif dans divers domaines technologiques (optoélectronique, biomatériaux, détecteurs...etc.). Egalement, la synthèse par voie de chimie douce conduit à des matériaux très purs ou dopés avec précision pour des utilisations spécifiques.

I.4.1. Les étapes du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans un procédé sol-gel sont :

Etape 1: Préparation de la solution (étape physico-chimique)

Etape 2: Formation du gel

Etape 3: Vieillissement du gel

Etape 4: Séchage (conventionnel -supercritique)

Etape 5: traitement thermique (densification)

Ces étapes sont illustrées sur la figure 1.4[14].

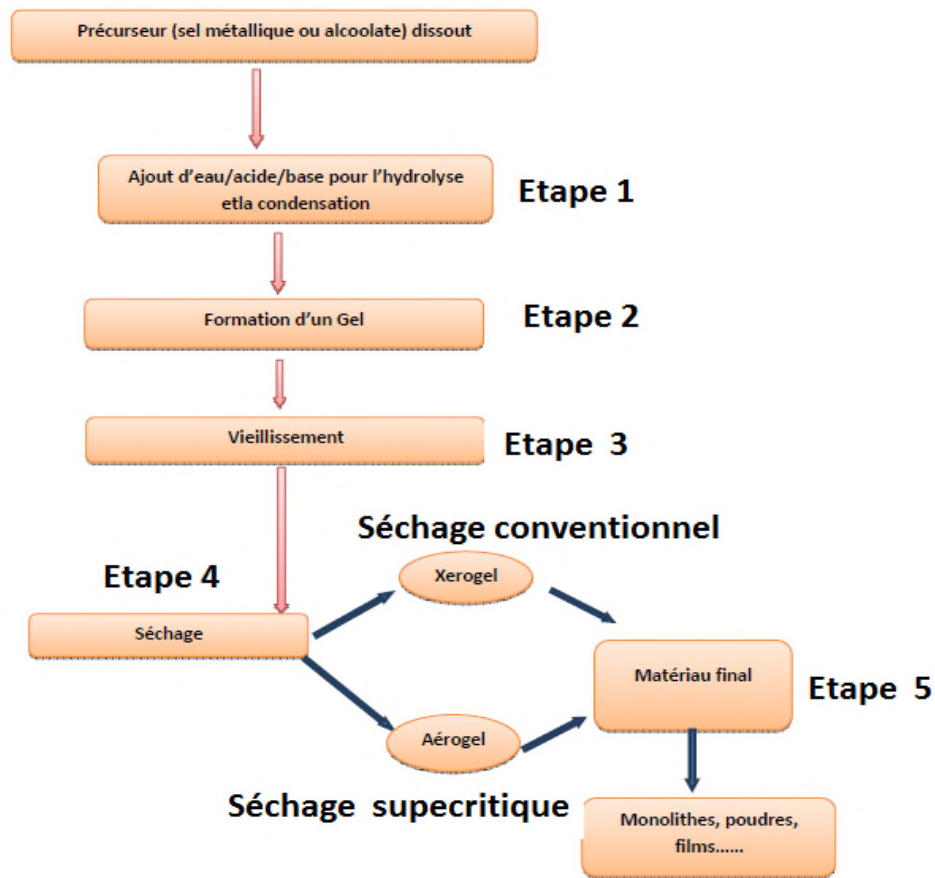


Figure I.4: Etapes du processus sol-gel [14].

I.4.2. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme des transformations chimiques est composé en deux réactions: hydrolyse et condensation

- **Hydrolyse :**

C'est une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde conduisant à l'apparition d'une molécule d'alcool. La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. La réaction d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique sans catalyseur est représentée sur la figure 1.5.

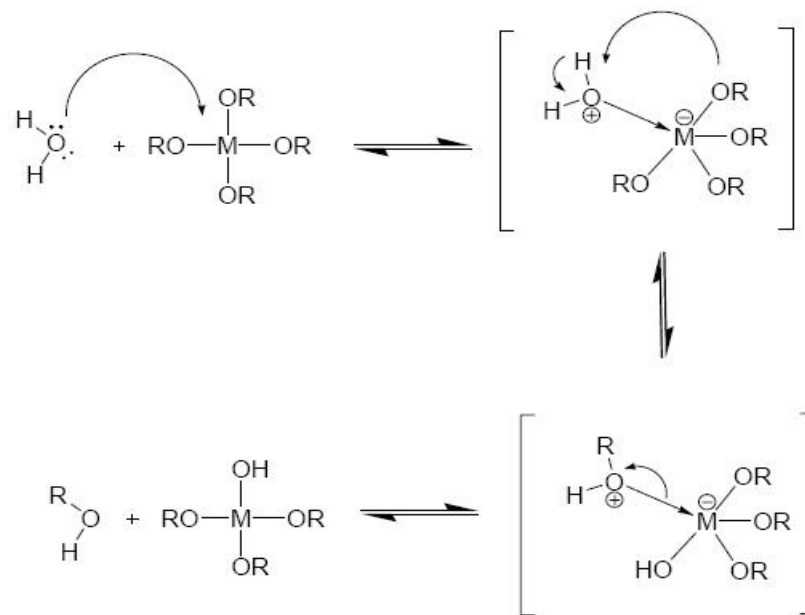


Figure I.5: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [15].

- **Condensation**

Pour avoir la réaction de condensation il faut une hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse partielle génère un groupe hydroxyle plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Un pont métalloxane de type M-O-M se forme. Cette réaction de condensation dépend du nombre d'alcoxydes partiellement hydrolysés qui rentrent en jeu. On distingue :

- ✓ **Alcoxolation:** se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé.
- ✓ **oxolation:** Cette réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés.

Les mécanismes d'alcoxolation et d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)$ sont représentés sur la figure 1.6.

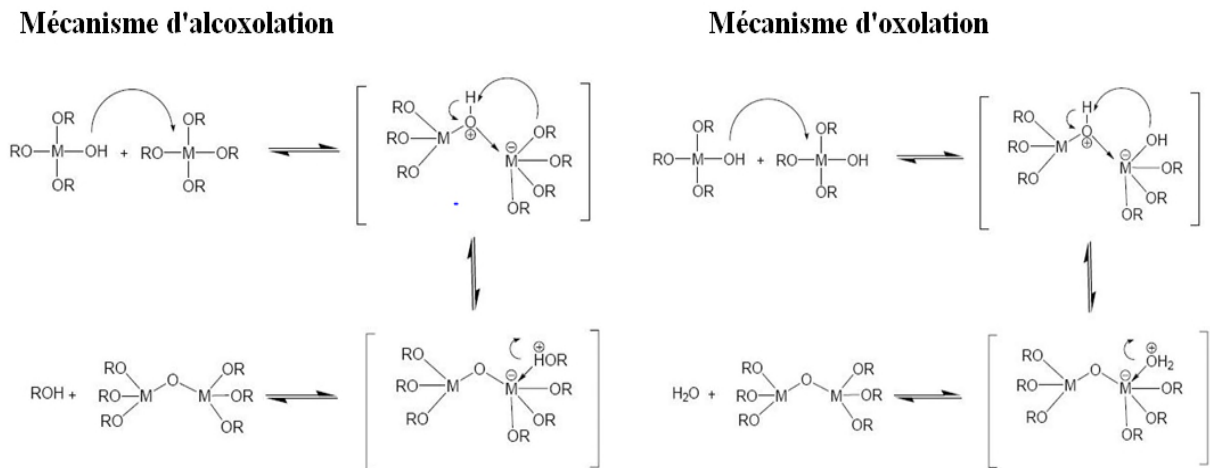


Figure I.6 : Mécanismes d'alcoxylation et d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR)[15].

Ces réactions dépendent du catalyseur et de la nature de l'alcoxyde. Lorsque ces deux réactions (hydrolyse et condensation) sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en solide polymérique est généralement appelée transition sol-gel.

I.4.3. Transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient, la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure I.7.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

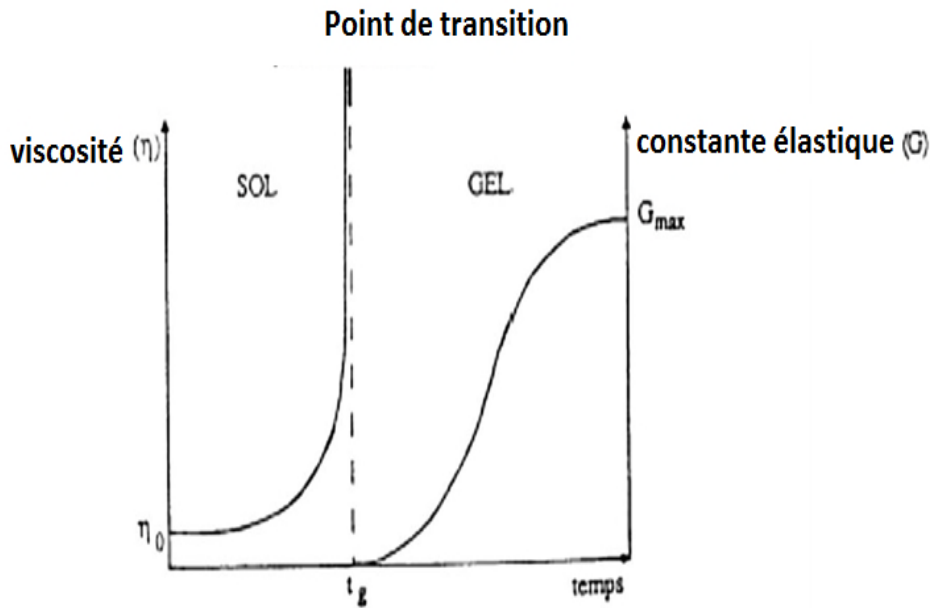


Figure. I. 7. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel[16,17].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [18].

I.4. 4. Séchage

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau formé. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques ;
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

Il existe deux types de séchage

- Séchage conventionnel qui donne un xérogel ;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel

Ces types de séchage sont illustrés sur la figure I.8.

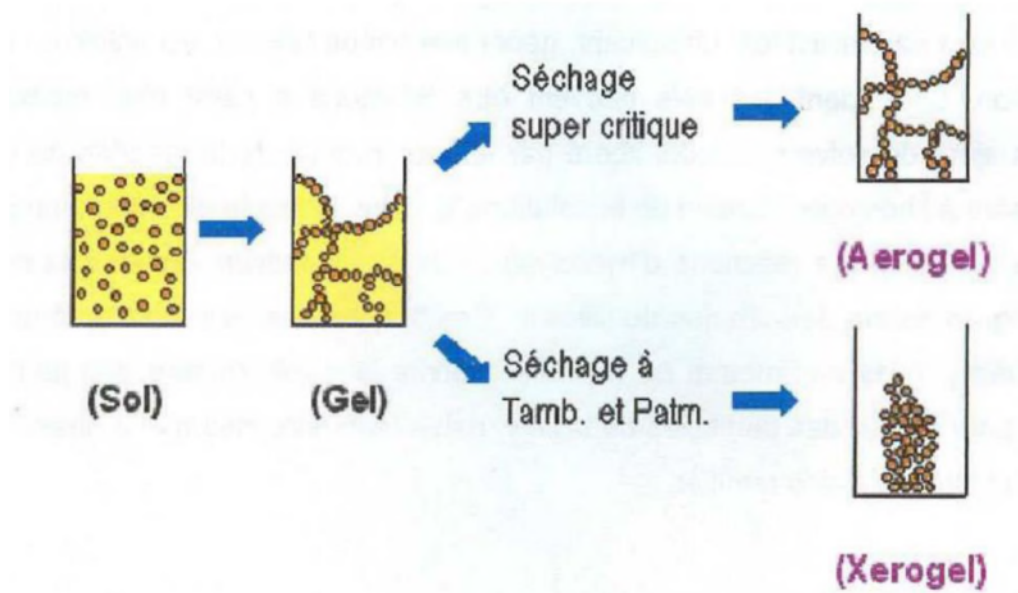


Figure I.8. Séchage supercritique et séchage conventionnel [19].

➤ Séchage conventionnel

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel.

Ce type de matériaux est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température proche de l'ambiante. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations, on le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu, est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées [20].

➤ Séchage supercritique

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans les pores du gel dans les conditions supercritiques (au delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène (ni gaz et ni liquide) de tension superficielle nulle (Figure I.9). Par cette méthode de séchage on élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel.

Dans le séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) l'évacuation du solvant conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Généralement, les xérogels sont plus denses que les aérogels.

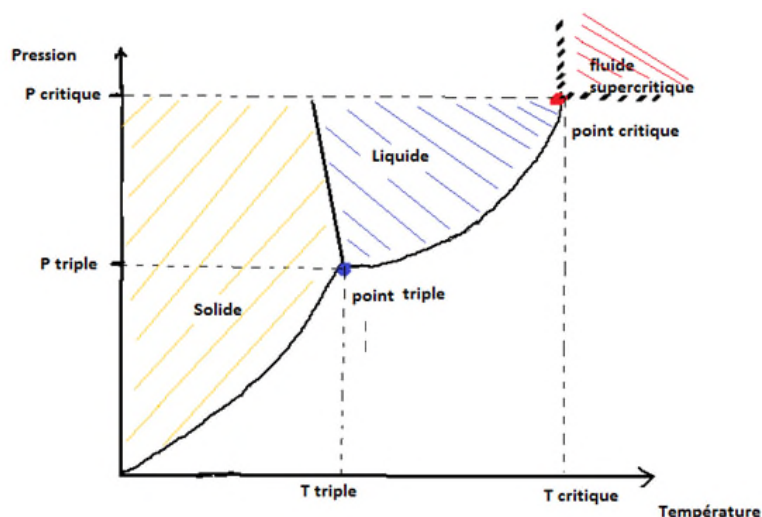


Figure .I. 9. Diagramme de phase d'un composé pur[21]

I.4. 5. Produit final

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, l'évacuation du solvant est réalisée par évacuation rapide, conduisant ainsi à un matériau de très faible densité et une conservation de la structure du réseau du gel. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé aérogel.

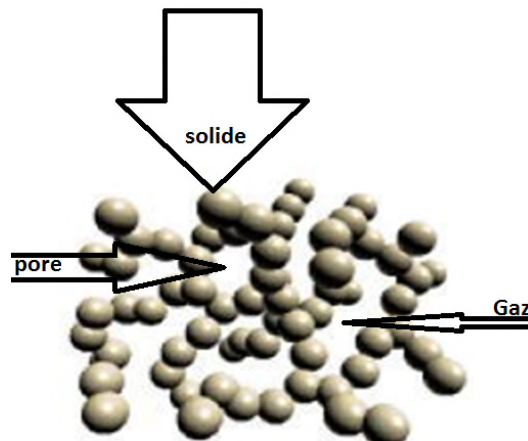


Figure. I.10. Structure d'un aérogel[22].

I.4.6. Les avantages et les inconvénients de sol-gel :

Les avantages de sol-gel :

- ✓ Pureté des précurseurs
- ✓ Bonne homogénéité de la solution des précurseurs
- ✓ Basse température de préparation
- ✓ Accès à une nouvelle composition
- ✓ Dopage facile
- ✓ Possibilité d'obtenir un matériau par le contrôle des paramètres expérimentaux
- ✓ Diversité des formes du matériau (fibres, films, monolithes et poudres).

Les inconvénients de sol-gel :

- ✓ Cout élevé des précurseurs.
- ✓ Reproductibilité difficile des résultats.
- ✓ Grande porosité résiduelle.
- ✓ Carbone résiduel (C atmosphérique et alcools).
- ✓ Procédés longs et complexes.

I.5. Domaines d'applications d'oxyde d'étain :

Le dioxyde d'étain est, grâce à ses propriétés très intéressantes, largement utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince. Les plus importantes sont :

I.5.1. Piles au lithium :

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Le SnO₂ est utilisé comme électrodes dans ce type de piles pour améliorer leurs performances [23-24].

I.5.2. Capteur de Gaz :

Le SnO₂ est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [25].

Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible (en SnO₂) est l'endroit du capteur, sur lequel se produit la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique (figure I.11)).

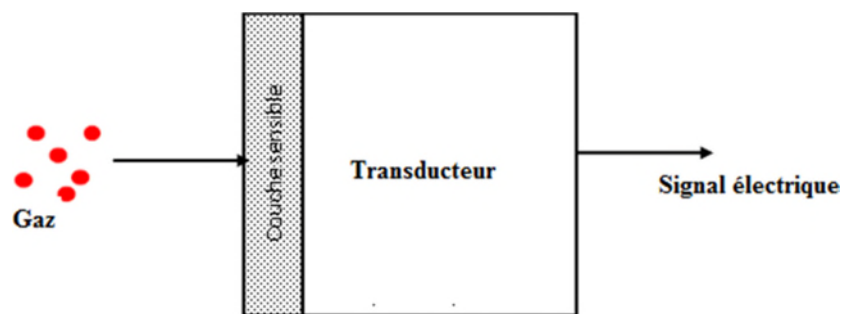


Figure. I.11. Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [26].

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la figure I.12.

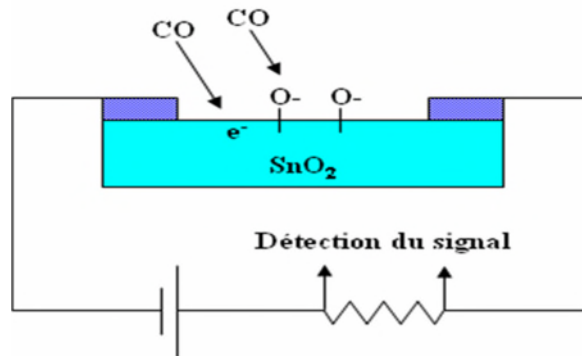


Figure I.12. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [26].

I.5.3. Photovoltaïques :

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain est 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 en un signal électrique.

I.5.4. Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques en remplacement des électrodes en platine ou titane (généralement utilisées).

Chapitre II

Procédures expérimentales et Techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différentes étapes suivies pour l'élaboration des poudres de SnO_2 par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques des différents co-solvants (acétone, éthanol, isopropanol). Aussi, seront décrites les différentes méthodes et techniques de caractérisations utilisées dans ce travail comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Visible et la spectrophotométrie de luminescence (photoluminescence).

II.2 Elaboration des aérogels de SnO_2 :

II.2.1. Protocole suivi

Dans ce travail, des poudres d'aérogels de SnO_2 ont été élaborées par le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique de la solution dans 3 différents co-solvants (acétone, éthanol, isopropanol). Le protocole expérimental suivi est le suivant :

- Verser dans un bécher 100 ml de méthanol (CH_3OH) utilisé comme solvant et 20 g de produit de tétrachlorure d'étain 5-hydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- Maintenir le mélange sous agitation magnétique continue pendant 15 mn à la température ambiante.
- Pour chaque solution, on ajoute 290 ml du co-solvant (acétone, éthanol, isopropanol) à la solution.
- Placer la solution homogène dans l'autoclave (de capacité 1 litre).
- Une fois les conditions supercritiques sont atteintes, on attend

unedizaine de minutes pour stabiliser la solution dans ces nouvelles conditions.

- Evacuer le co-solvant sous forme de gaz et laisser l'autoclave se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante (aux environs de 24 heures).
- Récupérer la poudre au fond de l'autoclave.

II.2.2 Températures et pressions critiques des solvants utilisés

Les séchages supercritiques dans différents solvants ont été réalisés dans les conditions de températures et de pressions regroupées dans le tableau II.1.

Tableau. II.1. Valeur du point supercritique (T_c , P_c) et Volume ajouté des solvants utilisés

Solvant	Pression critique (Bar)	Température critique (°C)	Volume ajouté (mL)
Acétone	60	239	290
Ethanol	70	246	290
Isopropanol	88	242	290

II.2.3. Variation des paramètres P et T des différents solvants dans l'autoclave :

Pour donner un aperçu sur le comportement de la température et de la pression dans l'autoclave en fonction de temps, on représente dans les figures suivantes des allures $T=f(t)$ (figure II.1), $P = f(t)$ (figure II.2) et $P= f(T)$ (figure II.3) pour l'acétone. Les montées en T et P ont le même comportement pour les autres solvants. La durée de chauffage est de l'ordre de 70 mn pour tous les solvants.

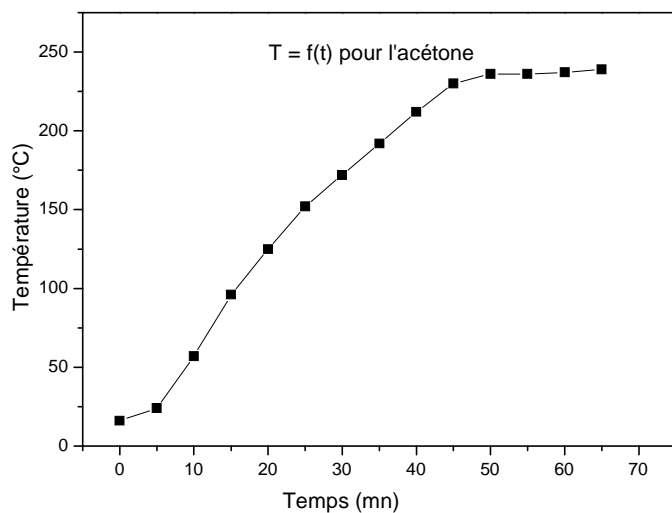


Figure. II.1. Evolution de T en fonction de t pour l'acétone.

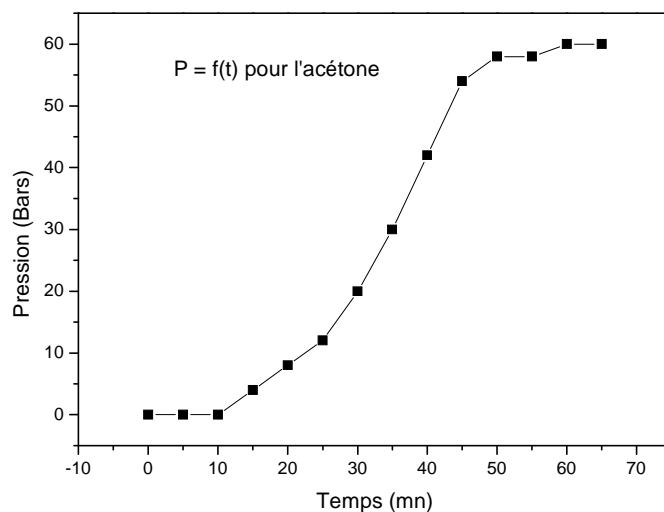


Figure. II.2. Evolution de P en fonction de t pour l'acétone

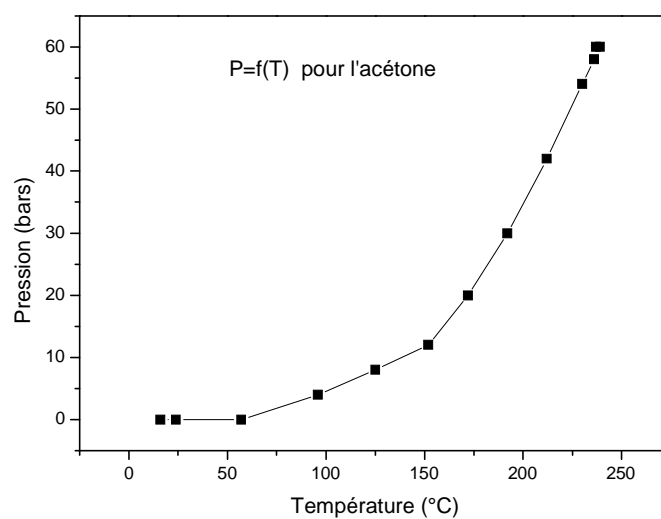


Figure .II.3. Evolution de P en fonction de T pour l'acétone

II.3 Produits chimique utilisés :

Les produits chimiques qui ont été utilisés sont :

- **SnCl₄.5H₂O** : tétrachlorure d'étain 5-hydraté comme précurseurs.
- **CH₃OH** : méthanol utilisé comme solvant.
- **CH₃COCH₃** : l'acétone utilisée comme co-solvant supercritique.
- **C₂H₅OH** : l'éthanol utilisé comme co-solvant supercritique.
- **C₃H₈O** : l'isopropanol utilisé comme co-solvant supercritique.

Les caractéristiques principales des solvants utilisées sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau. II.2. Propriétés physico-chimiques des différents produits utilisés. [27]

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Densité (g/cm ³)	Point d'ébullition (°C)	Apparence	Formule chimique
Tétrachlorure d'étain 5 hydraté	350.57	1500-1630	6.90	1800-1900	Solide blanc ou gris	SnCl ₄ .5H ₂ O
Méthanol	32.00	-94	0.814	64.7	Liquide incolore	CH ₃ OH
Acétone	58	-94.6	0.783	56.1	Liquide incolore	CH ₃ COCH ₃
éthanol	46.00	-114	0.789	78-78.5	Liquide incolore	CH ₃ CH ₂ OH
isopropanol	60.095	-88.5	0.785	82.5	Liquide incolore	CH ₃ CHOHCH ₃

II.4 Appareil de séchage supercritique utilisé

Le séchage supercritique des aérogels de SnO₂ élaborés par le procédé sol-gel modifié est réalisé dans un autoclave de type Parr 4848 Reactor ayant une capacité de 1L. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique commandé par un programmateur de température à 2 vitesses de chauffage. La pression dans l'autoclave est mesurée par un manomètre. Le gel sec (aérogel) est récupéré de l'autoclave après évacuation du solvant supercritique à l'état gazeux. L'image de l'autoclave est montrée sur la figure II.4.

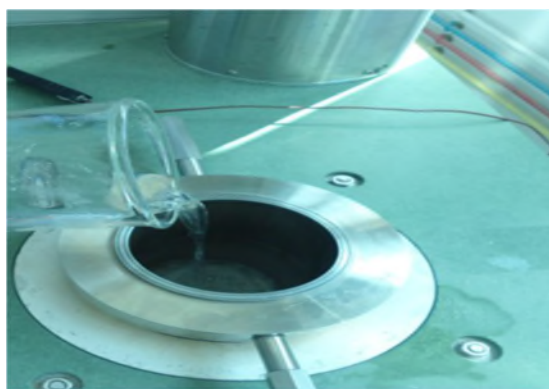
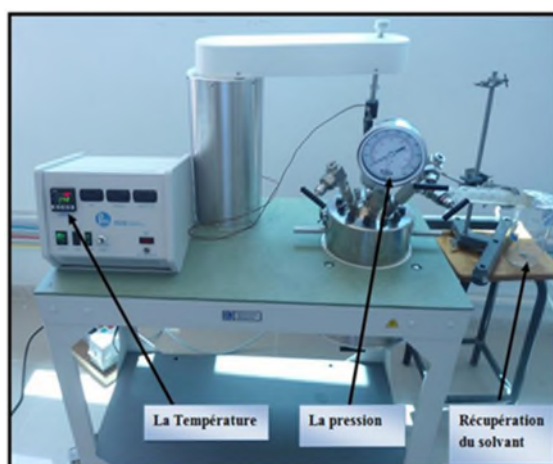


Figure. II.4. Images illustrant l'autoclave utilisé, versement de la solution et poudre récupérée

II.5. Techniques de caractérisation :

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaboré.

II.5.1. Diffraction des rayons X :

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X est une méthode non destructive. Appliquée sur des petites quantités de matière, elle permet principalement d'identifier des phases cristallines des matériaux [28]. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique dans les atomes. Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [29]. Le principe de la diffraction des rayons X est représenté sur la figure II.5.

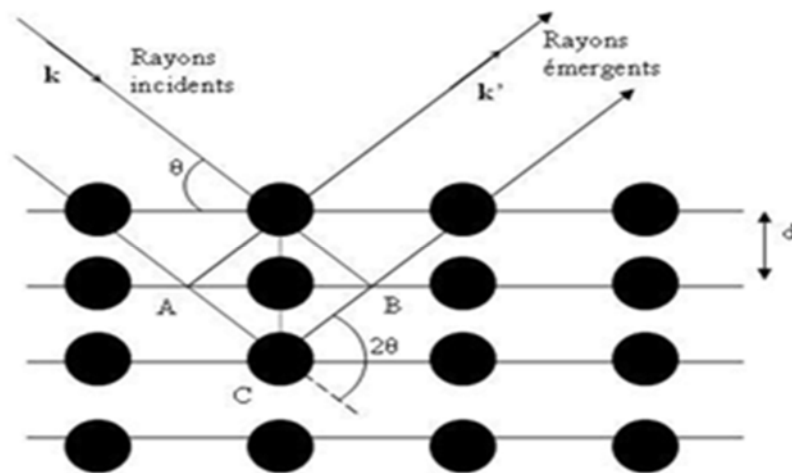


Figure .II.5. Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [29].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

- d = distance inter réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques voisins) ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (nombre entier);
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Le diffractogramme est un enregistrement d'intensité diffractée repérée par les indices de Miller, en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident [28]. 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. Le diffractomètre des RX utilisé est de type Rigaku Miniflex utilisant une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) est représenté sur la figure II.6.



Figure. II.6. Appareillage de diffraction des rayons X utilisé

II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR) :

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les différentes liaisons chimiques dans les échantillons. Cette technique d'analyse permettant de caractériser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR. L'image de cet appareil est illustrée sur la figure II.7



Figure .II.7. Spectrophotomètre IR utilisé

II.5.3.Spectrophotomètre (UV-Visible) :

La technique de spectrophotométrie UV-visible est basée sur la propriété de la matière d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption ou la transmission d'un échantillon pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'onde judicieusement choisie[30].

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de lumière passant dans un échantillon de référence (I_0). Le rapport (I/I_0), appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcentage (%) [30]. Il existe deux types de spectrophotomètres UV-Visible: simple faisceau ou à double faisceau. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau est représenté sur la figure II.8[31]. Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail est de type Thermo-Scientific Evolution 201 et dont l'image est illustrée sur la figure II.9.

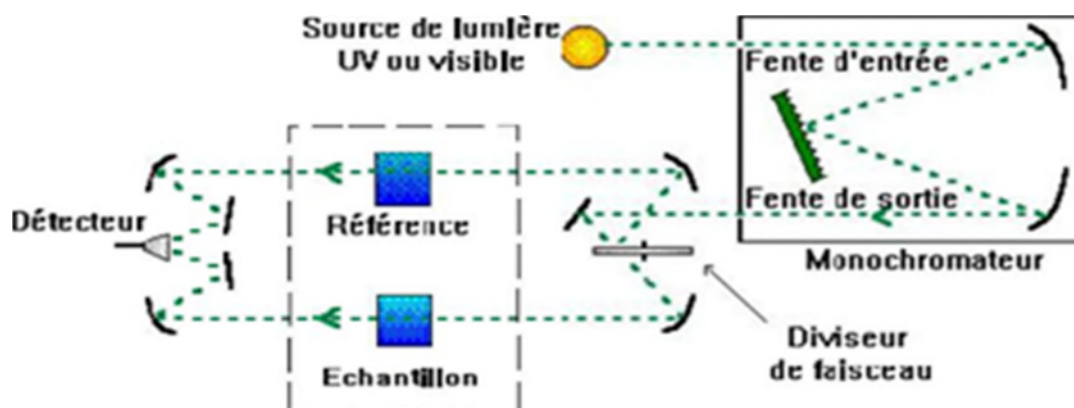


Figure.II.8. Principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau [31].

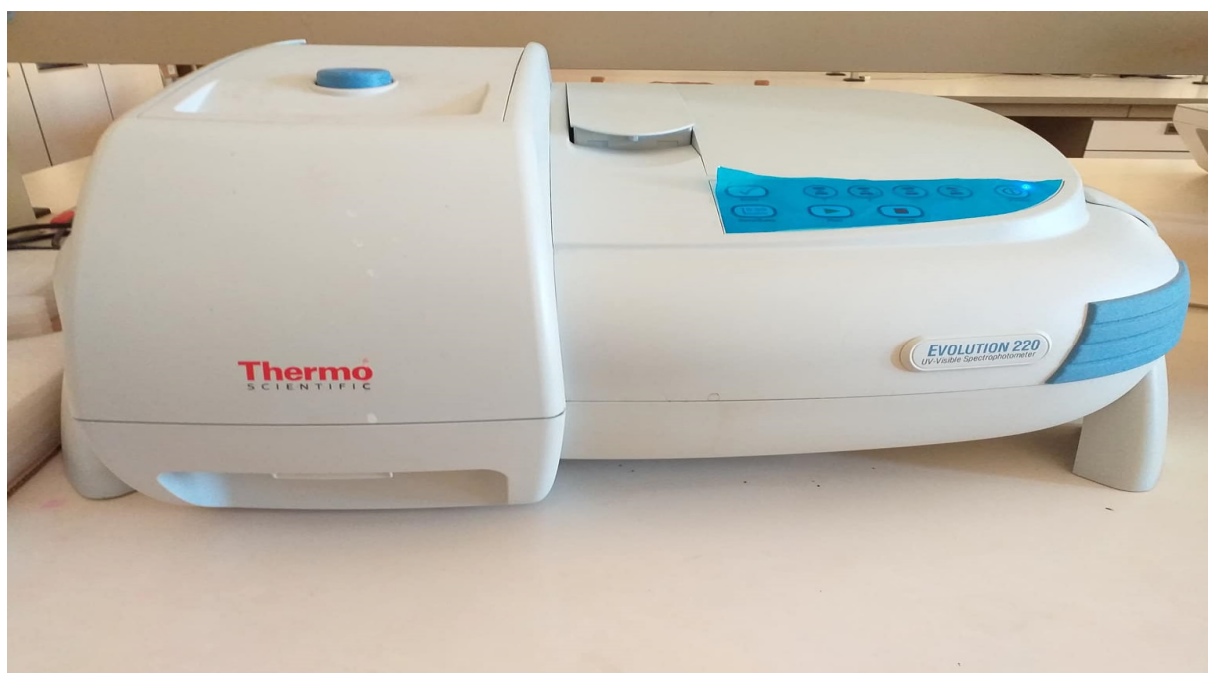


Figure .II.9. Image du spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

II.5.4. Photoluminescence (PL) :

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est basé sur l'excitation des électrons d'un échantillon à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

Le matériau une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certains donnent lieu à des émissions optiques. Le spectre émis est appelé photoluminescence [32]. La technique de photoluminescence sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. C'est une technique non destructive, nécessitant que très peu de manipulation de l'échantillon. Les avantages de l'analyse PL réside dans la simplicité de mesure optique et le pouvoir d'informer sur les propriétés électroniques du matériau [33]. Le principe de base de la photoluminescence est décrit sur la figure II.10.

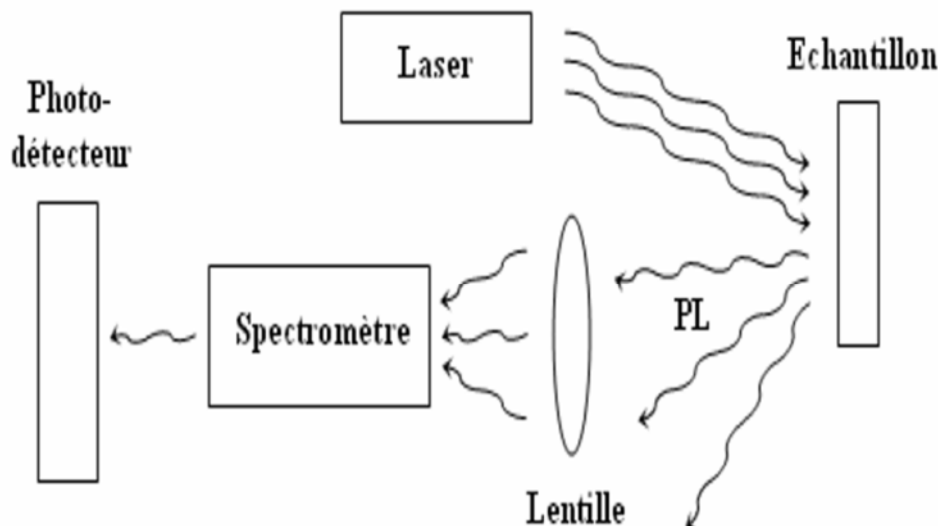


Figure. II.10. Principe de base de la photoluminescence[33].

La photoluminescence consiste à exciter un semi-conducteur par un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieure à sa largeur de bande interdite. L'absorption du rayonnement par le matériau crée des paires électron-trou (excitons), ensuite ils vont se recombiner en émettant de la lumière (PL) qui vont se recombiner. La désexcitation se fait soit par recombinaisons radiatives (émission de photons) soit de façon non radiative (phonons). Elle permet de nous informer sur les différents types de défauts présents dans les échantillons élaborés.

Le spectrophotomètre de luminescence utilisé dans notre travail est de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure II.11.



Figure II.11: Spectrophotomètre de luminescence utilisé

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et interpréter les résultats obtenus après analyse des aérogels élaborés par le procédé sol-gel associé à un séchage dans des conditions supercritiques de 3 co-solvants organiques (acétone, éthanol et isopropanol). Nous allons ensuite comparer les résultats obtenus avec les différents co-solvants et de ressortir l'effet de co-solvant supercritique sur les propriétés structurales et optique des aérogels élaborés.

Les poudres (aérogels) préparés ont été synthétisées à des températures et des pressions différentes (selon le co-solvant utilisé) : acétone (239°C, 60 bars) éthanol (246°C, 70 bars) et isopropanol (242°C, 88bars). Les aérogels élaborés ont été caractérisés par :

1-La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude de l'effet co-solvant (acétone, éthanol, isopropanol) sur des propriétés structurales des aérogels.

2-La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les aérogels.

3- La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés d'absorption optique des particules d'aérogels élaborés.

4- La spectroscopie de photoluminescence pour étudier les propriétés d'émission par les différents défauts présents dans les échantillons.

III.2. Caractérisation structurale

III-.2.1 Diffraction des rayons (DRX)

La DRX est utilisée pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des conditions d'élaboration comme le co-solvant supercritique sur la structure cristallographique des produits élaborés. Dans notre travail, on va étudier les effets des solvants supercritiques acétone, éthanol et isopropanol.

On représente sur la figure III.1 les diffractogrammes des aérogels élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (acétone, éthanol et isopropanol). Les pics

dediffraction sont observés aux positions $2\theta = 26,32 ; 33,87 ; 38,23 ; 51,64 ; 65,06 ; 71,11$ et $79,42^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (112), (202), (321) de la structure tétragonale (rutile) de type cassitérite du dioxyde d'étain SnO_2 dont la Fiche N° 00-001-0625 est présentée sur la figure III.2.

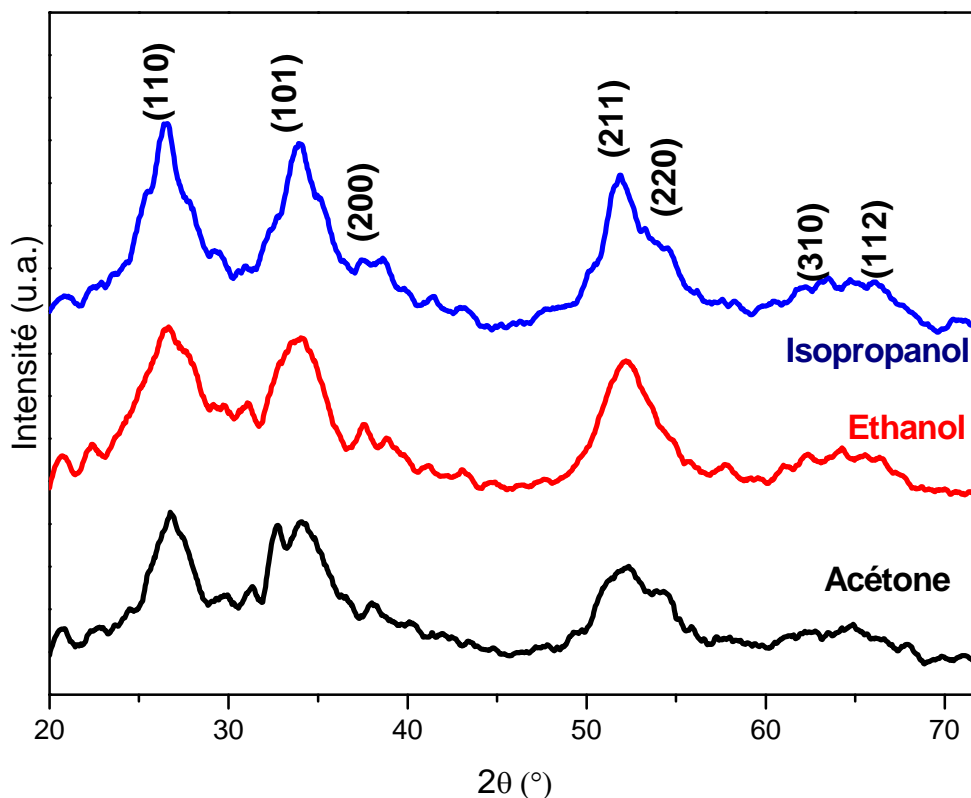


Figure.III.1. Diffractogrammes DRX de SnO_2 élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).

La grande intensité relative de plusieurs pics indique que la croissance des cristallites se fait dans plusieurs directions et implique le caractère polycristallin des aérogels élaborés. Aucun pic correspondant à d'autres phases cristallines n'a été détecté dans la plage des angles 2θ étudiée. Les résultats indiquent que les poudres élaborées sont celles de l'oxyde d'étain pur (SnO_2). On remarque aussi que l'intensité des pics DRX de l'aérogel élaboré dans l'isopropanol supercritique est la plus importante comparée à celle des deux autres solvants (éthanol, acétone). Cela implique que l'aérogel élaboré dans l'isopropanol présente une meilleure cristallinité. On constate aussi que les pics DRX obtenus sont très larges indiquant que les cristallites élaborées sont de tailles nanométriques [34].

Name and formula

Reference code: 00-001-0625
 Mineral name: Cassiterite
 PDF index name: Tin Oxide (SnO₂)

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 a (Å): 4,7200
 b (Å): 4,7200
 c (Å): 3,1700
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Measured density (g/cm³): 6,99
 Volume of cell (10⁶ pm³): 70,62

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,40000	26,189	100,0
2	1	0	1	2,67000	33,537	100,0
3	2	0	0	2,35000	38,269	50,0
4	2	1	1	1,77000	51,596	100,0
5	1	1	2	1,43000	65,186	70,0
6	2	0	2	1,32000	71,403	20,0
7	3	2	1	1,21000	79,079	50,0
8	2	2	2	1,16000	83,219	20,0
9	3	3	0	1,10000	88,898	40,0
10	3	3	1	1,05000	94,381	10,0

Stick Pattern

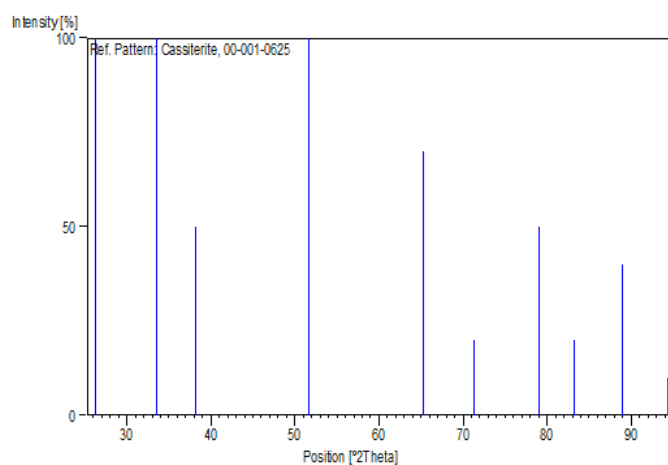


Figure III.2.Fiche N° 00-001-0625 de SnO₂

➤ Calcul des paramètres de maille

La cassitérite est une structure tétragonale quadratique dans laquelle la distance inter-réticulaire est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

À partir de la loi de Bragg, on obtient :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 * \sin \theta} \quad (2)$$

À partir du plan (1 1 0) et des équations (1) et (2) tire les expressions des paramètres $a = b$ de la maille élémentaire :

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

Les valeurs du paramètre a trouvées sont : 4.69 Å (acétone), 4.70 Å (éthanol) et 4.74 Å isopropanol.

De même, à partir du plan (101) on trouve le paramètre c , comme suit:

$$\frac{1}{d_{101}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad (4)$$

$$d_{101} = \frac{\lambda}{2 * \sin \theta} \quad (5)$$

Ensuite, on tire

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{101}^2} - \frac{1}{a^2} \quad (6)$$

Les résultats trouvés pour le paramètre c sont : 3.21 Å (acétone), 3.21 Å (éthanol) et 3.16 Å (isopropanol).

➤ **Calcul du volume de la maille**

Comme la maille est tétragonale, son volume est donné par la relation :

$$V = a^2 c \quad (7)$$

➤ **Calcul de la taille des cristallites**

La taille des cristallites lorsqu'elles sont sphériques est calculée à partir de la position et de l'élargissement des pics DRX en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Avec :

D : la taille des cristallites mesurée en Å.

β : largeur à mi-hauteur du pic exprimée en radians comme le montre la figure III.3.

θ : la position angulaire 2θ du pic de diffraction considéré.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés mesurée en Å (1.54 Å)

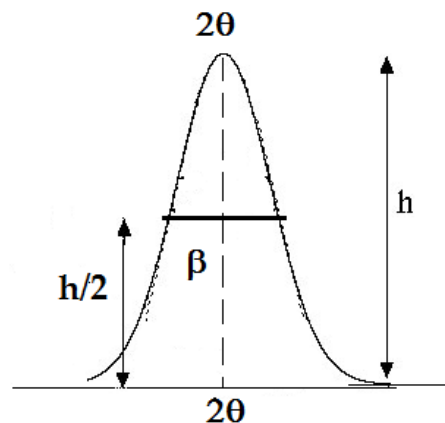


Figure.III.3. Illustration du pic à partir duquel la taille des cristallites est calculée (formule de Sherrer).

Les paramètres de maille a et c , le volume V et la taille des cristallites D des aérogels élaborés dans différents solvants supercritiques sont représentés dans le tableau III-1.

Tableau.III.1. Paramètres de maille a et c , D , V pour les différents aérogels.

Solvant supercritique	D (nm)	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Acétone	3.9	4.69	3.21	70.61
éthanol	2.9	4.70	3.21	70.91
isopropanol	4.5	4.74	3.16	70.99
Fiche N° 00-001-0625	//	4.72	3.17	70.62

D'après le tableau, on constate que la taille des cristallites est inférieure à 5 nm, ce qui donne une poudre d'aérogel superfine et confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (élargissement des pics de diffraction).

Les valeurs des paramètres de maille données par la fiche N°00-001-0625 sont $a=4.72\text{Å}$ et $c=3.17\text{Å}$. Ceci nous permet de dire que le paramètre a des cristallites des aérogels de SnO₂ élaborés dans l'acétone et l'éthanol est plus petit (4.69 et 4.70Å) que celui de SnO₂ standard, par contre le paramètre c , il est plus grand (3.21 Å). L'aérogel élaboré dans l'isopropanol présente une valeur de paramètre a plus grande (4.74 Å) et une valeur de c (3.16 Å) presque identique à celle du SnO₂ standard. Ce qui montre que l'aérogel élaboré dans l'isopropanol présente une structure plus proche de celle du standard (N°00-001-0625). Ceci peut s'expliquer par le stress exercé sur les particules de SnO₂ pendant le processus d'élaboration par les solvants supercritiques. On peut affirmer que l'éthanol et l'acétone supercritiques exercent des contraintes de compression suivant l'axe c par contre, l'isopropanol exerce des contraintes de compression suivant des directions perpendiculaires à l'axe " c ".

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

Les liaisons chimiques qui apparaissent dans les aérogels SnO₂ obtenus par séchage supercritique dans différents solvants organiques ont été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge. Les spectres FTIR des aérogels obtenus sont représentés par la figure III.4. La région balayée s'étale de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹.

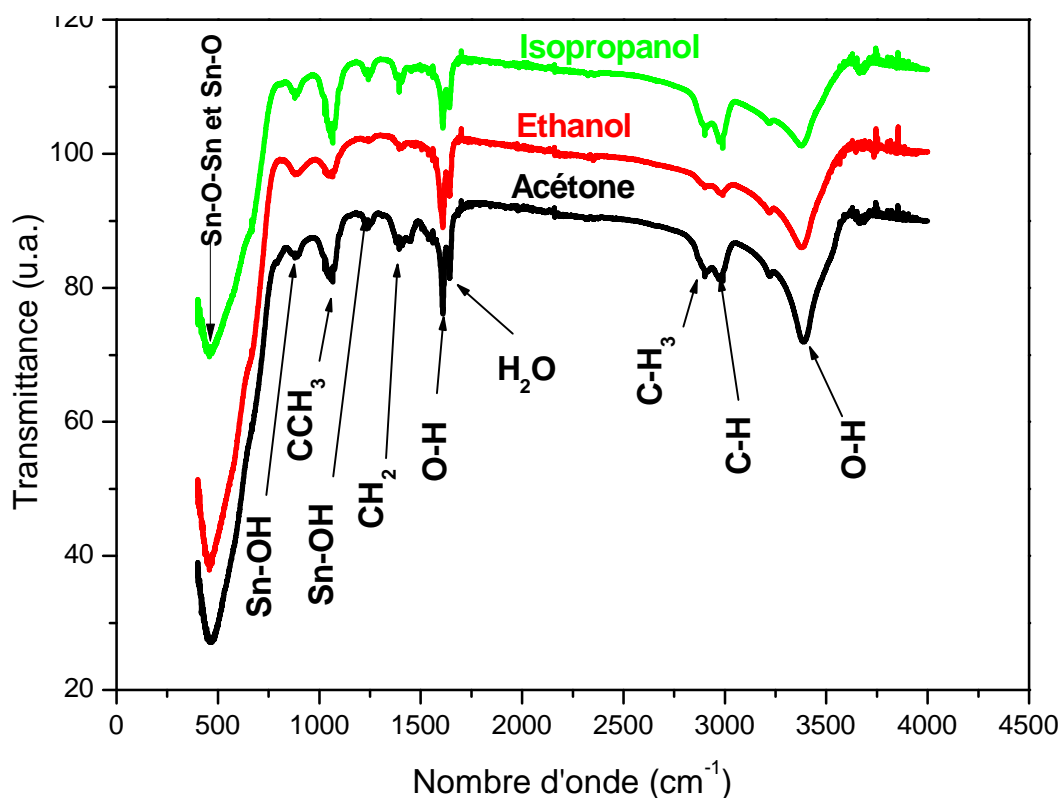


Figure. III.4. Spectres ATR (Attenuated Total Réflectance ou Réflectance Totale Atténuée) des aérogels de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).

On constate que les spectres infrarouges représentés sur la figure III.4 présentent les mêmes bandes d'absorption qui diffèrent uniquement par leurs intensités. Cette absence de bandes caractéristiques de chaque solvant supercritique indique que les trois solvants utilisés conduisent à l'obtention d'aérogel de SnO₂ possédant les mêmes compositions chimiques. La différence dans les intensités est liée uniquement au nombre de liaisons chimiques qui vibrent à une fréquence donnée, qui est à son tour, fonction du nombre de nanoparticules présentes dans les aérogels. D'après les spectres, l'aérogel SnO₂ obtenu dans l'éthanol supercritique présente une meilleure pureté étant donné que les intensités des bandes caractéristiques des liaisons organiques sont très faibles et que la bande relative à l'oxyde d'étain est plus importante. Pour l'obtention d'aérogel de SnO₂ pur, l'utilisation de l'éthanol comme liquide supercritique est nécessaire. Ces bandes devraient normalement disparaître avec un recuit thermique adéquat.

A partir de ce diagramme spectral présenté, la bande d'absorption la plus intense située entre 400 et 780 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations Sn-O et O-Sn-O de SnO₂ [35,36]. Cette bande

est plus intense dans l'aérogel élaboré dans l'éthanol supercritique. La position exacte de la bande diffère légèrement d'un solvant à un autre.

Le large pic aux environs de 3400 cm^{-1} est assigné à la vibration d'élongation de la liaison O-H) dû à la présence de traces d'eau dans les aérogels élaborés. De même, la bande située à 1636 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des groupes hydroxyles (H-O-H)[37].

Une bande de très faible intensité aux environs de 2370 cm^{-1} est due à l'absorption atmosphérique de la molécule CO [38]. Des autres bandes liées à Sn sont détectées à 876 et 1227 cm^{-1} . Ces bandes sont celles des vibrations de la liaison Sn-OH [39].

Toutes les bandes d'absorption sont attribuées et regroupées dans le tableau III.2 avec des références bibliographiques consultées.

Tableau .III.2.Bandes d'absorption des aérogels de SnO₂ élaborés présentes dans les spectres FTIR.

Position des bandes (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3400	O-H	[40]
2977	C-H	[40]
2897	CH ₃	[40]
1636	H ₂ O	[37];[39] ;[41] ;[42]
1610	O-H	[40]
1398	CH ₂	[40]
1227	Sn-OH	[39] ;[41] ;[43]
1057	C-CH ₃	[40]
876	Sn-OH	[39]
400-780	Sn-O-Sn et Sn-O	[35] ;[36]
2370	CO ₂ atmosphérique	[38]

III.3. Caractérisations optiques

III.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les aérogels de SnO₂ élaborés dans différents solvants supercritiques ont fait l'objet d'une analyse par la spectrophotométrie UV-Visible entre 200 et 900 nm. Les spectres d'absorption pour les 3 aérogels sont représentés sur la figure III.5. On constate que l'allure des spectres d'absorption optique des 3 aérogels est la même. Les spectres s'étalent sur toute la région UV-Visible indiquant que les particules élaborées absorbent dans tout le spectre étudié. Ce spectre représente une ensemble de bande d'absorption excitonique reflétant le caractère de discrétisation des niveaux énergétiques qui se manifestent lorsque la taille des cristallites diminue (effet quantique) comme dans notre cas. L'absorption des particules élaborées dans l'éthanol et l'acétone se fait de la même manière et avec les mêmes intensités. L'intensité des bandes d'absorption des particules d'aérogel élaboré dans l'isopropanol supercritique est inférieure à celle des particules élaborées dans les autres solvants, indiquant que le nombre de cristallites qui absorbent est plus important dans les aérogels élaborés dans l'acétone et l'éthanol.

Le SnO₂ présente un gap optique situé entre 3.6 et 4.1 eV [8]. Ce qui signifie que l'absorption optique maximale entre la bande de valence vers la bande de conduction (bande à bande) doit s'observer entre 302 et 344 nm. Dans nos spectres, les bandes les plus importantes sont aussi situées dans la même gamme de longueurs d'onde. Ce qui montre que les cristallites de SnO₂ élaborées présentent des gaps optiques situés entre 3.6 et 4.1 eV. Le spectre large UV-Visible est composé d'une somme d'un très grand nombre de bandes d'absorption. Ces bandes sont due à l'absorption des électrons de la bande de valence vers des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite. Ces niveaux sont dus aux défauts intrinsèques présents dans les aérogels comme les lacunes de Sn⁴⁺, les lacunes d'oxygène, l'oxygène en position interstitielle, de Sn⁴⁺ en position interstitielle, sites de Sn occupé par O²⁻, sites de O²⁻ occupés par Sn⁴⁺.

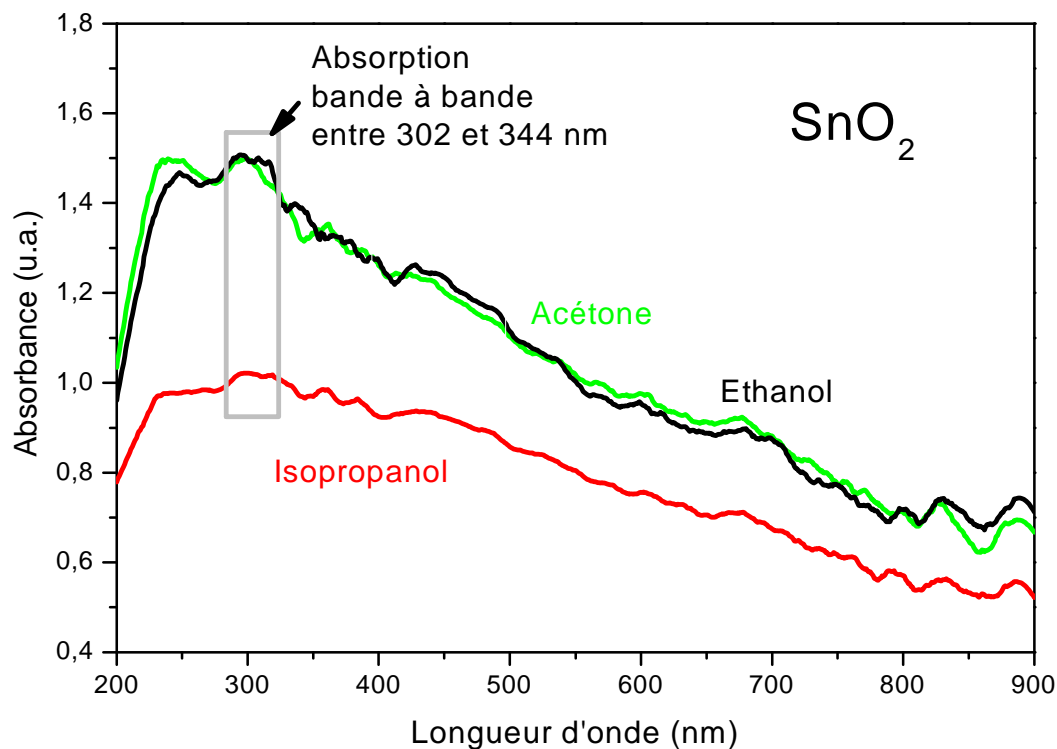


Figure .III.5. Spectres UV-Visible des aérogels de SnO₂ élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).

III.3.2. Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie qui permet de caractériser les propriétés optiques des matériaux à étudier. Dans le cas d'un semi-conducteur, les électrons de la bande de valence sont excités à l'aide d'un laser d'énergie supérieure à celle de la bande interdite et passent ensuite vers la bande de conduction. Des paires électrons-trous (excitons) sont ainsi créées et se recombinent ensuite avec émission de photons (lumière). La mesure de cette énergie lumineuse émise indique la nature de la recombinaison. La configuration expérimentale de la PL nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau en fonction de la longueur d'onde. L'étude de ce type de spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés du matériau telles que son gap optique, sa composition ainsi que la présence d'éventuels défauts intrinsèques ou extrinsèques. Des fois, cette recombinaison se fait sans émettre de photons et l'énergie de l'électron est alors absorbée par le réseau (création d'un phonon). Cette

recombinaison est dite non-radiative.

Les spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de SnO₂ élaborés dans trois solvants supercritiques (acétone, éthanol et isopropanol) sont représentés sur la figure III.6. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation égale à $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$ et la collecte des photons émis est réalisée à partir de 360 nm . Le pas et la vitesse de balayage ont été fixés à 0.1 nm et 200 nm/mn , respectivement.

Les 3 spectres des 3 aérogels ont la même forme, possèdent les mêmes bandes d'émission qui diffèrent uniquement en intensité. Le spectre le plus intense est celui de l'aérogel élaboré dans l'éthanol supercritique, par contre le spectre qui possède la plus faible intensité est celui de l'aérogel élaboré dans l'isopropanol supercritique. Ceci montre que le nombre de recombinaisons radiatives présentes dans les aérogels dépend fortement des conditions de séchage supercritiques de ce matériau ou de la nature du solvant supercritique utilisé. Ce nombre est plus grand dans l'aérogel élaboré avec l'éthanol et il est plus petit dans celui élaboré avec l'isopropanol.

Dans la plage 325-450 nm, les spectres sont composés de deux bandes d'émission larges qui se trouvent dans la partie ultraviolette. L'une est centrée à 364 nm et l'autre à 396 nm.

De façon générale, il y a presque toujours une large et intense bande d'émission dans les oxydes semi-conducteurs qui correspond aux transitions bande à bande. Dans ce type de matériaux, il y a deux mécanismes d'émission qu'on rencontre fréquemment. Le premier est la recombinaison directe de l'électron de la bande de conduction et un trou dans la bande de valence et qui donne lieu à une très forte émission. Le gap optique de SnO₂ est de 3.6 eV pour le massif et cette valeur augmente pour atteindre 4.1 eV pour des nanoparticules de ce même matériau. Ce qui montre que l'émission bande à bande dans le SnO₂ massif doit s'observer entre 345 et 350 nm.

Mais, dans notre cas, la bande d'émission la plus proche du gap est observée à 364 nm (3,40 eV). Par conséquent, l'émission bande à bande n'a pas été réalisée dans notre cas, qui est d'ailleurs, le résultat trouvé par beaucoup de chercheurs. Par exemple, Kim et al. [44] ont préparé des couches minces de SnO₂ sur InP et ont constaté aussi l'absence de l'émission bande à bande et ils l'ont expliqué par la limite de détection de la PL dans la gamme spectrale du gap optique de SnO₂. Nous pensons que la recombinaison des électrons avec les trous dans la plage des longueurs d'onde associées au gap optique de SnO₂ se fait sans émettre de photons, c'est à dire les transitions sont non radiatives (phonons). La bande à 364 nm est

probablement due à la recombinaison des électrons des états localisés se trouvant sous la bande de conduction (dans la bande interdite) vers la bande de valence. Ceci représente le second cas de recombinaison (entre les états localisés et la bande de valence ou entre eux). Ces centres luminescents proches de la bande de conduction jouent le rôle de donneurs et sont créés dans le SnO_2 par les ions Sn^{4+} en positions interstitielles et par les lacunes d'oxygènes [45]. D'autre part, Brovelli et al. [46] ont montré que des lacunes d'oxygène dans des nanocristaux de SnO_2 dopé erbium génèrent des états localisés (agissant comme centres radiatifs en PL) sous forme de niveaux donneurs peu profonds entre 0,03 et 0,3 eV en dessous du bas de la bande de conduction SnO_2 . Par conséquent, la bande d'émission observée au voisinage de 364 nm est probablement due aux lacunes d'oxygène dans les aérogels de SnO_2 qui forment un niveau donneur d'énergie à 0.2 eV en dessous des bords de la bande de conduction.

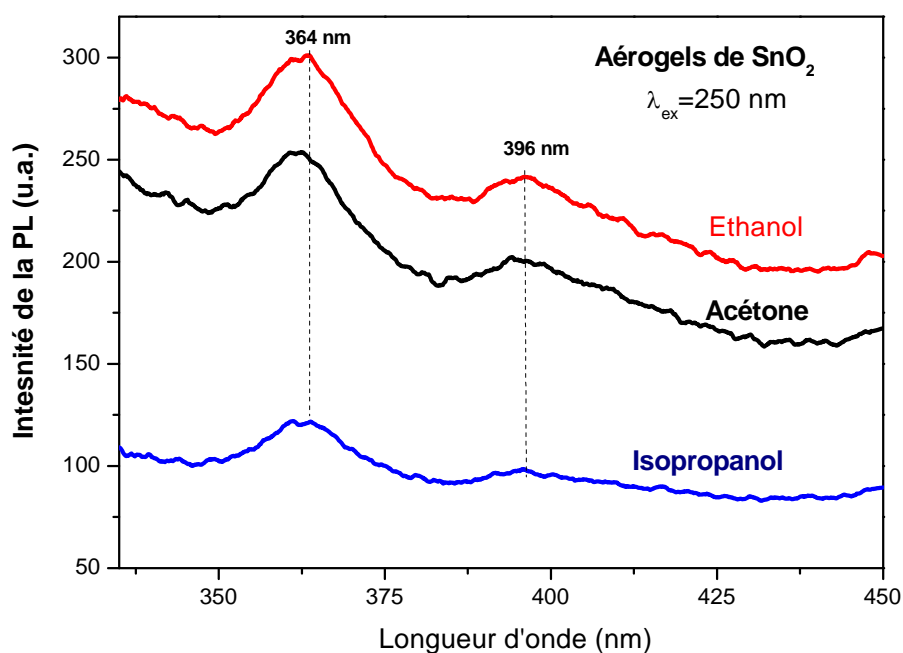


Figure.III.6. Spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de SnO_2 élaborés dans les conditions supercritiques de 3 solvants (isopropanol, éthanol et acétone).

La bande d'émission observée à 396 nm est aussi probablement due aux lacunes d'oxygène. Il a été montré que dans les couches minces de SnO_2 et avec

une excitation de 330 nm, une bande d'émission très importante apparaît à 396 nm[47]. De même, l'émission bande à bande n'a pas été observée. Les auteurs de ce travail ont attribué l'origine de l'émission à 396 nm aux lacunes d'oxygène qui interagissent avec l'étain inter facial et conduisent à la formation d'un nombre considérable de niveaux piégés donnant lieu à une émission PL élevée à 396 nm [44].

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optique des aérogels de SnO₂, synthétisés par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de trois solvants organiques (acétone (239 °C, 60 bars), éthanol (246 °C, 70 bars) et isopropanol (242 °C, 88 bars)). La source des ions métalliques est le tétrachlorure d'étain (SnCl₄, 5H₂O). Les poudres obtenues ont été caractérisées par la DRX (diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de photoluminescence.

La DRX a montré que les poudres synthétisées sont formées de nanoparticules SnO₂ de structure tétragonale de type rutile et de taille inférieures à 5 nm. La diffraction des pics est plus intense dans l'aérogel élaboré dans l'isopropanol. Comparé au SnO₂ standard, le paramètre $a = b$ a été trouvé plus petit dans les aérogels élaborés dans l'acétone et l'éthanol contrairement au paramètre c . Dans l'aérogel élaboré avec l'isopropanol, l'inverse a été obtenu. Ce résultat montre que le stress exercé sur les particules de SnO₂ pendant le processus d'élaboration dépend des conditions supercritiques et de la nature du solvant utilisé: l'éthanol et l'acétone exercent des contraintes de compression suivant l'axe c par contre, l'isopropanol exerce des contraintes de compression suivant des directions perpendiculaires à l'axe c .

Les spectres ATR ont confirmé la formation de SnO₂ par la présence des liaisons Sn-OH, Sn-O et Sn-O-Sn dans les aérogels obtenus. Ces bandes sont plus intenses dans l'aérogel élaboré avec l'éthanol. La position des différentes bandes d'absorption diffère légèrement d'un solvant à un autre. L'effet du solvant supercritique est observé au niveau de l'intensité des différentes bandes d'absorption infrarouge.

L'analyse par spectroscopie UV-visible montre que les nanoparticules élaborées absorbent dans tous les spectres investis. La bande la plus intense est observée entre 302 et 344 nm correspondant à l'absorption bande à bande (gap optique entre 3.6 et 4.1 eV). Le spectre étendu des aérogels élaborés indique l'existence de beaucoup de niveaux énergétiques créés par des impuretés intrinsèques comme les

Conclusion générale

lacunes d'oxygène et le Sn interstitiel. L'effet du co-solvant s'observe uniquement dans l'intensité des bandes d'absorption.

Les spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de SnO₂ élaborés possèdent les mêmes bandes d'émission qui diffèrent uniquement en intensité. Le spectre le plus intense est obtenu avec l'éthanol et le plus faible avec l'isopropanol. Ceci montre que le nombre de transitions radiatives présentes dans les aérogels dépend fortement des conditions de séchage supercritiques. Les transitions radiatives bande à bande sont absentes dans les spectres indiquant que les recombinaisons des électrons de BC vers BV se font de façon non radiatives (phonons) dans les aérogels élaborés. Les spectres ont la même allure et sont composés de deux bandes d'émission UV à 364 nm et 396 nm. La première est due aux lacunes d'oxygène et aux Sn⁴⁺ interstitiels et la seconde, aux lacunes d'oxygène qui interagissent avec les ions Sn⁴⁺ se trouvant aux interfaces. L'effet des conditions supercritiques est observé dans la nature des recombinaisons (radiatives ou non radiatives) des électrons entre les niveaux d'énergies localisés dans la bande interdite et les trous de la bande de valence.

Références bibliographiques

- [1] CHAPPEL S., CHEN S.-G., ZABAN A. « TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells ». *Langmuir*. 2002. Vol. 18, n°8, p. 3336-3342.
- [2] M.Nicolas Sergent ; dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application a la catalyse de NO_x, thèse doctorat ,2003.
- [3]R.B. Vasiliev, M.N. Rummyantseva, S.E. Podguzova, A.S. Ryzhikov, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov, *Mater. Sci. Eng., B* 57 (1999) 241-246.
- [4] : Mr. A. MAIZIA, « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'étain (ZnO et SnO₂) » , mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF,2013
- [5] : M. Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1999).
- [6] : M, Frédérie Parret, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2006)
- [7] : P. R. Ribic , G. Bratina, « Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing», *Surf. Sci.* 601(2007)44.
- [8] : Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, *J. Cryst. Growth*259 (2003) 282-285.
- [9]: K. TAWOUS, « Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [10] : Kohnke .E.E, « Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals», *Phys. Chem. Solids*, 23, 1557. 1962.
- [11]: Reimann .K, and Steube. M, «Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂», *Solid State Commun.* 105, 649. 1998.
- [12]: W. Hamd, «Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂ », Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009).

- [13] : T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Ohteram, T. Tamamura et S. Kawakami. « Photonic crystals for the visible range fabricated by autocloning technique and their application. *Optical and Quantum Electronics* », **34**(1-3) (2002), 63-70
- [14] : MOUNIRA Gabis et HADIKA Kissous « Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO /Al/SiO₂ par voie sol-gel», Mémoire de Master, r université de Bejaia génie des procédés 2013-2014.
- [15] : Collignon, F., *Cahier technologique Sol-Gel*. 2008.
- [16] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [17] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [18] : T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859-860.
- [19] : K. Mouhli et K. Taraft, « Elaboration des couche minces de ZnO : Al par le procédé sol- gel », mémoire DEUA, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [20] : K.T. RamaKrisha Reddy, T.B.S. Reddy ,.Forbes et R.W.Miles, « In vitro mechanistic differences in benzo pyrene-DNA adduct formation using fishlver and mussel digestive gland microsomal activating systems». *Surface and Coatings Technology*, **160** (2002), 151-152.
- [21]: R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, « The properties of gases and liquids», Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- [22]: H. Zhang and J. Banfield, « Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂», *Journal of Physical Chemistry* 2000 B 104, 3481.
- [23] : Benjamin Laforge, These de Doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine École des Mines de Nancy (2006)

[24]: Francesca Di Lupo, Claudio Gerbaldi, Giuseppina Meligrana, Silvia Bodoardo, Nerino Penazzi Int. J. Electrochem. Sci, **6**(2011)3580 – 3593.

[25]: C. Matei Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonman and M. Lumbreras, Journal of the European Ceramic Society, vol **27** issue 1, (2007), 207-213.

[26]: H. SEFARDJELLA , « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », Thèse de Doctorat, Université 20 août 1955- Skikda, 2015.

[27] : MEDDOURIM , « Synthèse par le procédé sol-gel modifié des agrégats nanométriques de ZnO pur et dopé Ce : étude des propriétés structurales et optiques », Thèse doctorat, Université A/Mira, Bejaia 2014/2015.

[28] : S.MEHADJEBI, « La synthèse des nano poudre de CuO avec la méthode précipitation Sol -Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, thèse de magister, Sciences des Matériaux », Université mentouri ,2015

[29] : Akmoun Dalila et AOURIR Fouzia « Effet du Co-solvants sur les propriétés structurels et morphologiques des xérogels de TiO₂ dopé Cérium », Mémoire de de Master, Chimie des matériaux, Université de Bejaia 2015 – 2016.

[30] : F. Collignon, « Cahier Technologie Sol-Gel », Février 2008.

[31] : Benidiri Bahia et Alilat Slilouane « Effet de recuit sur les propriétés structurales et morphologiques de aérogels de TiO₂ élaboré dans l'éthanol supercritique ». Université de Bejaia, Chimie des matériaux, 2015-2016.

[32] : Frank Wagner, Laurent Gallais, Jean-Yves Natoli, Mireille Commandré Institut Fresnel, Domaine universitaire de St Jérôme 13397 Marseille Cedex 20 – France.

[33]: Timothy H. Gfroerer, Davidson College, Davidson, « USA Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces in Encyclopedia of Analytical Chemistry » R.A. Meyers (Ed.) pp. 9209–9231 John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).

[34]: J-P. Eberhart. « Analyse structurale et chimique des matériaux ». Edition Bordas, Paris. (1989) 614.

[35]: H.A. Avila, J.E. Rodriguez-Paez, « Solvent effects in the synthesis process of tin oxide», *Journal of Non-Crystalline Solids* 355(14-15) (2009) 885-890.

[36]: B. Orel, U. Lavrencicstangar, Z. Crnjakorel, P. Bukovec, M. Kosec, « Structural and ftir spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂-Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route », *Journal of Non-Crystalline Solids* 167(3) (1994) 272-288.

[37]: A Bertoluzza, C Fagnano, M.A Morelli, V Gottardi, M Guglielmi, « Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass»*J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 117.

[38]: J.R. Sohn, «Nitromethane sensing characteristics of SnO₂ gas sensors and infrared spectroscopic study», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 8(4) (2002) 386-392.

[39]: E.W Thornton, P.G Harrison, Tin oxide surfaces. Part 1. - Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 71 (1975) 461-472.

[40]: P. Innocenzi, « Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview », *Journal of Non-Crystalline Solids* 316(2-3) (2003) 309-319.

[41]: D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, «Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂», *Catalysis Today* 70 (2001) 139-154.

[42]: H.A. Avila, J.E. Rodriguez-Paez, Solvent effects in the synthesis process of tin oxide, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355(14-15) (2009) 885-890.

[43]: B. Orel, U. Lavrencicstangar, Z. Crnjakorel, P. Bukovec, M. Kosec, «Structural and ftir spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂-Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route», *Journal of Non-Crystalline Solids* 167(3) (1994) 272-288.

[44]: T. W. Kim, D. U. Lee, and Y. S. Yoon, « Microstructural, electrical, and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices», J. Appl. Phys. 88, 3759 (2000).

[45] : Brajesh Nandan ,B. Venugopal ,S. Amirthapandian , B. K. Panigrahi ,P. Thangadurai «Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO₂ nanoparticles: structural and optical studies», J Nanopart Res (2013) 15:1999

[46]: Brovelli S, Chiodini N, Meinardi F, Lauria A, Paleari A, « Ultraviolet free-exciton light emission in Er-passivated SnO₂ nanocrystals in silica». Appl Phys Lett 89:153126(2006)

[47]: S. Sujatha Lekshmy, L. V. Maneeshya, P. V. Thomas and K. Joy, «Intense UV photoluminescence emission at room temperature in SnO₂ thin films», Indian J Phys (2013) 87:33–38.