

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr. Khaled AISSAOUI

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse et étude des propriétés optiques du composé
 Zn_2SnO_4

Soutenu le : 22 Juin 2022

Devant le jury:

- | | | |
|------------------|------|--------------|
| • Mr. M. DEBDAB | Prof | Président |
| • Mme. M. DRISSI | Prof | Examinatrice |
| • Mr. A. KADARI | Prof | Encadrant |

Année Universitaire 2021/2022



Toute notre parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

*Nous remercions nos familles **AISSAOUI** qui nous ont toujours encouragé et soutenu durant toutes nos études.*

*Nous tenons à remercier mon encadreur monsieur le professeur **KADARI AHMED** qui m' a guidés durant toutes les étapes de ce travail, pour son soutien, ses conseils judicieux et sa bienveillance sur nous.*

*Ainsi, nous exprimons notre profonde reconnaissance aux membres de Jury monsieur prof. **M. DEBDAB**, et madame prof. **M. DRISSI** d'avoir accepté d'examiner notre manuscrit et de soulever les critiques nécessaires afin d'enrichir nos connaissances et d'apporter un plus à notre travail, sans oublier de remercier tous les enseignants qui nous ont formé.*

Enfin nous remercions tous les personnes de près ou de loin pour leurs aide et surtout pour leurs soutient.



Qu'Allah soit loué , celui qui nous a appris ce que nous ne savions pas

Je dédie ce modeste travail

A mes parents

A tous ceux qui nous sont chers

A tous mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin,

Aux étudiants et étudiantes de notre promotion

Liste des abréviations

BI	Bande Interdite
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
EMR	Électromagnétique Radiations
Sol-gel	Solution gélification
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
UV-Vis	Ultraviolet –Visible
DRX	Diffraction des Rayons X
FT-IR	Fourier Transformer Infra Red
E_f	Energie de Fermi

Liste des figures

Chapitre -I-

Figure I-1 : Structure cristallographique de Zn_2SnO_4	03
Figure I-2 : Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.	06
Figure I-3 : Types de défauts ponctuels dans un cristal.....	07
Figure I-4 : Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin..	08
Figure I-5 : Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl): (a) défaut de Schottky; (b) défaut de Frenkel.....	09

Chapitre -II-

Figure II-1 : Description schématique du processus de polymérisation Sol-gel.....	13
Figure II-2 : Méthode de synthèse du Sol-gel.	14
Figure II-3 : Structure d'un aérogel.	15
Figure II-4 : Représentation schématique du spectrophotomètre à faisceau unique....	17
Figure II-5 : Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau....	18
Figure II-6 : Schématique représentation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et concentration	19
Figure II-7 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.....	19
Figure II-8 : composant de base d'un FT-IR.....	20
Figure II-9-a : Spectre d'absorbance de l'acide lactique	21
Figure II-9-b : Spectre de transmission de l'acide lactique.....	22
Figure II-10 : Région infrarouge moyen et bandes défèrent liaison.....	22
Figure II-11 : Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR.....	23
Figure II-12 : Diffraction des rayons X sur poudre	24

Figure II-13 : La géométrie de la loi de Bragg pour diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins (hkl)	25
Figure II-14 : Diffractogramme DRX pics cristallins et amorphe.....	25
Figure II-15 : Diffractogramme illustre comment calculer la largeur à mi hauteur β ..	26
Figure II-16 : appareille Diffraction de rayon X.....	26

Chapitre –III-

Figure III-1-a : protocole des préparation solution Zn_2SnO_4 pur.....	28
Figure III-1-b : protocole des préparation solution Zn_2SnO_4 dopé par différents éléments de terre rare.....	29
Figure III-2 : Variation de la transmission UV-Visible (T) en fonction de la longueur d'onde (λ).	30
Figure III-3-a : Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie.....	31
Figure III-3-b : Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie.....	31
Figure III-4 : Diffractogrammes DRX de stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopés	33
Figure III-5 : Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde.....	34

Liste des tableaux

Chapitre –III-

Tableau III-1 : Valeurs du gap optique calculées en utilisant la relation de Tauc's .	32
Tableau III-2 : Valeurs de la taille de particules et la cristallinité.....	33
Tableau III-3 : Les Bandes dans stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopés.....	34

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

CHAPITRE –I–

GENERALITES SUR LE Zn_2SnO_4

I.1.Introduction.....	03
I.2. Le stannate de zinc Zn_2SnO_4	03
I.3. Propriétés physiques du Zn_2SnO_4	03
I.3.1. Propriétés cristallographique.....	03
I.4. Les applications de Zn_2SnO_4	04
I.4.1 Photocatalys.....	04
I.4.2. Capteur de gaz.....	04
I.4.3. Anode pour batteries lithium-ion.....	04
I.5. Ions lanthanides.....	04
I.6. Le cristal et ses défauts.....	05
I.6.1. Généralités sur le cristal.....	05
I.6.1.a. Le cristal parfait.....	05
I.6.1.b. Le cristal réel.....	06
I.6.2. Défauts ponctuels.....	07
I.6.2.a. Lacunes et atomes étrangers.....	07
I.6.3.b. Défauts ponctuels dans les solides ioniques.....	08
I.7. Dopage des semi conducteurs.....	09
I.8. Différents types de dopage.....	09
I.9. Conclusion.....	10

**CHAPITRE –II–
MODE D’ELABORATION ET TECHNIQUES DE
CARACTERISATION**

II.1. Introduction.....	11
II.2. Procédé Sol-gel.....	11
II.2.1. La méthode Sol-gel.....	11
II.2.2 Principe de la méthode Sol-gel	12
II.2.3. Avantages de la méthode Sol-gel.....	15
II.3.techniques de caractérisation.....	16
II.3.1. La spectroscopie UV-VIS.....	16
II.3.1.1. Principe UV-VIS.....	16
II.3.1.2. Types de spectrophotomètre UV-VIS.....	16
II.3.1.2.a Spectrophotomètre UV-VIS à faisceau unique.....	17
II.3.1.2.b Spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau.....	17
II.3.1.3. Transmission	18
II.3.1.4. La Loi Beer-Lambert.....	18
II.3.1.5. la spectrale UV-VIS.....	18
II.3.2.Spectroscopie FT-IR.....	20
II.3.2.1. Définition FT-IR.....	20
II.3.2.2. Spectromètres infrarouges à transformée de Fourier.....	20
II.3.2.3. Spectres FT-IR.....	21
II.3.2.4. Analyse spectrale.....	22
II.3.3. Diffraction des Rayon X sur poudre.....	23
II.3.3.1. Principaux DRX.....	23
II.3.3.2. La position des faisceaux diffractés :Loi de Bragg.....	24
II.3.3.3. Cristallinité.....	25

II.3.3.4. Taille des cristallites.....	25
I.4. Conclusion.....	26

CHAPITRE –III-
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction.....	27
III.2. Synthèse des échantillons.....	27
III.2.1. Les précurseurs utilisés.....	27
III.2.2. Méthode de préparation.....	27
III.3. La spectroscopie UV Visible.....	29
III.3.1. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	29
III.3.2. Détermination expérimentale du gap optique (Eg).....	30
III.4. Analyse par diffraction DRX.....	32
III.4.1. Calcul de la taille de particule.....	33
III.5. Spectre FT-IR.....	34
III.6. Conclusion.....	35
Conclusion Générale.....	36

Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Graduation, Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

Beaucoup d'efforts ont été faits sur la synthèse de nanocomposite inorganiques à base d'oxyde avec une efficacité de luminescence très bonne et une stabilité chimique pour des applications photoniques avancées [1]. Le stannate de zinc est un matériau semi-conducteur ternaire de type N, il a une large bande interdite E_g de l'ordre de 3,6 eV [1,2].

Le Zn_2SnO_4 est caractérisé par sa mobilité et sa conductivité électrique élevée, il a aussi une bonne sensibilité chimique (la possibilité de l'utiliser comme un capteur de gaz). Son spectre UV-Vis est caractérisé par une faible absorption dans la région visible [3,4]. Parmi les ions de terres rares, les nanoparticules dopées aux ions dysprosium trivalents (Dy^{3+}) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur potentielle application dans l'émission de lumière blanche en raison de l'existence de deux bandes d'émission intenses dans les régions bleue et jaune du spectre visible.

Plusieurs méthodes et procédés d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser des nanocomposite du Zn_2SnO_4 tels que: la méthode de co-précipitation, le procédé sol gel, et la méthode de combustion de solutions. Parmi ces différentes méthodes de synthèse notre choix est opté sur le procédé sol gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer les différentes formes de matériaux (poudres, couche minces et fibres).

Différente techniques de caractérisation tels que : la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX), seront utilisées pour extraire l'ensemble de propriétés physico-chimiques des échantillons synthétisés.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par le procédé sol-gel des nanocomposite du Zn_2SnO_4 purs et dopés par différents éléments de terre rares, pour voir l'influence de ces éléments sur les propriétés physico-chimiques du stannate de zinc (Zn_2SnO_4).

Introduction générale

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation d'une partie théorique sur le stannate de zinc (Zn_2SnO_4), ces applications et leurs propriétés physiques.

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter des généralités sur la méthode qui sera utilisée pour synthétiser les nanocomposite du Zn_2SnO_4 qui est le procédé Sol-gel ainsi que des généralités sur les principes de fonctionnement des différents appareils utilisés pour caractériser les échantillons obtenus.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le protocole utilisé pour préparer nos échantillons, l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations physiques.

La conclusion générale synthétise les principaux apports de ce mémoire.

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur notre matériau étudié dans ce travail qui est le stannate de zinc (Zn_2SnO_4). Les propriétés cristallographique, les applications de ce composé ainsi que les défauts ponctuels fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre .

I.2. Le stannate de zinc Zn_2SnO_4

Le stannate de zinc est un matériau semi-conducteur ternaire de type N, il a une large bande interdite E_g de l'ordre de 3,6 eV [1,2]. Le Zn_2SnO_4 est caractérisé par sa mobilité et sa conductivité électrique élevée, il a aussi une bonne sensibilité chimique (la possibilité de l'utiliser comme un capteur de gaz). Son spectre UV-Vis est caractérisé par une faible absorption dans la région visible [3,4].

I.3. Propriétés physiques du Zn_2SnO_4

I.3.1. Propriétés cristallographique

Plusieurs travaux [5.6] de recherche ont montré que le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) cristallise dans la structure cubique avec les paramètres cristallins suivants : $a = b = c = 8,61 \text{ \AA}$ et $V = 638,28 \text{ \AA}^3$, et de groupe d'espace ($Fd3m$). La figure ci-dessous (Fig. I-1), illustre la structure cristallographique du stannate de zinc (Zn_2SnO_4) [7] .

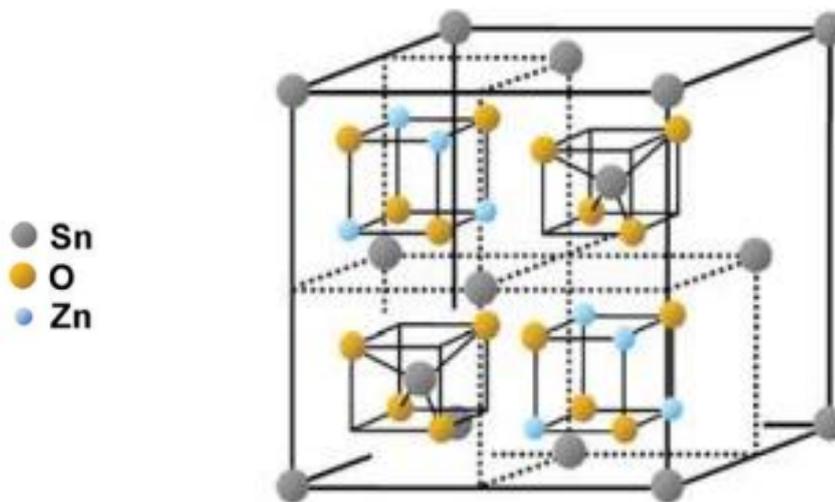


Figure I-1 : Structure cristallographique de Zn_2SnO_4 [8]

I.4. Les applications de Zn_2SnO_4

Avec un développement rapide de la phase et de la morphologie des composites ZTO ; les matériaux à base de ZTO ont été utilisés pour différentes applications dans divers domaines : photocatalyseur, capteurs de gaz, anode pour les batteries au lithium .

I.4.1. Photocatalyse

Le photocatalyseur Zn_2SnO_4 a été attrayant au cours de la dernière décennie, qui implique les aspects suivants, y compris l'oxydation photocatalytique de molécules polluantes et organiques, photocatalytique fractionnement de l'eau et réduction photocatalytique du CO_2 . [10] Le changement du pic d'absorption lors de la photodégradation de méthylène orange (MO) en présence de Zn_2SnO_4 nanoparticules suggère que les nanoparticules de Zn_2SnO_4 peuvent évidemment obtenir la dégradation de MO sous irradiation lumineuse .

I.4.2. Capteur de gaz

La sensibilité et la sélectivité du capteur Zn_2SnO_4 ont également été signalées. Par exemple, le polyédrique Zn_2SnO_4 montre une bonne sélectivité de la triéthylamine (TEA) et l'octaédrique donne une réponse plus élevée que celle des cubiques [11]. Par conséquent, la octaédrique Zn_2SnO_4 entièrement exposé avec la famille (111) est bénéfique pour la détection de gaz, qui est opposée à celle qui se produit dans le $ZnSnO_3$. De plus, le Zn_2SnO_4 à structure hautement poreuse peut montrent une performance de détection supérieure à celle du dense. La fibre poreuse du Zn_2SnO_4 présente environ 4 fois plus de sensibilité C_2H_5OH par rapport au capteur dense .

I.4.3. Anodes pour batteries lithium-ion

Le Zn_2SnO_4 a été utilisé comme électrode pour batterie lithium-ion, et présentait une grande capacité de charge-décharge [12] .

I.5. Ions lanthanides

Les ions lanthanides se trouvent couramment dans leur état triplement oxydé (Ln^{3+}), avec une configuration électronique générale : $[Xe] 4f^n$. Les électrons situés dans les orbitales 4f sont responsables aux propriétés physiques. Dans cette section, nous concentrons principalement notre attention sur les ions lanthanides trivalents (Ln^{3+}). En ce qui concerne la configuration électronique ; quelques transitions sont interdites (parité interdite), à ce titre, ont une faible probabilité de se produire [13 14]. De plus, Les orbitales 4f sont protégées par des sous-couches 5s et 5p et ne participent pas à la formation de liaisons avec d'autres éléments. D'un point de vue spectroscopique, le résultat est un ensemble de transitions électroniques radiatives avec une bande passante étroite (semblable à un atome), une durée de vie étendue

(micro à millisecondes) et dont l'énergie est peu influencé par l'environnement chimique. Cependant, l'excitation directe des ions Ln^{3+} est un processus inefficace, en raison du caractère interdit mentionné ci-dessus. Il existe des moyens plus efficaces pour augmenter la luminosité des ions lanthanides, bien que la plupart des transitions électroniques des lanthanides soient caractérisées par le trait susmentionné, dans certains cas, des transitions autorisées par la parité sont observées. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} et Tm^{2+} sont des lanthanides qui présentent ces transitions autorisées par dipôle électrique entre les orbitales 4f et 5d .

I.6. Le cristal et ses défauts

Un cristal réel possède une structure électronique qui lui confère des propriétés particulières. Ainsi, lors d'une élévation de température, certains cristaux imparfaits ont la propriété de restituer l'énergie absorbée après irradiation. Pour de tels matériaux, on parle de phénomènes thermo-stimulés. Cette section a pour but de faire un rappel sur la structure du cristal .

I.6.1. Généralités sur le cristal

I.6.1.a. Le cristal parfait

Le cristal parfait est un solide dont la structure est constitué de molécules ou d'atomes dans un réseau périodique. Le réseau est obtenu par translations dans toutes les directions d'une unité de base. Cette unité de base est le plus petit volume cristallin du réseau et est appelée maille élémentaire. Chaque élément de la maille est associé à un site bien défini autour duquel il peut effectuer des mouvements de vibration.

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal [15]. Cette théorie stipule que la périodicité d'un réseau cristallin est à l'origine d'un diagramme énergétique comportant des bandes d'énergies permises et accessibles aux porteurs de charges et des bandes d'énergies interdites. La dernière bande d'énergie permise est appelée la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV) est l'avant dernière bande d'énergie permise. Les électrons de valence des atomes sont situés dans cette bande. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite aux électrons (BI) d'énergie E_g , également appelée gap.

L'énergie E_g est une grandeur caractéristique du matériau (Figure I-2), elle représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction .

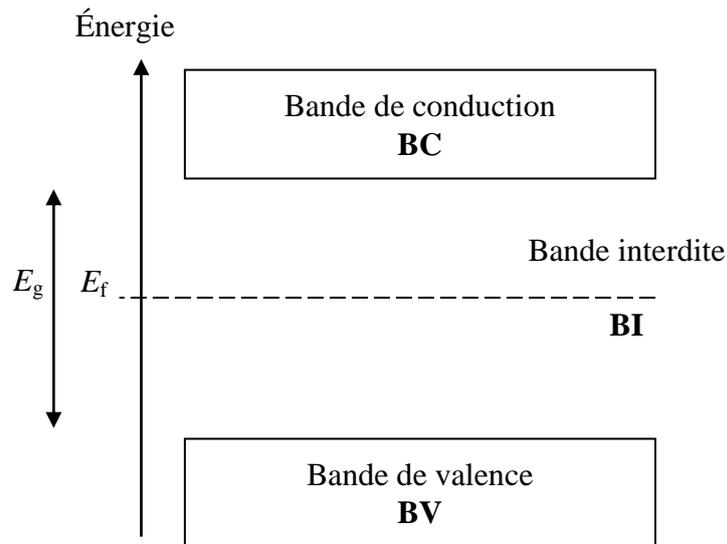


Figure I-2 : Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

Le niveau de Fermi, d'énergie E_f , fixe le niveau énergétique maximal que les électrons peuvent atteindre à la température du zéro absolu (0K). Le positionnement du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes détermine dans quelle catégorie le matériau est classé:

- Le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction: il s'agit de matériaux conducteurs pour lesquels la bande de conduction est partiellement remplie d'électrons libres (jusqu'au niveau de Fermi) .
- Le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande de conduction: on distingue alors les isolants dont la bande de conduction est vide et les semi-conducteurs pour lesquels cette même bande est pratiquement vide. Les isolants possèdent un gap élevé et l'agitation thermique ne permet pas aux électrons de passer dans la bande de conduction. Les semi-conducteurs sont des isolants ayant un gap d'énergie plus faible. Ainsi en cas de dopage les semi conducteurs peuvent devenir conducteurs .

I.6.1.b. Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts dans le matériau. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [16]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [17]. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques. La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Les atomes

interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut antisite .

I.6.2. Défauts ponctuels

I.6.2.a. Lacunes et atomes étrangers

On appelle défaut quelque chose qui existe à l'échelle d'un atome (Figure II-3), malgré le fait qu'il occupe un certain espace. Les défauts ponctuels, comme les autres défauts, perturbent le réseau et provoquent un champ de contraintes dans le cristal qui couvre une surface bien plus grande que le défaut lui-même. La (Figure II-3) illustre cela de manière conceptuelle avec des flèches. Les défauts ponctuels sont divisés en trois catégories :

- **La lacune**

Décrit l'absence d'un atome à partir d'un emplacement typique du réseau cristallin (A).

- **L'interstitiel**

Lorsqu'un atome étranger (B) est placé dans les régions vacantes du réseau cristallin

On a affaire à un auto-interstitiel (B') lorsqu'un atome composant le cristal est mis en insertion

- **L'atome en substitution**

Provient de la substitution d'un atome étranger (C, C') à un atome composant le cristal à un endroit régulier.

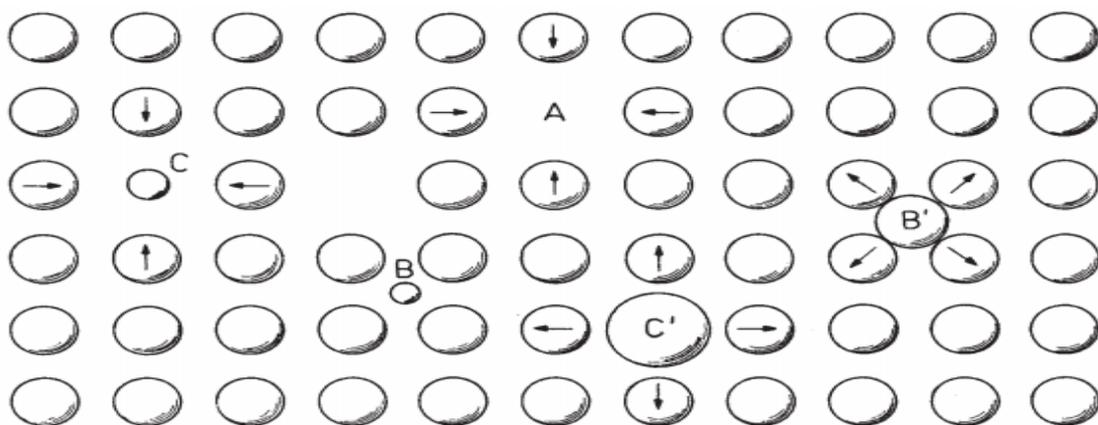


Figure I-3 : Types de défauts ponctuels dans un cristal: (A) lacune; (B) atome étranger interstitiel; (B') (C, C') atomes étrangers en remplacement ; atome auto-interstitiel. [17]

Les lacunes sont un type essentiel de défaut ponctuel car elles permettent aux atomes de se déplacer plus facilement dans le cristal. La (Figure II-4) décrit les phénomènes de

diffusion, qui affectent le comportement des matériaux à haute température (fluage, traitements thermiques) .

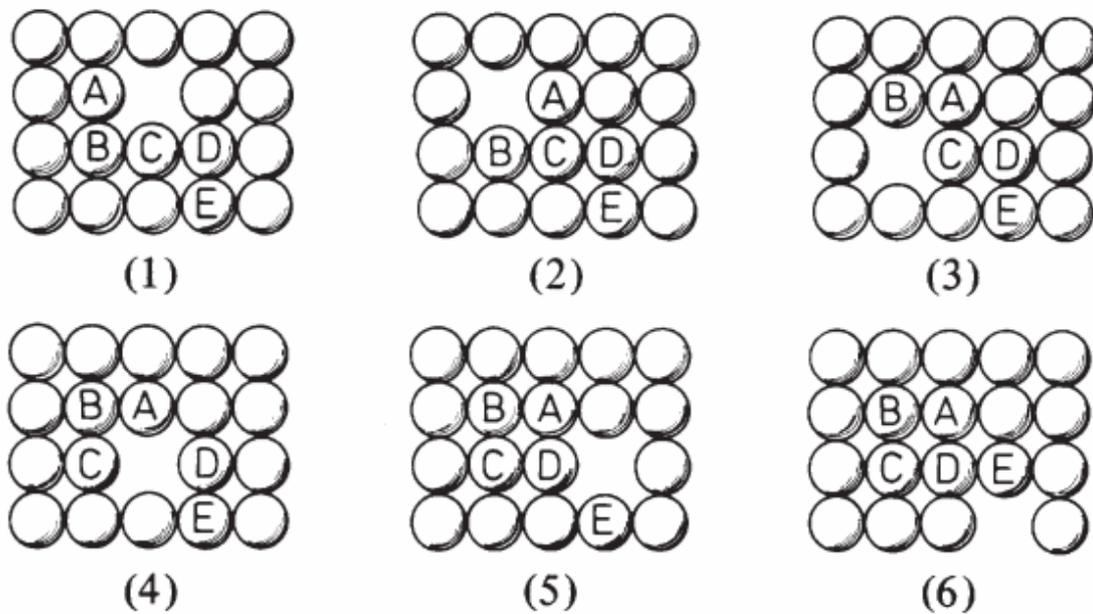


Figure I-4 : Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin: changement de position entre atomes et lacunes (1 à 6). [17]

I.6.3.b. Défauts ponctuels dans les solides ioniques

En cas de Défauts ponctuels se créent dans les cristaux monoatomiques tels que les métaux de manière indépendante les uns des autres. Dans les cristaux ionisés, la neutralité électrique doit être maintenue et les défauts sont causés par des paires de signes opposés. De ce fait, les failles de Schottky, qui sont constituées d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, se distinguent des failles de Frenkel, qui sont constituées d'un ensemble de lacunes (cationique ou anionique) (Figure I-5), ainsi qu'un ion interstitiel (anion ou cation). La lacune générée par le départ d'un cation est chargée négativement dans les défauts de Schottky, alors que le vide créé par le départ d'un anion est chargé positivement. Les défauts de Frenkel se produisent lorsqu'un atome en position interstitielle apporte un excès de charge positive ou négative à cette section du cristal,

Similaire à la création d'un vide chargé négativement ou positivement. En principe, les mêmes types de défauts peuvent être trouvés dans les polymères organiques que dans les solides métalliques et ioniques. La structure cristalline des polymères organiques présente également un grand nombre de défauts causés par la structure en chaîne .

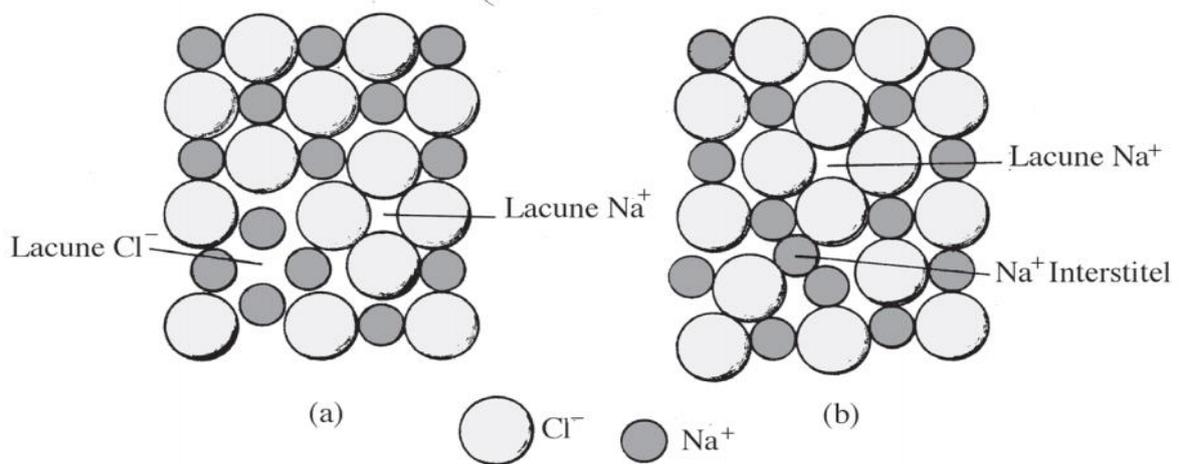


Figure I-5 : Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl): (a) défaut de Schottky); (b) défaut de Frenkel.[17]

I.7. Dopage des semi-conducteurs

Dans le domaine des semi-conducteurs, le **dopage** est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

Dans notre travail nous allons procéder à l'introduction des ions de terre rares dans une matrice pure de stannate de zinc (Zn_2SnO_4).

I.8. Différents types de dopage

Le dopage est réalisé par l'introduction d'impuretés dans le cristal d'un semi-conducteur dans le but d'augmenter le nombre de porteurs libres. Cette insertion est réalisée par diffusion ou par transmutation. Il existe deux types de dopage :

- **Le dopage de type N**, qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont **négativement** chargés ;

- **Le dopage de type P**, qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme **positivement chargés** .

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu théorique sur le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) et ses applications dans divers domaines. Par la suite nous avons cité ses différentes propriétés telles que les propriétés cristallographiques, optiques.

Les propriétés de stannate de zinc (Zn_2SnO_4) peuvent être influencées par la présence des défauts cristallins, et en particulier les défauts ponctuels, pour cette raison nous avons présenté des généralités sur les défauts cristallins .

Références Bibliographies

Références Bibliographies

- [1] I. Stambolova, A. Toneva, V. Blaskov, D. Radev, Y. Tsvetanova, S. Vassilev, P. Peshev, Preparation of nanosized spinel stannate, Zn_2SnO_4 , from a hydroxide precursor, *J. Alloy. Compd.* 391 (2005) 1–4.
- [2] S. Sun, S. Liang, Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 20534–20560.
- [3] S. Sagadevan, J. Singh, K. Pal, Z.Z. Chowdhury, M.E. Hoque, Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles spectroscopic investigation, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28 (2017) 11268–11274.
- [4] X. Hu, H. Hao, W. Guo, S. Jin, H. Li, H. Hou, G. Zhang, S. Yan, W. Gao, G. Liu, Hydrothermal synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Co-doped Zn_2SnO_4 nanoparticles, *Chem. Phys.* 490 (2017) 38–46.
- [5] Juan Fua, Liyuan Suna, Xiaowu Hua, Hongli Dua, Guizhi Lia, Yongqing Kuanga, Mei Lib, Dongcai Guoa, Preparation and fluorescence properties of $Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$ orange emitting afterglow phosphor, Ltd., Changsha, 410082, China
- [6] Shaodong Sun and Shuhua Liang. Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*
- [7] M. Dimitrievska, et al., Eu^{3+} -Doped wide band gap Zn_2SnO_4 Semiconductor nanoparticles: structure and luminescence, *J. Phys. Chem. C* 120 (33) (2016) 18887–18894.
- [8] Muna Al-Hinai. Phase Transformation of Metastable $ZnSnO_3$ Upon Thermal Decomposition by In-Situ Temperature-Dependent Raman Spe © 2015 The American Ceramic Society.
- [09] Z. D. Li, Y. Zhou, J. Y. Zhang, W. G. Tu, Q. Liu, T. Yu and Z. G. Zou, *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 1476-1481.
- [10] Q. Q. Zhao, D. X. Ju, X. F. Song, X. L. Deng, M. Ding, X. J. Xu and H. B. Zeng, *Sens. Actuators B*, 2016, 229, 627–634
- [11] A. Rong, X. P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu and D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14754–14760
- [12] Bünzli, J.-C. G., On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 293-294, 19-47
- [13] Marin, R.; Brunet, G.; Murugesu, M., Shining New Light on Multifunctional Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019, DOI: 10.1002/anie.201910299.
- [14] .C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ème édition, Dunod, 1998
- [15]. F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, *Point defects in materials*, Academic press, 1988.
- [16]. Y. Quéré, *Physique des Références*, Ellipses, Paris, 1988
- [17]. Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, *traité des matériaux* © 1999, 2002 Troisième édition entièrement revue et augmentée. 171-188

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé Sol gel utilisé pour élaborer les poudres stannate de zinc (ZTO), Zn_2SnO_4 pure et dopé par différents ions de terre rare puis nous présenterons l'ensemble la mode d'élaboration et techniques de caractérisation pour analyser les échantillons synthétisés.

II.2. Procédé Sol-gel

II.2.1. La méthode Sol-gel

La science du Sol-gel remonte à plus de 150 ans. Au cours de ses expériences sur les sols de silice, Graham a d'abord inventé le mot "Sol-gel" en 1864. Tandis que van Helmont découvrit le "verre soluble" en 1640 en dissolvant une substance de silicate dans un alcali, puis en précipitant du gel de silice dans l'acide environnant, c'est en 1846 qu'Ebelen fut témoin de la création de verre transparent. Après exposition à une atmosphère de silane dérivé de $SiCl_4$ et d'éthanol, de véritables recherches Sol-gel ont été lancées pour la première fois. Pendant les cours de doctorat à l'Université de Göttingen en 1912-1915, Patrick a développé un procédé Sol-gel rapide et économique pour fabriquer des quantités massives de gel de silice à partir de silicate de sodium (Na_2SiO_3). Par ailleurs, par séchage supercritique du gel produit par polycondensation hydrolytique de $Si(OH)_4$, Kistler a présenté la première synthèse d'une forme de silice très poreuse (SiO_2), qu'il nomme « aérogel ». Les techniques sol gel permettent également une fabrication sans poudre, directement à partir de solution, de verres, de fibres ou de films fins et de céramiques. Les précurseurs sont combinés au niveau moléculaire et des matériaux à structure alternée peuvent être formés à des températures bien inférieures à celles que les méthodes de traitement conventionnelles peuvent offrir [1]. La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [2].

II.2.2. Principe de la méthode Sol-gel

les méthodologies Sol-gel ont été utilisées au cours des dernières décennies pour produire plusieurs oxydes métalliques mixtes, oxydes nano poreux , nanomatériaux, structures nanométriques, hybrides organiques inorganiques, nano revêtements, verres, composites amorphes, monolithiques et structurés , des assemblages métalliques organiques et des matériaux bio inspirés. C'est une piste intéressante stratégie de préparation de matériaux hybrides telle qu'elle se produit dans une solution, mettant en œuvre sans effort des phases organiques dans un matériau inorganique et, en même temps, inhibant la dégradation. Les réactions qui se produisent au cours de la procédure Sol-gel sont (1) la mise en solution par hydrolyse de précurseurs d'alcoxydes (phase sol) et (2) condensation de la transition espèces provoquant la formation de réseaux 3D (phase gel) [1] .

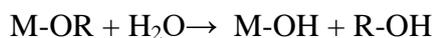
Généralement, dans la procédure Sol-gel, la transformation de phase d'un «sol» liquide (principalement colloïdal) à un «gel» solide d'un système est requise [1] .

Pour la préparation du sol, composés organométalliques ou métal inorganique des sels comme les alcoxydes métalliques [$M(OR)_n$] sont utilisés comme matériaux de départ. M montre des éléments formant un réseau comme B, Al, Zr, Ti, Si, etc. et R est couramment un groupe alkyle [1] .

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH [2] .



(1) Réaction d'hydrolyse (cas où X=H) :



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol [2].

(2) Réaction de condensation (cas où X=M) :

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-) [2].

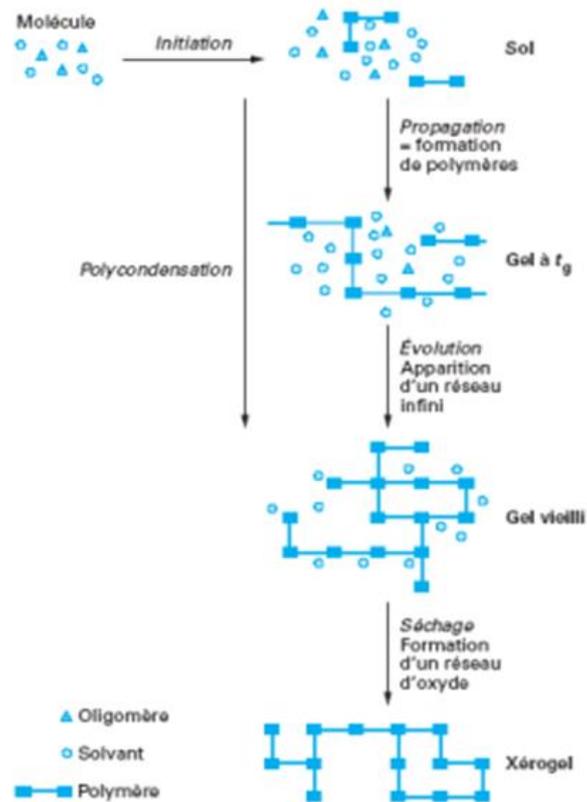


Figure II-1 : Description schématique du processus de polymérisation Sol-gel.[2]

La viscosité du réseau de gel poreux. Le gel peut être transformé en plaques de verre rigides ou en céramique avec plus de séchage et de traitement thermique (à la pression atmosphérique), ce qui entraîne un retrait considérable dû à l'élimination du solvant liquide. La substance obtenue est reconnue comme étant « xérogel ». Le réseau ne devient pas plus petit et une substance extrêmement poreuse de faible densité appelée «aérogel» est traitée si l'élimination du solvant se produit dans des conditions hypercritiques (supercritiques) (Figure. 2) [1] .

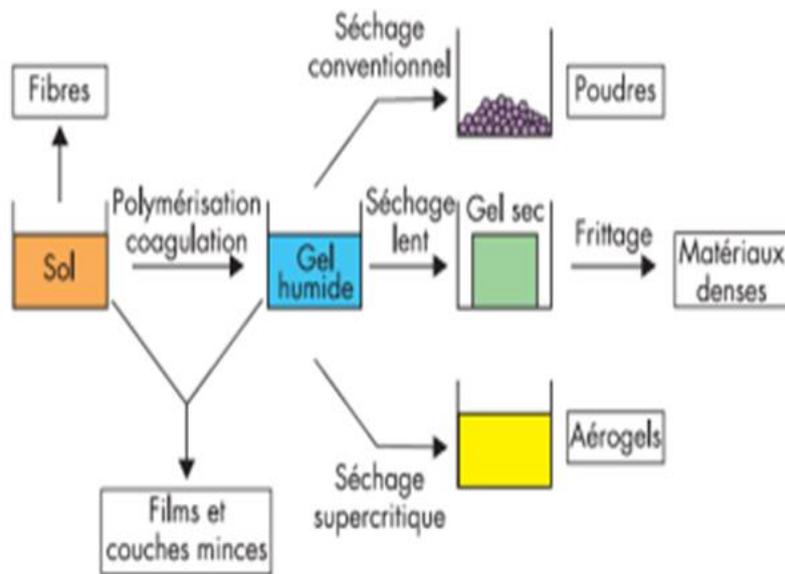


Figure II-2 : Méthode de synthèse du Sol-gel.

*Xérogel :

séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% [2].

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [2].

*Aérogel :

Séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume [2].

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [2].



Figure II-3 : Structure d'un aérogel.

II.2.3. Avantages de la méthode Sol-gel

La méthode Sol-gel est un développement scientifique important qui exige une stratégie multidisciplinaire avec ses nombreuses utilisations. Il produit des matériaux en céramique et en verre à des températures plus basses qui permettent le chargement de différents matériaux organiques et inorganiques et biomolécules pendant la structuration du verre. La méthode Sol-gel a été reconnue depuis les années 1800, mais les utilisations de Sol-gel ont augmenté plusieurs fois au cours des deux dernières décennies. Il a été utilisé pour la fabrication de revêtements optiques, fibres optiques, produits électro-optiques, poudres de silice colloïdale pour stationnaire comme support catalytique et phase chromatographique, xerogels de carbone nano poreux, et aérogels comme substances de stockage d'hydrogène, xerogels dopés par semi-conducteurs nanocristallins, concentrateurs de luminescence, guides d'ondes actifs, outils semi-conducteurs, lasers réglables et écran solaire. Les utilisations précises de la technologie Sol-gel évoluent continuellement dans les domaines de la nanotechnologie, de l'équipement biomédical, du contrôle environnemental et de la défense [1].

Le procédé Sol-gel, qui permet la régulation de la stoechiométrie des oxydes complexes et le développement de nano particules de haute pureté, uniformes et cristallines dans des conditions de réaction douces, est parmi les méthodes de synthèse les plus flexibles. La technique Sol-gel présente de nombreux avantages, tels que la qualité pure des produits et le potentiel d'incorporation de molécules thermolabiles, parmi les plus importants. En réalité, on peut obtenir des matériaux hybrides inorganiques et organiques dans lesquels les phases organiques et inorganiques sont liées à des niveaux de sous micromètres au nanomètre [1].

Des biomatériaux fascinants pour une gamme d'applications cliniques et biomédicales ont été proposés au cours des dernières années pour la céramique, les systèmes

d'administration de médicaments et les lunettes fournies par l'intégration de polymères ou de médicaments dans la matrice inorganique. Ou nano composites générés à partir de matériaux hybrides, tous conçus par ce modèle. Par exemple, ils ont été utilisés comme implants du genou et de la hanche ou comme valves cardiaques [1].

II.3. Techniques de Caractérisation

II.3.1 La spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie UV-VIS est considérée comme la technique analytique la plus ancienne pouvant être défini comme la technique spectrophotométrique utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans les régions UV (10–400 nm) et VIS (400–800 nm) en fonction de longueur d'onde. Les longueurs d'onde des rayonnements UV et VIS sont généralement exprimées en nanomètres (nm). L'analyse absorbe la lumière d'une longueur d'onde spécifique (UV et VIS uniquement) et la quantité de rayonnement absorbée par l'analyse est mesurée [3]

II.3.1.1. Principe UV-VIS

La spectroscopie UV-VIS fonctionne sur la base du phénomène d'absorption de la lumière et la quantité de lumière absorbée est directement proportionnelle à la quantité d'analyse présent dans une solution d'échantillon. Lorsque la concentration d'analyse augmente, l'absorption de la lumière augmente également de manière linéaire, tandis que la transmission de la lumière diminue exponentiellement. Dans la région UV-VIS, l'absorption du rayonnement dépend de la configuration électronique des espèces absorbantes comme les atomes, les molécules, les ions ou complexes. Un niveau d'énergie électronique se compose de différents niveaux d'énergie vibratoire, alors qu'un niveau d'énergie vibratoire unique se compose de différents niveaux d'énergie de rotation. Lorsqu'un photon interagit avec une molécule, il peut induire une transition d'énergie électronique si l'énergie fournie par le photon correspond à la différence d'énergie dans ces niveaux. La quantité de radiations absorbées par l'analyse est mesurée et tracée contre la longueur d'onde de l'EMR afin d'obtenir le spectre. Ainsi, un spectre UV-VIS est un tracé de la longueur d'onde ou de la fréquence par rapport à l'intensité de absorption [3] .

II.3.1.2. Types de spectrophotomètre UV-VIS

La conception du spectrophotomètre est basée sur le principe fondamental de l'absorption de la lumière par des espèces absorbantes. En fonction du nombre de cuvettes et de faisceaux utilisés, Le spectrophotomètre UV-VIS est classé dans les deux types suivants :

II.3.1.2.a Spectrophotomètre UV-VIS à faisceau unique

Dans ce type de spectrophotomètre, un faisceau unique et/ou une cuvette sont utilisés pour l'analyse (Figure II-4). Dans le spectrophotomètre UV-VIS à faisceau unique, un seul faisceau lumineux passe à travers la cuvette. Le spectrophotomètre est calibré en mettant la référence et/ou la solution étalon dans la cuvette, puis la valeur résultante de l'absorbance est soustraite des mesures de l'échantillon afin d'éliminer les effets produits par le solvant et la cellule. Ce type de spectrophotomètre est approprié pour des applications en la gamme de longueurs d'onde de 200 à 900 nm. Divers types d'échantillons, y compris nucléiques l'acide, les protéines et un certain nombre de molécules organiques sont souvent analysés dans cette région. Alors que la région visible du spectre électromagnétique est de 340 à 750 nm, et cette région est appropriée pour l'analyse d'échantillons colorés [3]

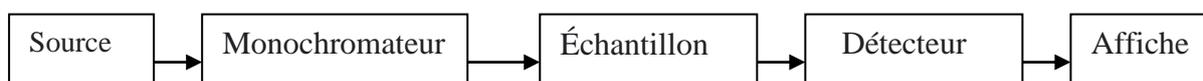


Figure II-4 : Représentation schématique du spectrophotomètre à faisceau unique

II.3.1.2.b Spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau

Dans ce type de spectrophotomètre, deux faisceaux et/ou cuvettes sont utilisés pour la analyse (Figure II-5). Le faisceau lumineux provenant de la source de lumière est divisé en échantillon et faisceau de référence à l'aide d'un hacheur mécanique. Le rôle de Le faisceau de référence sert à surveiller l'intensité de l'énergie lumineuse tandis que le faisceau de l'échantillon montre l'absorption de la lumière de l'échantillon. La valeur de l'absorbance observée qui est le rapport entre l'échantillon et le faisceau de référence est recombinaé avant d'entrer dans le monochromateur. Cette disposition compense les effets de la référence lumineuse et faisceau d'échantillon dû à la dérive de l'intensité de la lampe, aux fluctuations électroniques et mécaniques qui affectent les faisceaux de référence et d'échantillon de la même manière. Bien que, à double faisceau Les spectrophotomètres UV-VIS sont un peu compliqués par rapport à ceux d'un seul faisceau, ils ont encore quelques avantages qui sont les suivants :

1. L'échantillon et la référence sont exécutés simultanément. Il n'est pas nécessaire d'ajuster le zéro à chaque longueur d'onde ou remplacer le blanc par un échantillon.
2. Le rapport des puissances de référence et d'échantillon est constamment obtenu.

3. La vitesse de balayage est rapide sur une large gamme de longueurs d'onde et de lecture numérique dispositif est utilisé pour enregistrer les signaux électriques [3]

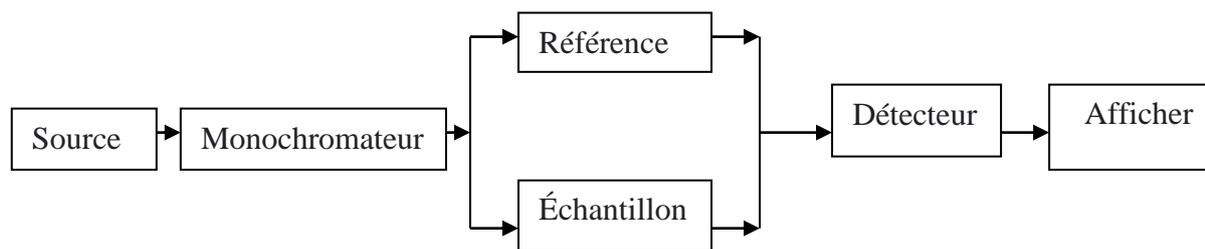


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau

II.3.1.3. Transmission

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La relation entre T et A peut également être représentée comme suit

$$A = -\log(T)$$

A : absorbance (sans unité)

II.3.1.4. La Loi Beer-Lambert

$$I = I_0 \exp(-kcl)$$

K : coefficient d'absorption (cm/mol)

C : concentration (mol /l)

L : longueur de la cuve (cm)

II.3.1.5. La spectrale UV-VIS

Lorsqu'un faisceau de rayonnement poly chromatique est utilisé, sa position préférable (en termes de longueur d'onde centrale) est au sommet d'un pic d'absorption relativement large (position 1 dans Figure II-6). Dans ce cas, la proportionnalité entre l'absorbance (A) et la concentration (C) est conservée, car les absorptivités molaires sont pratiquement les mêmes pour toutes les longueurs d'ondes. En revanche, des écarts marqués sont attendus lorsque la bande est positionnés dans des régions spectrales telles que les côtés des pics d'absorption (position 2 dans Figure II-6), où une large gamme de valeurs d'absorptivité molaire est attendue. Il a été constaté que les écarts par rapport à la loi de Beer sont insignifiants pour la mesure de

absorbance au maximum des pics étroits, si la bande passante effective du faisceau incident est inférieur à 1/10 de la largeur du pic d'absorption à mi-hauteur.[3]

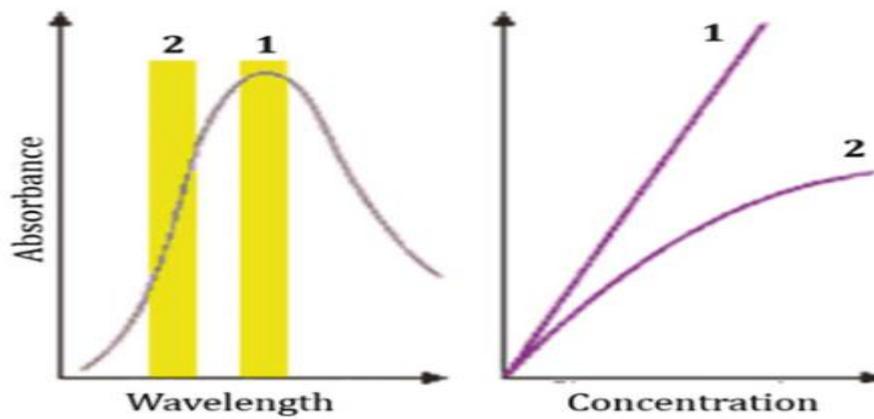


Figure II-6: Schématique représentation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et concentration [3]

La figure ci-dessous (Figure II-7), représente un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau.



Figure II-7 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

II.3.2. Spectroscopie FT-IR

II.3.2.1. Définition FT-IR

Un certain nombre de termes utilisés dans le domaine de la spectroscopie infrarouge sont définis ci-dessous.

Spectroscopie - l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière.

Spectroscopie infrarouge - l'étude de l'interaction de la lumière infrarouge avec matière

Infrarouge moyen - lumière de 4000 à 400 nombres d'ondes (cm^{-1}).

Spectre - un graphique de l'intensité lumineuse mesurée par rapport à une propriété de la lumière comme la longueur d'onde ou le nombre d'onde.

Spectromètre - un instrument qui mesure un spectre.

Spectromètre infrarouge - un instrument qui mesure un spectre infrarouge.

FTIR - Fourier Transformer l'infrarouge , un type spécifique de spectromètre infrarouge [4]

II.3.2.2. Spectromètres Infrarouges à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'idée de la interférence de rayonnement entre deux faisceaux pour produire un interférogramme. Le dernier est un signal produit en fonction du changement de longueur de trajet entre les deux poutres. Les deux domaines de distance et de fréquence sont interconvertibles par la méthode mathématique de la transformation de Fourier.

Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont représentés schématiquement dans (Figure II-8) Le rayonnement sortant de la source est passé à travers un interféromètre jusqu'à l'échantillon avant d'atteindre un détecteur. Lors de l'amplification du signal, dans laquelle les contributions haute fréquence ont été éliminées par un filtre, les données sont convertis sous forme numérique par un convertisseur analogique-numérique et transférés vers l'ordinateur pour la transformation de Fourier [5]

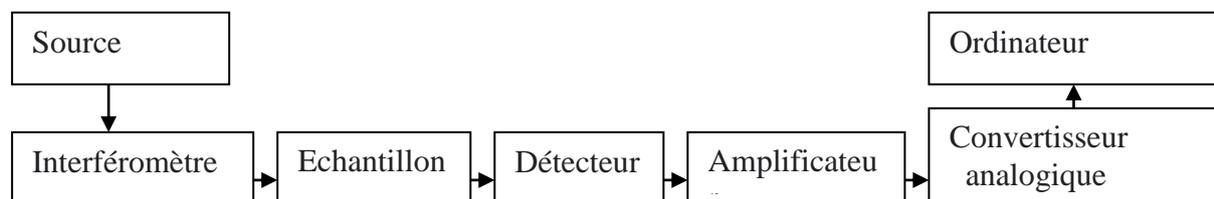


Figure II-8 : Composant de base d'un FT-IR [5]

II.3.2.3. Spectres FT-IR

Les premiers instruments infrarouges enregistraient le pourcentage de transmission sur une plage de longueurs d'onde linéaire. Il est maintenant inhabituel d'utiliser la longueur d'onde pour les échantillons de routine et la L'échelle des nombres d'ondes est couramment utilisée. La sortie de l'instrument est référencée comme un spectre. La plupart des instruments commerciaux présentent un spectre avec nombre d'onde décroissant de gauche à droite.

Le spectre infrarouge peut être divisé en trois régions principales : l'infrarouge lointain ($<400\text{ cm}^{-1}$), l'infrarouge moyen ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) et le proche infrarouge ($13\ 000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). De nombreuses applications infrarouges utilisent la région de l'infrarouge moyen, mais les régions infrarouges proches et lointaines fournissent également des informations importantes sur certains matériaux. Généralement, il y a moins de bandes infrarouges dans la région $4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ avec de nombreuses bandes entre 1800 et 400 cm^{-1} . Parfois, l'échelle est modifiée de sorte que la région entre 4000 et 1800 cm^{-1} est contractée et la région entre 1800 et 400 cm^{-1} est élargi pour mettre en évidence les caractéristiques d'intérêt.

L'échelle des ordonnées peut être présentée en % de transmission avec 100 % en haut de le spectre. Il est courant d'avoir le choix entre l'absorbance ou la transmission comme mesure de l'intensité de la bande. Les (Figure II-9.a et Figure II-9.b) montrent les spectres infrarouges de l'acide lactique et illustrent la différence d'aspect entre l'absorbance et spectres de transmission. Cela revient presque à une préférence personnelle laquelle de les deux modes à utiliser, mais la transmission est traditionnellement utilisée pour le spectre l'interprétation, tandis que l'absorbance est utilisée pour le travail quantitatif [5]

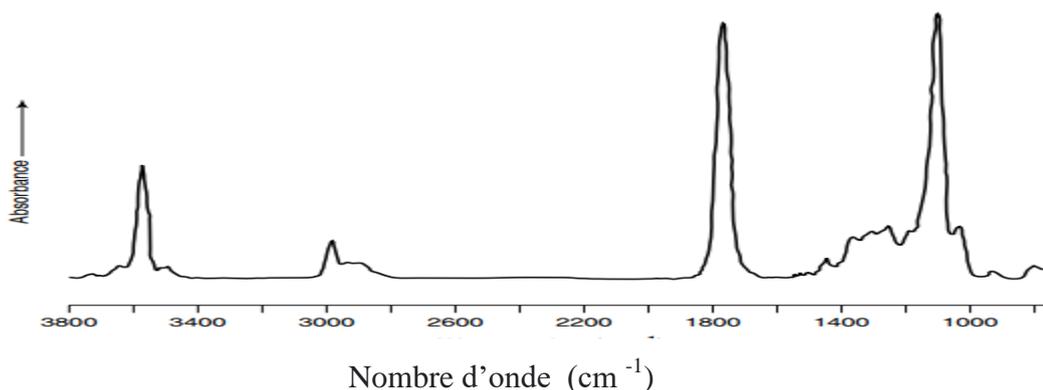


Figure II-9-a : Spectre d'absorbance de l'acide lactique [6]

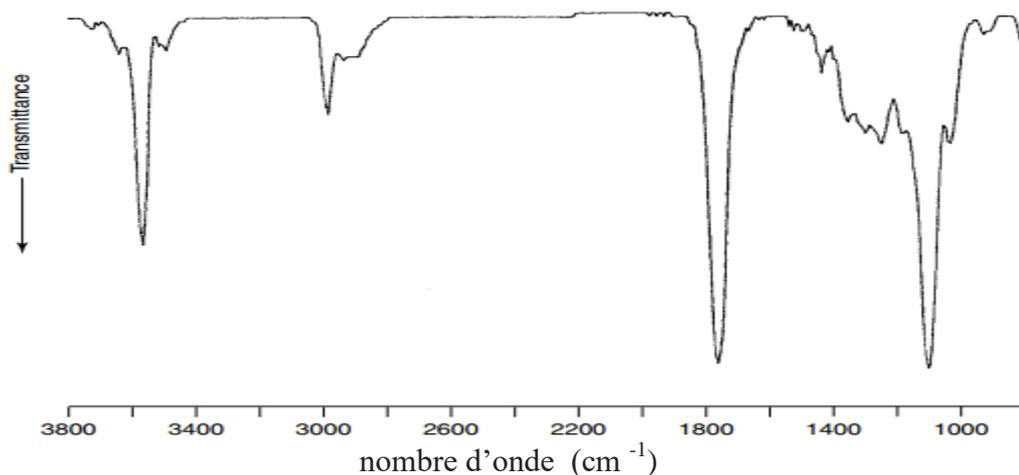


Figure II-9-b: Spectre de transmission de l'acide lactique [6]

II.3.2.4. Analyse spectrale

Région Infrarouge moyen

Le spectre infrarouge moyen ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) peut être approximativement divisé en quatre régions et la nature d'une fréquence de groupe peut généralement être déterminée par la région dans laquelle il se trouve. Les régions sont généralisées comme suit : la région d'étirement X-H ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), la triple liaison ($2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), la région des doubles liaisons ($2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) et la région des empreintes digitales ($1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) [5]

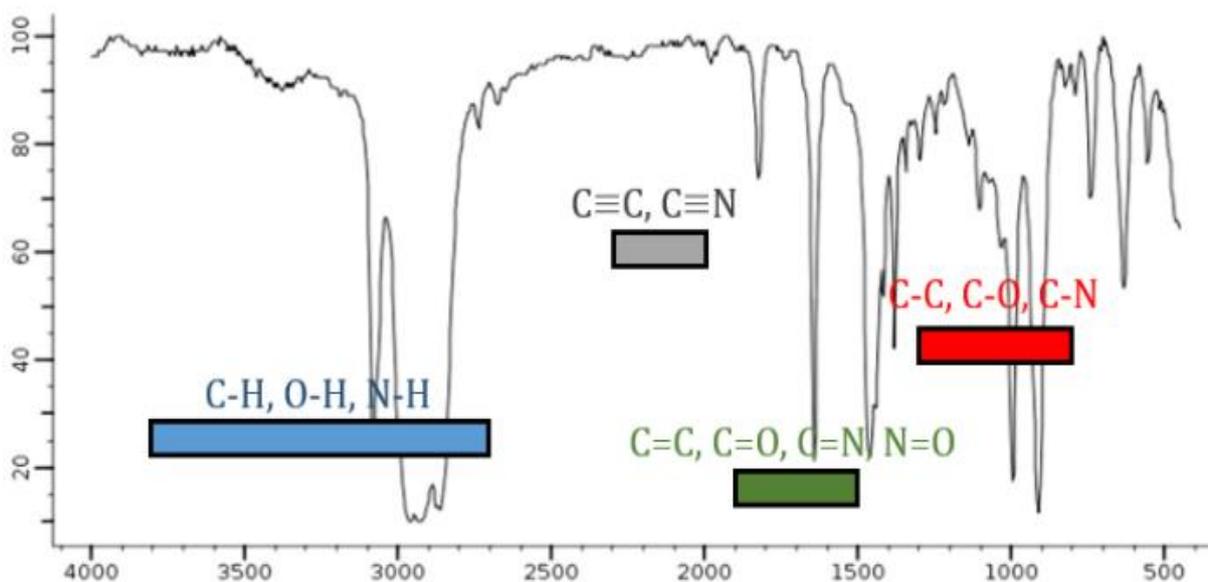


Figure II-10: Région infrarouge moyen et bonds de différents liaisons

La figure ci-dessous représente un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR8400 (Figure II-11)



Figure II-11 : Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400

II.3.3. Diffraction des Rayons X par poudre

Les méthodes de diffraction sont la principale source de données sur la structure matérielle au niveau atomique. Les motifs de diffraction des matériaux contenant un composant cristallin présentent des pics caractéristiques, la hauteur et la position des pics sont utilisés pour estimer l'indice de cristallinité et la taille de particules.

Dans ce cas, en enregistrant les diagrammes de diffraction des rayons X, on peut observer une transition d'une modification structurale d'un matériau à l'autre, qui se manifeste par un déplacement des pics de rayons X. [7.8].

II.3.3.1. Principaux DRX

Deux principales géométries d'échantillon sont utilisées dans la poudre de rayons X pour les expériences de diffraction. Dans le premier, un finement un échantillon en poudre du matériau à étudier est formé dans un cylindre en l'introduisant dans une fibre de verre creuse, ou en la liant avec un gencive. Dans le second, la poudre est transformée en un disque plat, en l'appliquant sur du ruban adhésif ou similaire adhésif. Dans les deux cas, la poudre est irradiée avec un faisceau de rayons X.

Chaque cristallite aura sa propre réciproque réseau, et si les cristaux sont orientés au hasard, chaque réseau réciproque sera aléatoirement orienté. De ce fait, la réciproque globale du réseau approprié à la poudre sera constitué d'une série de couches hkl sphériques

concentrique plutôt que des taches discrètes. Dans de tels cas, la diffraction modèle d'une poudre placée sur le chemin d'un faisceau de rayons X donne lieu à une série de cônes plutôt que des taches, (Figure II -12 a). Les postes et les intensités des faisceaux diffractés sont enregistrées le long d'une bande étroite (Figure II -12 b) pour donner un motif caractéristique de « lignes » diffractées ou pics, (Figure II -12 c). La position d'une ligne, (pas l'intensité), ne dépend que de l'espacement des plans cristallins impliqués dans la diffraction et la longueur d'onde des rayons X utilisé, via la loi de Bragg. L'angle entre le faisceau transmis ou "direct" et le faisceau diffracté vaut alors 2θ , donc l'angle au sommet d'un cône de rayons diffractés est 4θ , où θ est l'angle de Bragg. En substance, les positions des lignes sur un diagramme de diffraction de poudre simplement dépendent des dimensions de la cellule unitaire du phase [9]

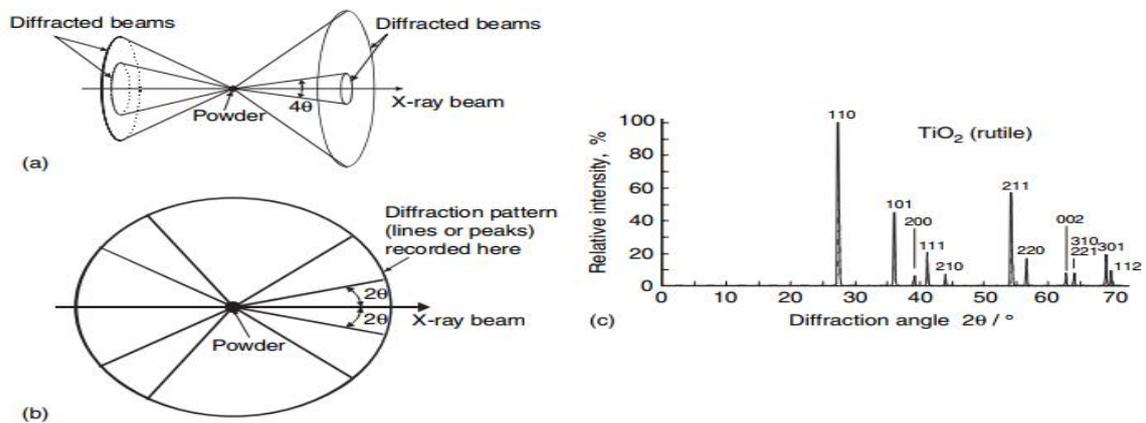


Figure II-12 : Diffraction des rayons X sur poudre : (a) un faisceau de rayons X incident sur une poudre est diffracté en une série de cônes ; (b) les faisceaux diffractés sont enregistrés le long d'un cercle, pour donner le diagramme de diffraction; (c) le diagramme de diffraction à partir de rutile en poudre, TiO_2 [9]

II.3.3.2. La position des faisceaux diffractés :Loi de Bragg

Un faisceau de rayonnement ne sera diffracté que lorsqu'il empiète sur un ensemble de plans dans un cristal, défini par les indices de Miller (hkl), si la géométrie de la situation remplit des conditions bien précises, définies par la loi de Bragg [9]

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

n = ordre de diffraction

θ = l'angle de Bragg

λ = longueur d'onde

d_{hkl} = distance interréticulaire

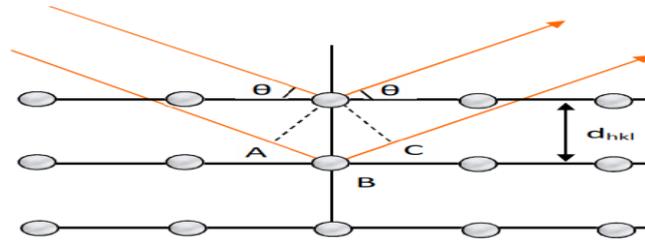


Figure II-13: La géométrie de la loi de Bragg pour diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins, (hkl), avec espacement inter planaire d_{hkl} [9]

II.3.3.3. Cristallinité

Un diagramme de diffraction des rayons X est arbitrairement divisé en deux parties (phases) sous l'hypothèse que l'une d'elles est cristalline et l'autre est amorphe. Les zones sous les courbes correspondantes sont calculées (Figure II-14) [10]

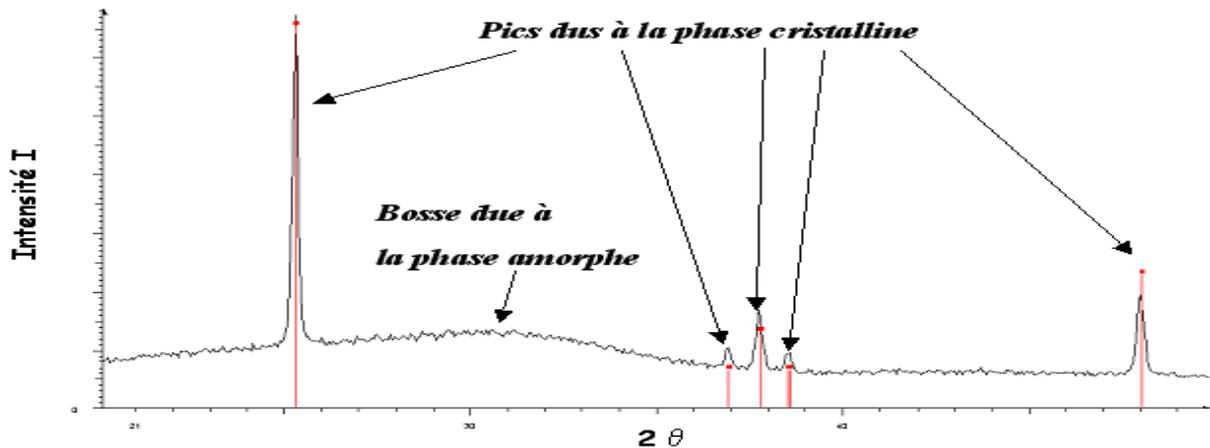


Figure II-14: Diffractogramme DRX pics cristallins et amorphe

$$\text{Cristallinité} = \frac{\text{Aire des pics cristallins}}{\text{Aire de tous les pics (cristallin + amorphe)}} \times 100$$

II.3.3.4. Taille des cristallites

La taille des cristallites est un paramètre important car les tailles des cristaux déterminent si le matériau est mou (petits cristallites), ainsi que le comportement thermique et de diffusion des polymères semi cristallins.

L'équation de Scherrer est utilisée pour déterminer la taille des particules de cristaux sous forme de poudre, qui peut être représentée comme suit :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

- D = la taille de particules,
- λ = longueur d'onde de rayons X utilisée (1.54 Å),
- β = (FWHM) est la largeur à mi-hauteur du pic principal
- θ = étant l'angle de diffraction

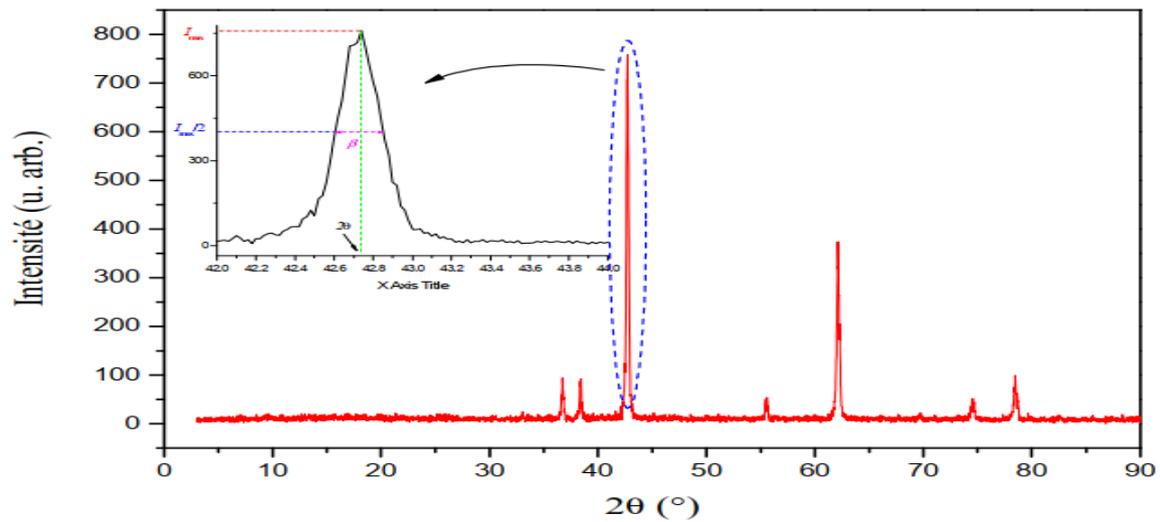


Figure II-15: Diffractogramme illustre comment calculer la largeur à mi hauteur β

La figure ci-dessous représente un spectrophotomètre de type RX MiniFlex 600 W (Rugaku) (Figure II-16)



Figure II-16 : Diffractomètre de Rayon X.

II.4. Conclusion

le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) pur et dopé par différents éléments de terre rare peut être synthétisé par sol gel échantillons.

- [1] Amir Cheshmi , et al , Sol-gel: Uncomplicated, routine, and affordable synthesis procedure for utilization of composites in drug delivery: Review. Journal of Composites and Compounds, 2021. 3 :p. 57-70.
- [2] <dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
- [3] Muhammad Sajid Hamid Akash Kanwal Rehman (Essentials of Pharmaceutical Analysis),2020,p29.
- [4] Brian C. Smith, Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, Second Edition, © 2011 by Taylor and Francis Group, LLC,p 01
- [5] Barbara Stuart INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS Analytical Techniques in the Sciences p 18
- [6] B., Biological Applications of Infrared Spectroscopy, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997. ©University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich.
- [7] L. S. Kocheva, O. V. Brovarova, N. A. Sekushin, et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., No. 5, 86(2005).
- [8]. L. A. Aleshina, V. A. Gurtova, and N. V. Melekh, Structure and Physicochemical Properties of Celluloses and Nanocomposites on Their Basis (Izd-vo PetrGU, Petrozavodsk, 2014) [in Russian].
- [9] Crystals and Crystal Structures Richard J. D. Tilley Emeritus Professor, University of Cardiff
- [10] N. A. Sekushin, L. S. Kocheva, and V. A. Demin, Khim. Rastit. Syr'ya, No. 1, 59 (1999).

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les étapes suivies pour synthétiser le stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopé par différents éléments de terre rare tels que: le dysprosium (Dy^{+3}), le samarium (Sm^{3+}), le ytterbium (Yb^{2+}), l'euporium (Eu^{3+}) et le gadolinium (Gd^{2+}). Ces composés ont été préparés en utilisant le procédé Sol-gel ; puis ils seront caractérisés par les différentes techniques de caractérisations (la spectroscopie UV-Vis , la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons DRX).

III.2. Synthèse des échantillons

III.2.1. Les précurseurs utilisés

Afin de préparer nos échantillons nous allons utiliser comme précurseurs : le chlorure d'étain ($SnCl_2, H_2O$), l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$), l'oxyde de dysprosium (Dy_2O_3), l'oxyde de samarium (Sm_2O_3), l'oxyde de ytterbium (Yb_2O_3), l'oxyde de l'euporium (Eu_2O_3), l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3). Comme solvant on a : l'eau distillé (H_2O), l'éthanol (C_2H_5OH) et l'acide nitrique ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$).

III.2.2 Méthode de préparation

Les échantillons étudiés dans ce travail (Zn_2SnO_4) ont été synthétisés par le procédé sol-gel.

Dans la première étape, une quantité de 40g de chlorure d'étain ($SnCl_2, H_2O$) a été dissoute dans un volume de 200 ml d'éthanol, sous agitation magnétique pendant 18 heures à température ambiante. En parallèle, même quantité d'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$) a été dissoute dans 200 ml d'eau distillé (H_2O), en gardant les mêmes conditions d'agitation. Une quantité d'urée (solution de 10g NH_2CONH_2) a été ajoutée goutte à goutte au mélange de deux solutions précédemment préparées pour simplifier la procédure de gélification. L'étape de dopage consiste à dissoudre une quantité de 33 ppm des oxydes : Dy_2O_3 Sm_2O_3 Yb_2O_3 Eu_2O_3 Gd_2O_3 dans 100 ml d'acide nitrique ($HNO_3, 0.5M$). Les solutions obtenues ont été mises en agitation magnétique pendant 18 heures à température ambiante. Pour avoir nos échantillons sous forme finale (poudres), les solutions ont été placées dans une étuve à une température de 100 °C pendant 72 heures. Après cette étape ; une poudre blanche a été obtenue. L'étape finale est atteinte par calcination de la poudre obtenue dans un four électrique pendant 8 heures à température 700 °C. La figure ci-dessous (Fig. III-1-a et Fig-1-b) représente le protocole d'élaboration de nos échantillons.

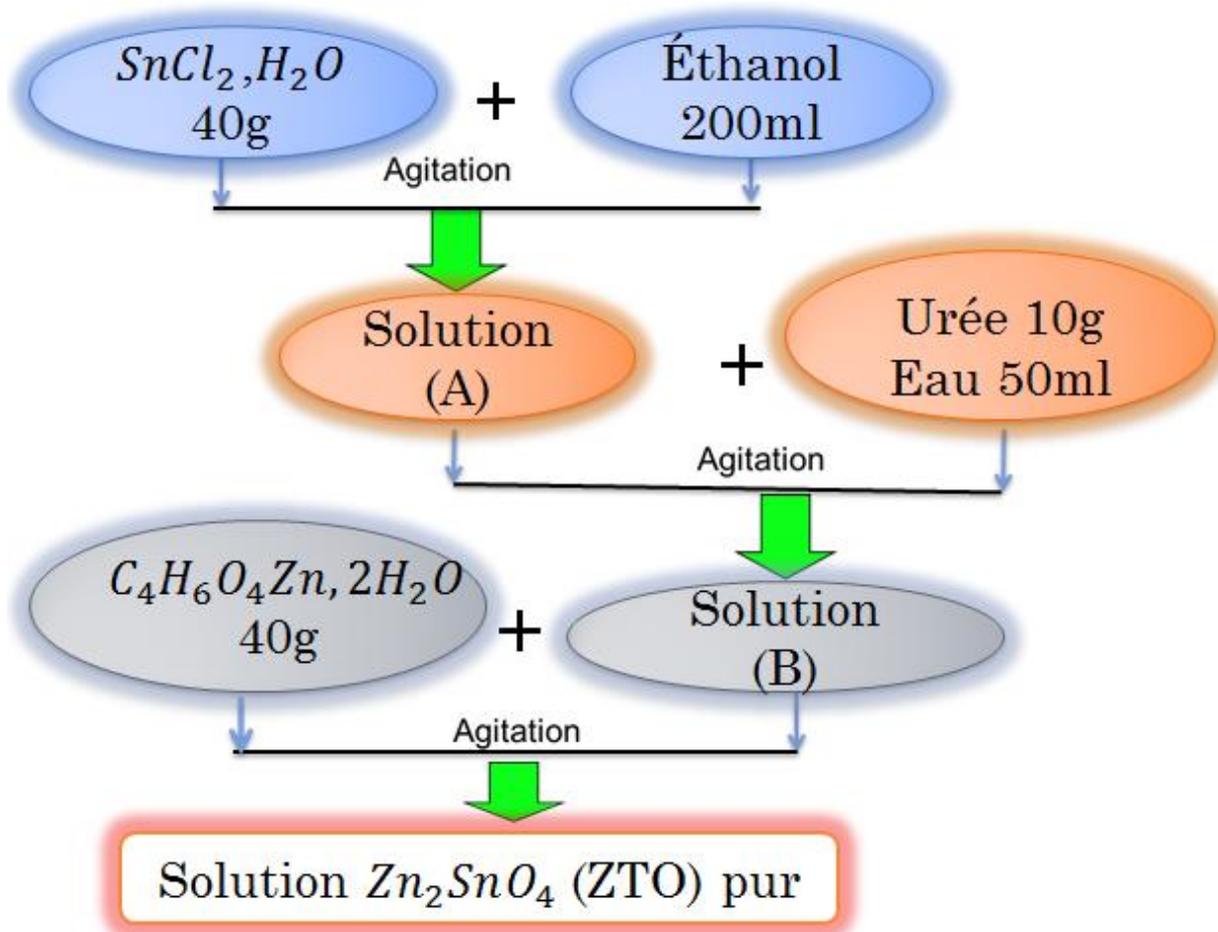


Fig. III-1-a : Protocole des Préparations Solution Zn_2SnO_4 pur

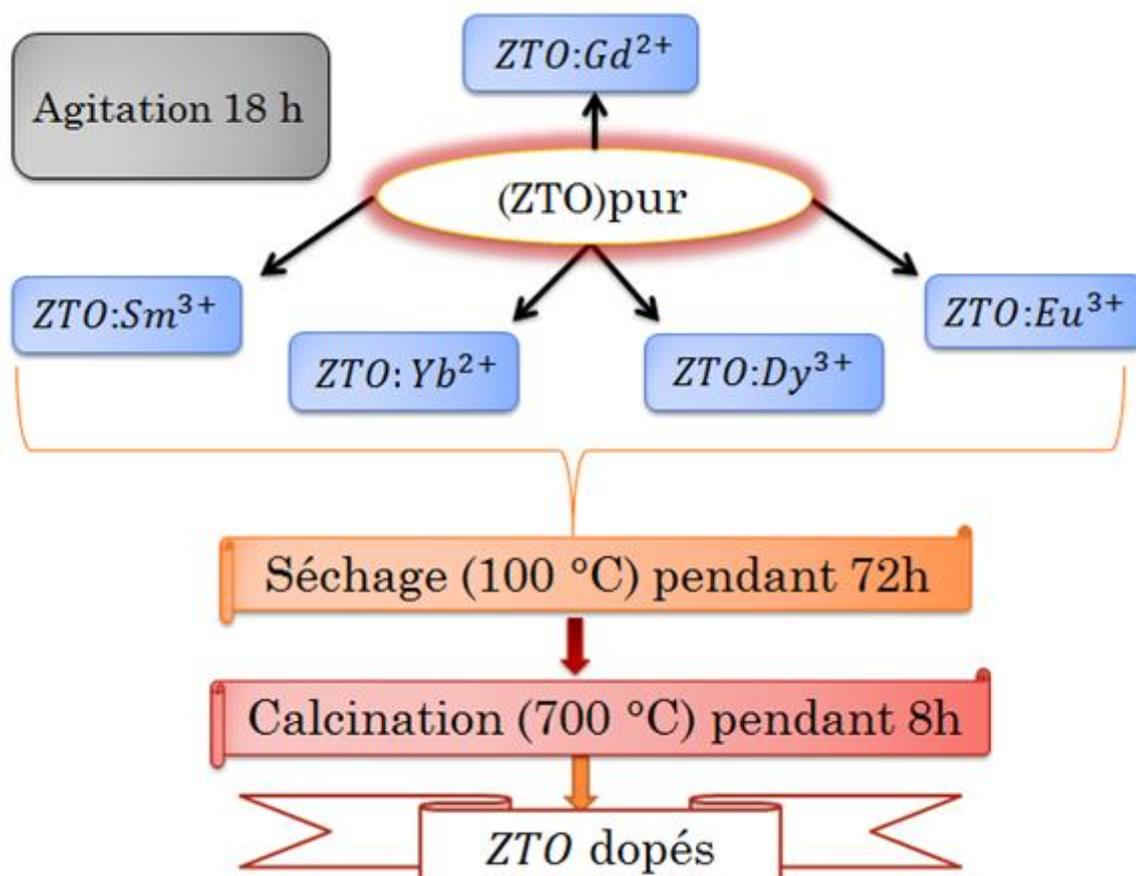


Figure. III-1-b : Protocole des Préparations Zn_2SnO_4 pur et dopé par différents éléments de terre rare

III.3 Analyse spectroscopie UV Visible

III.3.1 Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

La figure ci-dessous (Figure III-2) ; représente la variation de la transmittance UV-Visible en fonction de la longueur d'onde pour le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) pur et dopé par différents éléments de terre rare ; tels que le dysprosium (Dy^{2+}), le samarium (Sm^{3+}), le ytterbium (Yb^{2+}), l'euporium (Eu^{3+}) et le gadolinium (Gd^{2+}). A partir de ces spectres on observe une diminution du coefficient de transmittance du Zn_2SnO_4 (100%) au (60%) pour les échantillons dopés dans la région UV. Une légère diminution a été observée dans la région visible.

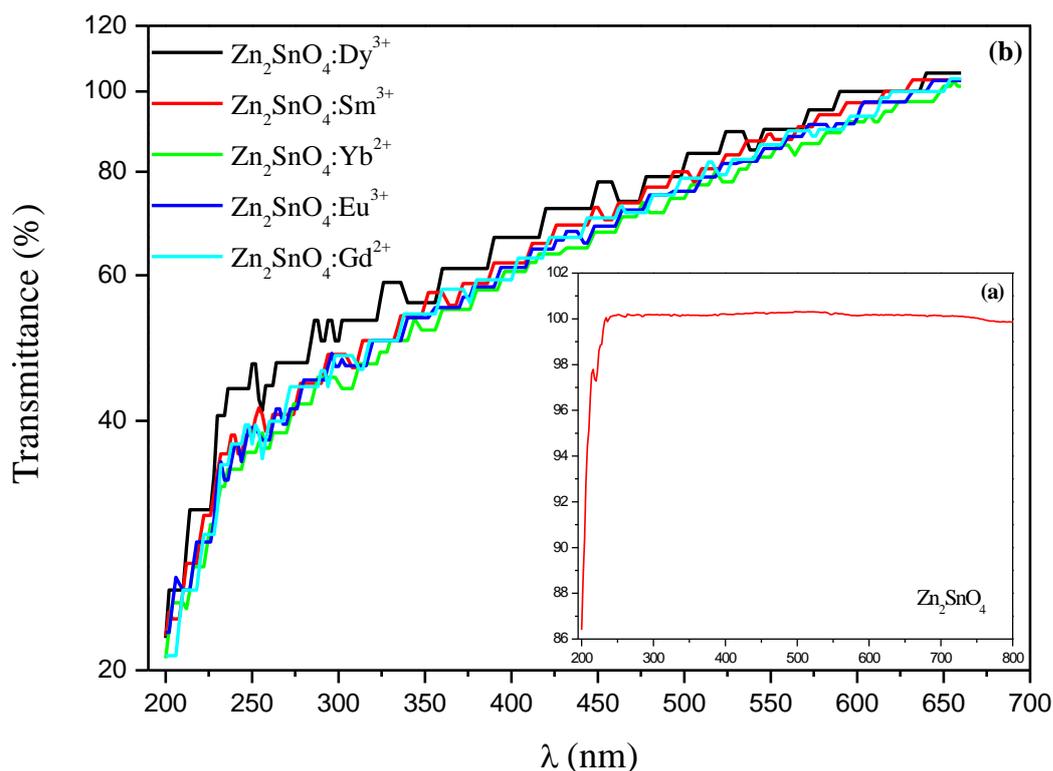


Figure III-2: Variation de la transmission UV-Visible (T) en fonction de la longueur d'onde (λ).

III.3.2 Détermination expérimentale du gap optique (E_g)

pour déterminer la valeur du gap optique (E_g) de nos échantillons Zn₂SnO₄ (pur et dopés) préparés par le procédé Sol-gel nous allons utiliser la relation proposée par Tauc, ce modèle donne la relation entre la relation entre l'énergie du gap et le coefficient d'absorption. Cette relation est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Avec :

α : est le coefficient d'absorption.

α_0 : c'est une constante

$h\nu$: est l'énergie du photon incident.

E_g : est l'énergie du gap optique.

L'étape suivante consiste à tracer la tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie E , le point d'intersection de la tangente avec l'axe des énergies donne directement la valeur de E_g . Le tracé de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) est représenté dans la figure ci-dessous (Figure. III-3-a) et (Figure. III-3-b).

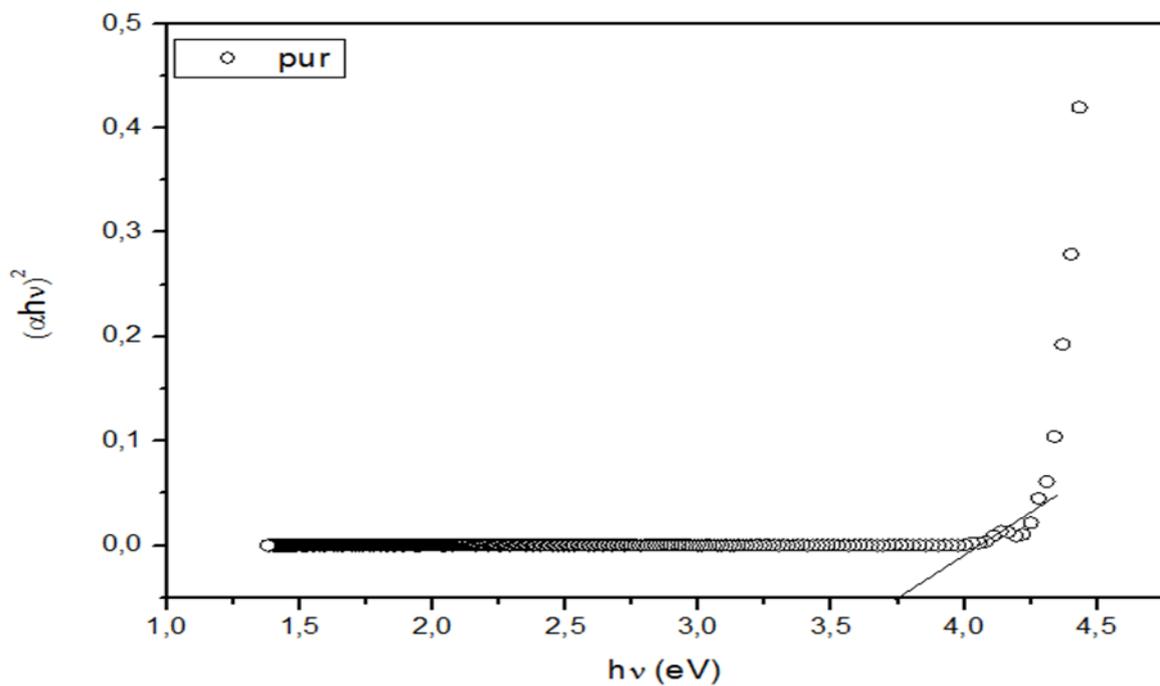


Figure III-3-a: Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie

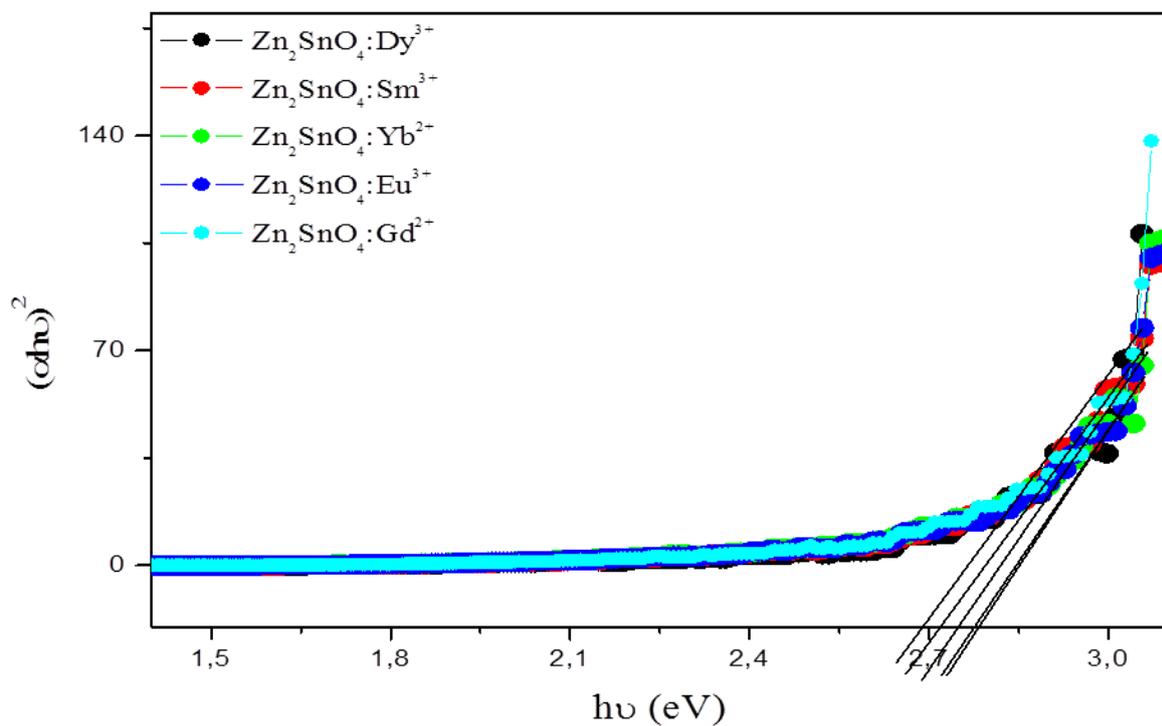


Figure III-3-b : Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie

Les valeurs du gap optique calculées en utilisant la relation de Tauc's, sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1). A partir des résultats obtenus nous avons constaté que la

largeur de la bande interdite (E_g) est diminuée lorsqu'on dope notre matrice Zn_2SnO_4 . la plus faible transition est attribuée au échantillon dopé dysprosium (Dy^{3+}).

Echantillon	Optical band gap E_g (eV)
Zn_2SnO_4	3.761
$Zn_2SnO_4:Dy^{3+}$	2.648
$Zn_2SnO_4:Sm^{3+}$	2.772
$Zn_2SnO_4:Yb^{2+}$	2.717
$Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$	2.742
$Zn_2SnO_4:Gd^{2+}$	2.703

Tableau III-1: Valeurs du gap optique calculées en utilisant la relation de Tauc's.

III.4. Analyse par diffraction DRX

Afin de voir les propriétés cristallographiques des nano composites Zn_2SnO_4 purs et dopés par des ions de terres rares ; synthétise par voie Sol-gel et calcines à la température $700^\circ C$. nous avons utilisé la technique de diffraction sur poudre (DRX). Les diffractogrammes (la variation de l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle de diffraction) enregistrés à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600W Rigaku; sont représentés dans la figure ci-dessous (Figure III-4). A partir de ces diffractogrammes on observe que nos échantillons présentent une bonne cristallinité ($> 53\%$) et ils cristallisent dans la structure cubique suivant la carte JCPDS N° : 24-1470 , les principaux pics apparaître dans ces diffractogrammes sont : (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440) et (533). Certains pics non identifiés dans ces diffractogrammes ont été attribués aux impuretés.

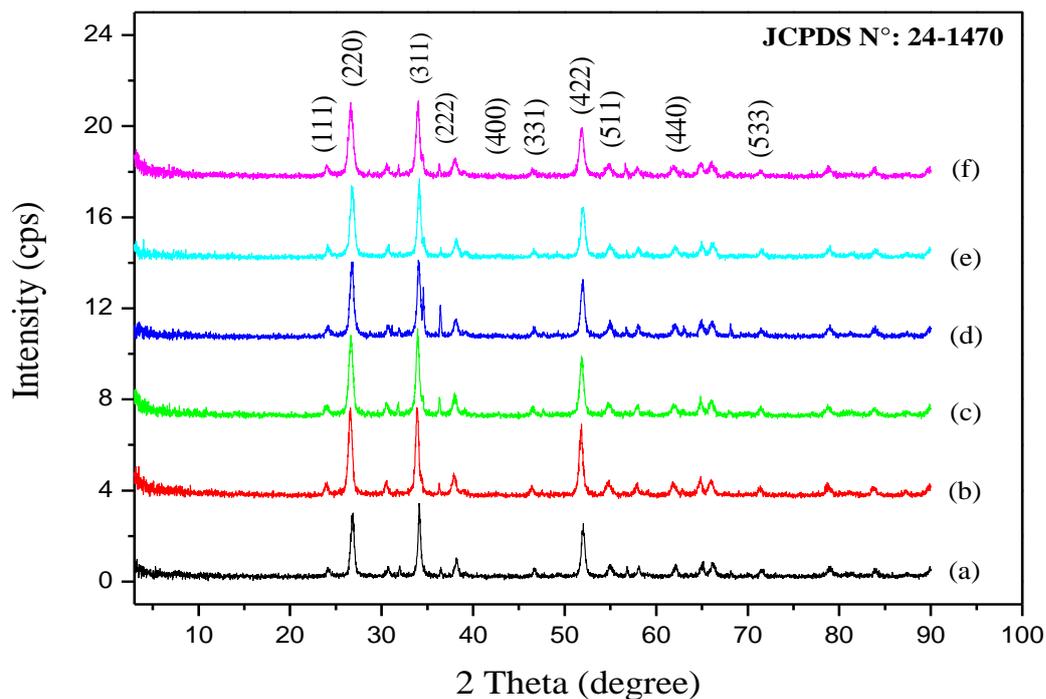


Figure III-4: Diffractogrammes DRX de stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopés : (a) : Zn_2SnO_4 , (b) : $Zn_2SnO_4:Dy^{3+}$, (c) : $Zn_2SnO_4:Sm^{3+}$, (d) : $Zn_2SnO_4:Yb^{2+}$, (e) : $Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$, (f) : $Zn_2SnO_4:Gd^{2+}$.

III.4.1 Calcul de la taille de particule

Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer.

Les valeurs de la taille de particules calculées en utilisant la relation citée ci-dessus et les cristallinités sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-2)

Echantillon	Cristallinité (%)	2 Theta (deg)	FWHM (deg)	Taille de particules D (nm)
Zn_2SnO_4	61,331	34.10	0.33	24.101
$Zn_2SnO_4:Dy^{3+}$	59,474	33.84	0.44	18.075
$Zn_2SnO_4:Sm^{3+}$	57,837	33.93	0.42	18.936
$Zn_2SnO_4:Yb^{2+}$	58,883	34.01	0.44	18.075
$Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$	57,631	34.14	0.41	19.397
$Zn_2SnO_4:Gd^{2+}$	58,611	33.99	0.49	16.231

Tableau III-2 : Valeurs de la taille de particules et la cristallinité.

III.5. Spectre FT-IR

Les spectres FT-IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 qui se trouve au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret

La (figure III-5) représente la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) pur et dopés par différents ions terre rares.

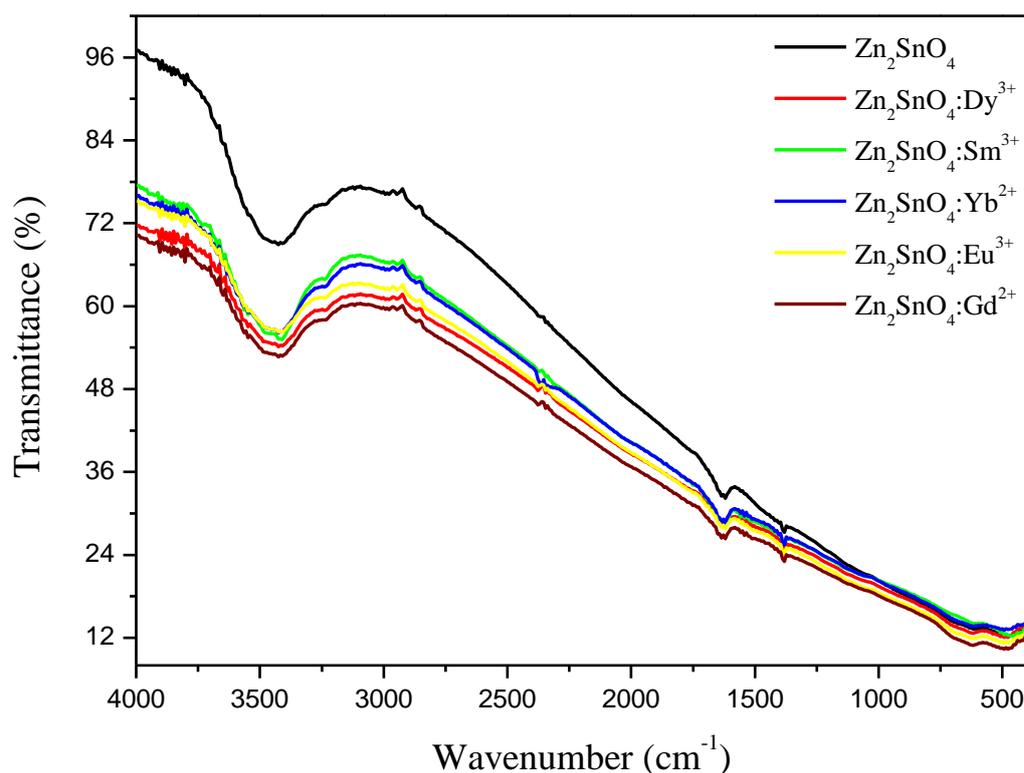


Figure III-5 : Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde.

A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessus, on observe :

Liaisons	Bandes	Références
O-Sn-O	615 cm^{-1}	1
Zn-O	523 cm^{-1}	1
OH	3430 cm^{-1}	2
Gd-O	540 cm^{-1} et 416 cm^{-1}	3-5
Sm-O	475 cm^{-1}	4
Eu-O	408 cm^{-1}	5
Dy-O	420 cm^{-1}	5
Yb-O	618 cm^{-1}	2

Tableau III-3 : Les Bandes dans stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopés

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des matériels et les méthodes utilisées pour les synthèses de le stannate de zinc Zn_2SnO_4 pur et dopé par différents éléments de terre rare tels que: le dysprosium (Dy^{3+}), le samarium (Sm^{3+}), le ytterbium (Yb^{2+}), l'euporium (Eu^{3+}) et le gadolinium (Gd^{2+}) par la procédé Sol-gel puis les différents techniques de caractérisation, les rappels théoriques et les détails sur les principales techniques de caractérisation (diffraction de UV-Vis RX et FT-IR), l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons (Zn_2SnO_4) et $Zn_2SnO_4 : Dy^{3+}$, $Zn_2SnO_4 : Sm^{3+}$, $Zn_2SnO_4 : Yb^{3+}$, $Zn_2SnO_4 : Eu^{3+}$, $Zn_2SnO_4 : Gd^{2+}$ voir l'ensemble des propriétés physiques de ce matériau.

Références Bibliographies

Références Bibliographies

- [1] Avanced ceramics in the SnO₂-ZnO binary ststem susana mihauia ,Alexandra toader a,* , Irina Atkinson , oana Catalina Mocioiua,Cristian Hornoia, valentin Serban Teodorescu b, Maria Zaharescua
9December 2014
- [2] Green synthesis of ionic liquid assisted ytterbium oxide nanoparticles by
Couroupita guianensis abul leaves extract for biological applications
V. Muthulakshmi, M. Sundrarajan
Advanced Green Chemistry Lab, Department of Industrial Chemistry, School of Chemical Sciences,
Alagappa University, Karaikudi-03, Tamil Nadu, India
- [3] Photoluminescence properties of gadolinium oxide nanophosphor
B Rudraswamy and N Dhananjaya Department of Physics, J.B. Campus, Bangalore University,
Bangalore, INDIA IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 40 (2012) 012034
- [4] An experimentale an quantum mechanical study on luminescence prooerties of SM(B-Nbm)₃.(pd)
Yueqin Lia , Ye Lia , Yueying Chub, Xian Taa, Huihua Xua, Yingzhong Shena* , Anmin Zheng
Chinese Academy of scienc,wuhan 430071.PR China.
- [5] Structural, FT-IR, XRD and Raman scattering of new rare-earth-titanate
pyrochlore-type oxides LnEuTi₂O₇ (Ln = Gd, Dy)A. Garbout, I. Ben Taazayet-Belgacem, M. Férid
Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications, CNRSM, technopole
de Borj Cedria, B.P. 95, Hammam-Lif 2050, Tunisia

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail du mémoire s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation des nano composites le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) pur et dopé par différents éléments de terre rare ; tels que le dysprosium (Dy^{3+}), le samarium (Sm^{3+}), le ytterbium (Yb^{2+}), l'euporium (Eu^{3+}) et le gadolinium (Gd^{2+}), pour des applications dans le domaine d'électroniques. Ces nano composites ont été préparées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel.

La forme finale de nos échantillons préparés ici, a été obtenue après un traitement thermique à 700°C pendant 8 heures (calcination).

Les propriétés optique des échantillons synthétisés dans ce modeste travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation disponibles dans nos laboratoires qui sont : la spectroscopie UV-Visible ; la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X sur poudres (DRX).

A partir de spectres de transmission UV-Visible, nous avons observé que la transmission moyenne dans la région visible est de 98% pour le Zn_2SnO_4 pur, mais pour les échantillons dopés la variation de la transmittance suite une loi aléatoire, en fonction de la concentration des ions Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{2+} ,

En ce qui concerne la détermination du gap optique, nous avons observé que la largeur de la bande interdite est diminuée (du 3.761 eV au 2.648 ; 2.772 ; 2.717 ; 2.742 ; 2.703 eV) au fur est à mesure que la différent des ions terre rare respectivement Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{2+} , du augmente. Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres, nous avons vu que tous les échantillons présentent une bonne cristallinité et cristallisent dans le système cubique

Cubique pour la phase Zn_2SnO_4 (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440) et (533). [JCPDS carte 36-1451]

La taille de particules (D) est liée directement à largeur à mi-hauteur (FWHM) par la relation Debye – Scherrer, la valeur moyenne de ces résultats été de l'ordre de 19 nm.

Les spectres de transmission FT-IR de nos échantillons confirme la bôme formation de notre échantillon est l'incorporation des dopes dans la matrice

ملخص:

في هذا العمل التجريبي قمنا بتحضير محاليل ثم مساحيق من ستنات الزنك النقية والمشوبة بمختلف عناصر الأرضية النادرة ديسبروسيوم، ساماريوم، ايتربيوم، يوروبيوم، جادولينيوم. باستعمال تقنية تعتمد على الكيمياء البسيطة رغم توفر طرق مختلفة لصناعة مثل هذه الأنواع من المحاليل و المساحيق إلا أن اختيارنا وقع على طريقة سول – جال. الخصائص البصرية للمحاليل المصنعة في هذا العمل البسيط تم الحصول عليها باستعمال تقنية تحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية. المساحيق المحصل خضعت لمعالجة حرارية 700 درجة مئوية لتأكد من المساحيق إنها متشكلة بتقنية حيود الاشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. النتائج المتحصل عليها كانت جيدة مقارنة بنتائج التجريبية أخرى

الكلمات المفتاحية: ستنات الزنك، ديسبروسيوم، ساماريوم، ايتربيوم، يوروبيوم، جادولينيوم، تقنية الصول – جال، المعالجة الحرارية، حيود الاشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء تحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

Abstract :

In this experimental work, we prepared solutions and then powders of pure zinc stannate Zn_2SnO_4 and doping with various rare earth elements such as dysprosium (Dy^{3+}), samarium (Sm^{3+}), ytterbium (Yb^{2+}), europium (Eu^{3+}) and gadolinium (Gd^{2+}) using a technique based on simple chemistry.

Despite the availability of different methods for the manufacture of such types of solutions and powders, our choice fell on the Sol-Gal method.

The optical properties of the solutions manufactured in this simple work were obtained by using UV and Visible Spectroscopy technique. The obtained powders have undergone a heat calcinations of $700^{\circ}C$ To make sure of the powders that they are formed by X-ray diffraction technique and infrared spectroscopy FT-IR. The obtained results were good compared to other experimental results.

Keywords: Zn_2SnO_4 , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{2+} , doping, Sol-gel process, calcinations, XRD, FT-IR, UV-Visible.

Résumé:

Dans ce travail expérimental, nous avons préparé des solutions puis des poudres de stannate Zn_2SnO_4 de zinc pur et dopant avec divers éléments de terres rares tels que le dysprosium (Dy^{3+}), le samarium (Sm^{3+}), l'ytterbium (Yb^{2+}), l'euporium (Eu^{3+}) et du gadolinium (Gd^{2+}) selon une technique basée sur la chimie simple.

Malgré la disponibilité de différentes méthodes pour la fabrication de tels types de solutions et de poudres, notre choix s'est porté sur la méthode Sol- Gal.

Les propriétés optiques des solutions fabriquées dans ce travail simple ont été obtenues en utilisant la technique de spectroscopie UV -Visible. Les poudres obtenues ont subi un de calcination $700^{\circ}C$ pour s'assurer des poudres qu'elles sont formées par technique de diffraction des rayons x DRX et spectroscopie infrarouge FT-IR. Les résultats obtenus étaient bons par rapport aux autres résultats expérimentaux.

Mots clés : Zn_2SnO_4 , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , doping, Sol-gel procède, calcinations, XRD, FT-IR, UV-Visible