

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 Physique

Mémoire

Présenté par

BOUGHARI Asma

2^{ème} année master

Spécialité : Physique des Matériaux

Sujet :

Contribution à la compréhension des propriétés, des méthodes de synthèses et des applications du SnO₂ nanostructuré

Soutenue le Juin 2020

Devant le jury :

Mr H. Belarbi	Prof.	Président	Univ.Tiaret
Mr L. Hallis	M.A.A	Examineur	Univ.Tiaret
Mr R. Baghdad	Prof.	Directeur de Mémoire	Univ.Tiaret

Année universitaire : 2019-2020

El Hamdou li ALLAH qui m'a guidé par sa volonté et sa miséricorde vers le chemin de la lumière et le savoir.

A mes parents et à toute ma famille...

Remerciements

Je tiens à remercier vivement le Professeur **R.Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de Master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon mémoire de master.

Je remercie très sincèrement le Professeur H. Belarbi, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire de master.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur L. Hallis, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement tous mes enseignants et les responsables du département de physique.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

Préface

Pour alimenter une réflexion approfondie sur un sujet, il s'avère indispensable de prendre connaissance des faits et des opinions qui s'y rattachent. En d'autres termes, il s'agit d'acquérir et/ou de modifier des idées, au contact de celles des autres. La lecture est le moyen privilégié de communication de la pensée. Dans le cadre d'une recherche méthodique, se documenter équivaut donc à lire des concepts contenus dans des documents rédigés par d'autres.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Structure cristalline	12
2.1. Transition de phase induite par la pression.	13
2.2. La transition de la pression (Transition pressure (PT)) en fonction de la taille cristalline et l'énergie.	17
3. Paramètres de mailles	22
4. Module de compression du massif (Bulk modulus)	26
4.1. Module de compression en fonction de la pression et la taille.	26
4.2. Module de compression des nanostructures	29
5. Etats électroniques	31
5.1. Corrections du gap.	38
5.2. Etats électroniques du SnO ₂ polymorphs sous pression induite	40
5.3. Etats électroniques du SnO ₂ dopé : Vide cause par l'oxygène et état de non équilibre chimique (oxygen vacancy and non-stoichiometry).	43
5.4. Etats électroniques des nanostructures de SnO ₂	53
6. Densité d'états (DOS)	58
6.1. Densité d'états du SnO ₂ massif.	58
6.2. Densité d'états du SnO ₂ polymorphe sous pression induite	61
6.3. Densité d'états du SnO ₂ dopé.	63
6.4. Densité d'états des nanostructures de SnO ₂	65
7. Surface	68
8. Nanostructures : synthèse et nanostructures	79
8.1. Dépôt par voie thermique	80
8.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)	82
8.3. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	82
8.4. La croissance Vapeur–liquide–solide (VLS)	82
8.5. La croissance Vapeur–solide (VS).	85
8.6. Croissance par oxydation assistée.	86
8.7. Nanostructures de SnO ₂	87
8.8. Spray pyrolysis	106
8.9. Electrospinning	106
8.10. Synthèse par voie chimique (Wet chemical synthesis)	109
8.10.1. Procédé : Sol–gel.	111
8.10.2. Nucléation et orientation.	112
8.10.3. Procédé: Hydro/solvothermale.	115
8.10.4. Auto-assemblément et micelles.	118
8.10.5. Synthèse à base de modèles (Template based synthesis)	120
8.10.6. Electrodeposition	121
8.11. Nanostructures de SnO ₂	122
9. Capteurs à Gaz (Gas sensor).	139
9.1. Capteur à SnO ₂	139
9.2. Eléments du capteur et réseau : Fabrication du système (Sensing elements and network : device fabrication).	147
9.3. Rôle des différentes espèces chimiques sur la surface du SnO ₂	150
9.4. Orientation future	166
Références	168

Abréviations

BCB: Bas de la bande de conduction : bottom of conduction band
CBM: Minima de la bande de conduction :conduction band minima
CVD: Dépôt chimique en phase vapeur : chemical vapor deposition
DAC: diamond anvil cell
DFT: density functional theory
DOS: density of states
d-UFM : differential ultrasonic force microscopy
EBD: electron beam deposition
EDC: energy distribution curves
EDOS electronic density of states
EELS: electron loss spectroscopy
EET: effective energy technique
EFT: effective energy technique
EMA: effective mass approximation
EPM: empirical pseudopotential method
FESEM: field emission scanning electron microscopy
FET: field effect transistor
FIB: focused ion beam
FPLAPW: full potential-linearized augmented plane wave
FTO: fluorine doped Tin Oxide (SnO₂)
GGA: generalized gradient approximation
GW approximation: the first term in an expansion of the self-energy operator in terms of the dynamically screened Coulomb interaction (W) and the dressed Green's function (G)
HFA: Hartee–Fock approximation
HMTA: Hexamethylenetetramine
HSE: Heys, Scuseria and Ernzerhof functional
LAPW + LO: linearized plane-wave with local orbitals
LCAO: linear combination of atomic orbitals
LDA: local density approximation
PAW: projected-augmented wave
PBE: Perdew–Burke–Enzerhof
PDOS: partial density of states
PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition
PES: photoemission spectra
PLD: pulsed laser deposition
PVD: physical vapor deposition
PWPP: plane wave pseudopotential
SIC: self-interaction correction
SOS: sum over state
TBA: tight binding approximation
TB-mBJ: trans-blaha-modified Becke–Johnson
TCO: transparent conducting Oxide

TDOS: total density of states
 TEM: transmission electron microscopy
 TVB: top of the valence band
 UPS :ultraviolet photoelectron spectroscopy
 VASP: Vienna ab initio simulation package
 VBM: Valence band maxima
 VLS: vapor–liquid–solid
 VS: vapor–solid
 XAS: X-ray absorption spectroscopy
 XES: X-ray emission spectroscopy
 XANES: X-ray absorption near-edge structure spectroscopy
 XRD : X-ray diffraction
 B_0 : Bulk modulus
 B'_0 : Pressure derivative of B_0 at zero pressure
 $D\eta$: Diffusion coefficient
 ϵ : Permittivity
 ϵ_0 : Permittivité du vied: permittivity of free space
 E_F : Fermi level
 G : Gibbs energy
 Δg_v : Gibbs energy difference per molar volume
 γ : Tension de surface moyenne: Average surface tension
 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$: h is Planck's constant $\sim 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
 J_1 : Bessel function
 k_B : Boltzmann constant
 R_N : Gas constant $\sim 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 μ_η : Mobility
 μ : Chemical potential
 μ_{O_2} : Oxygen chemical potential
 m_e^* : Effective mass of electron
 m_h^* : Effective mass of hole
 N_O : Nitrogen on the oxygen site
 O_i :Oxygen interstitial
 P_{BT} : Pression de transition de phase dans le massif: bulk phase transition pressure
 P_{nT} : Pression de transition dans les nanocristaux: transition pressure in nanocrystals

P_{O_2} : Pression partielle de l'oxygène: Oxygen partial pressure

q : Value of electronic charge $\sim 1.609 \times 10^{-19}$ C

Q : Entropie: entropy

ρ : Résistivité : Resistivity

S_Γ : Energie de surface : surface energy

Sn_i : Sn, étain interstitial : tin interstitial

Sn_o : Etain anti-site: tin antisite

T : Temperature

Tr: Transparence: transparency

U : Energie interne: internal energy

U_B : Energie interne du massif: internal energy of bulk

U_{nsurf} : Energie de surface interne par mole: internal surface energy per mole

V_0 : Volume à pression nulle: volume at zero pressure

V_n : Volume par mole: volume per mole

V_o : Position vide de l'oxygène: oxygen vacancy

V_{Sn} : Position vide de l'étain Sn : tin vacancy

Polaron : Un polaron est, en physique, une quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Polaron>).

Micelle : Une micelle (nom féminin dérivé du nom latin mica, signifiant « parcelle ») est un agrégat sphéroïdal de molécules possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur. Une micelle mesure de 0,001 à 0,300 micromètre (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Micelle>).

Sensor : capteur.

Réaction exothermique : En thermodynamique, on désigne comme étant des réactions exothermiques des processus physiques ou chimiques produisant de la chaleur. La chaleur est une forme d'énergie désordonnée. Dans une réaction chimique exothermique, l'énergie dégagée par la formation des liaisons chimiques dans les produits de réaction est supérieure à l'énergie requise pour briser les liaisons dans les réactifs.

Réaction endothermique : En thermodynamique, on désigne comme étant des réactions endothermiques des processus physiques ou chimiques consommant de la chaleur. La chaleur est une forme d'énergie désordonnée. Dans une réaction chimique endothermique, l'énergie dégagée par la formation des liaisons chimiques dans les produits de réaction est inférieure à l'énergie requise pour briser les liaisons dans les réactifs.

1. Introduction:

Il n'y a pas si longtemps, Rutherford a élaboré une description précise de la configuration atomique qui, au fil du temps, a fait l'objet d'évaluations rigoureuses sur diverses plateformes scientifiques. Cependant, ce qui était pour la plupart impensable à l'époque, est actuellement possible grâce au progrès des technologies modernes. Aujourd'hui, la science avancée nous a permis de voir, et même de déplacer des atomes à l'aide du balayage à effet tunnel (scanning tunneling), ou microscopes à force atomique. La technologie moderne envisage un scénario où elle peut contrôler et manipuler des matériaux à l'échelle nanométrique, peut commander les phénomènes chimiques et physiques et réaliser des dispositifs à l'échelle atomique.

La manipulation physique ou chimique des matériaux aide les scientifiques à créer des superstructures en organisant sélectivement les atomes et en les plaçant exactement à l'endroit voulu. Ces techniques permettent le traitement et la manipulation à l'échelle atomique, et dirigent les matériaux grandissent en taille jusqu'au micron, ou l'ordre nano. C'est ce qu'on appelle l'ingénierie ascendante en nanotechnologie.

Diverses techniques physiques et chimiques de dépôt et la plupart des processus chimiques qui conçoivent et développent des réseaux moléculaires et des modèles, entrent dans cette catégorie. C'est différent de l'ingénierie descendante, où un morceau de matière première est brisé en de nombreux petits morceaux de l'ordre de l'échelle atomique. La photolithographie et la lithographie utilisant des faisceaux d'électrons (Electron-beam lithography) sont deux des techniques descendantes les plus utilisées. La technologie qui traite de la manipulation des atomes et des molécules à l'échelle nanométrique est appelée nanotechnologie. La nanotechnologie emprunte généreusement à la physique, à la chimie, à la science des matériaux et à la biologie, et relie le fossé entre les connaissances fondamentales et les prouesses de l'ingénierie microstructurale. Il traite des particules macroscopiques de plus petite dimension, où les forces intermoléculaires, comme van der Waals, jouent des rôles plus importants que leurs homologues gravitationnels. Dans ce régime de la science quantique, les électrons ne circulent plus dans les conducteurs comme des particules, mais se comportent plus comme des ondes. Il peut sauter ou percer des couches isolantes qui, à l'origine, auraient empêché le passage si la macrophysique conventionnelle avait été envisagée. Dans ces petites dimensions, la surface des matériaux est également un facteur crucial dans la façon dont un matériau finira par se comporter. Alors qu'un matériau solide en vrac aura généralement moins de 1% de son atome à la surface, une nanoparticule peut posséder plus de 90% de son atome à la surface. Le rapport surface-volume élevé des nanoparticules les rend intrinsèquement plus réactives. À la lumière de cet événement, SnO_2 est un candidat compétent et approprié dans les programmes de recherche et de développement contemporains pour explorer ses diverses propriétés en vrac et nano-dimensions. Il a également été un matériau d'oxyde populaire pour diverses applications chimiques et physiques.

Le SnO_2 est conforme à la structure $\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$ et est un oxyde semi-conducteur de type n, à large bande interdite (3,6 eV) [5, 6]. Fait intéressant, l'apparition simultanée de la transparence et de la conductivité de SnO_2 est une caractéristique unique parmi les éléments du groupe IV du tableau périodique. Par exemple, sa grande transparence optique est adaptée aux composants optiquement passifs dans de nombreux dispositifs [7–9].

L'étude du SnO₂ est déclenchée par son impressionnante gamme d'applications dans les cellules solaires [10–25], comme matériaux de support catalytique [26–34], comme capteurs chimiques à semi-conducteurs, etc. [35–50]. La clé pour comprendre divers aspects de SnO₂ est ses propriétés de surface qui sont finalement régies par la double valence de Sn. La double valence facilite une transformation réversible de la composition de la surface à partir des stœchiométries surfaciques avec des cations de surface Sn⁴⁺ en une surface réduite avec des cations de surface Sn²⁺ en fonction du potentiel chimique de l'oxygène du système [4].

Medvedeva et al. [51] ont formulé des critères pour la combinaison réussie de la haute conductivité électrique avec la complète transparence dans la plage visible et souligner la corrélation significative entre leurs attributs structurels avec les propriétés électroniques et optiques. Dans la structure de bande directe de SnO₂, le haut de la bande de valence se compose principalement d'états O(p), tandis que le bas de la bande de conduction a un caractère anti-liant (anti-bonding) découlant des états Sn(4s) et O(p). L'expression analytique simple de l'écart de bande peut être obtenue par l'approximation de la masse efficace (EMA), où le potentiel de Coulomb simple de la paire électron-trou est considéré [52–55]. D'autres effets tels que l'attraction de Coulomb entre l'électron et le trou, ou la polarisation des nanocristaux sont traités comme des perturbations. Cependant, la représentation exacte des structures électroniques des nanocristaux est obtenue en remplaçant l'auto-énergie d'échange-corrélation (exchange–correlation self-energy) par son expansion linéaire dans l'interaction Coulomb dynamiquement filtrée (the dynamically screened Coulomb interaction) [56,57]. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est utilisée pour calculer l'énergie totale et la structure électronique d'un composé en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA) [58]. Par contre, l'approximation de la liaison forte (TBA) tient compte de l'ensemble des bandes de valence et de conduction afin de décrire les oxydes métalliques semi-conducteurs et les hétérostructures [59]. Malheureusement, les prévisions théoriques de la largeur de la bande interdite n'ont pas permis d'expliquer les largeurs de la bande interdite obtenus expérimentalement. Afin de tenir compte de ces écarts qui existent entre les observations théoriques et expérimentales, des termes correctionnels empiriques sont ajoutés. L'énergie de l'état du sol est calculée en fonction du volume de la maille élémentaire, à l'aide d'une combinaison linéaire périodique Hartree-Fock (LCAO) selon les premiers principes [60,61]. Perdew et al. [62] ont proposé une autre approche pour tenir compte des valeurs améliorées pour l'énergie totale, qui intègre les corrections d'auto-interaction (*self-interaction*) dominant (CTI). Schleife et al. [63] ont récemment signalé la méthode GW à ondes planes pour prédire correctement les structures électroniques ainsi que l'écart de la bande interdite du SnO₂. Il a été démontré que les corrections *self-interaction* à la LDA peuvent être très importantes pour une description quantitative d'un système avec des états fortement localisés

Les nanostructures dopées de SnO₂ utilisées dans les dispositifs optoélectroniques possèdent généralement des concentrations des porteurs élevées de $\sim 10^{20}$ cm⁻³. À ces concentrations des porteurs, cependant, l'absorption de la lumière par les porteurs libres modifie considérablement les constantes optiques dans une gamme s'étendant de la région du proche infrarouge à la région du visible [64,65]. Le SnO₂ dopé à l'indium polycristallin (In) et le lithium (Li) [66] montrent de fortes propriétés électriques, et sont optiquement transparents. La raison de la coexistence de la conductivité électrique et de la transparence optique n'est

généralement pas claire. Il a été expliqué [67] que la conductivité transparente est liée à l'existence de niveaux de donneurs peu profonds près de la bande de conduction, formés par une grande concentration de lacunes d'oxygène disponible (*oxygen vacancies*). Pour comprendre le phénomène de conductivité transparente dans SnO₂, Kılıc et al. [68] ont effectué des calculs de premier principe des énergies de formation et des niveaux électriques (donneur, accepteur) pour divers défauts intrinsèques, tels que la lacune d'oxygène (V_O), l'étain interstitiel (Sn_i), anti-site de l'étain (Sn_o), lacune d'étain (V_{Sn}) et l'oxygène interstitiel (O_i) dans différents états de charges et dans différentes conditions de potentiel chimique en SnO₂. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la DFT avec la LDA en utilisant le potentiel de corrélation Ceperley-Alder. Il a été montré que Sn_i et V_O dominent la structure de défaut de SnO₂ en raison de la multivalence de Sn, expliquant la non-stoechiométrie naturelle de ce matériau. Le fait que ces défauts produisent des niveaux de donneurs peu profonds explique la conduction de type n dans le SnO₂ non dopé. Cela explique également que le SnO₂ peut avoir une forte concentration de porteurs avec des effets mineurs sur sa transparence. Medvedeva et al. [51] ont discuté de la nouvelle classe d'oxydes conducteurs transparents (TCO) utilisant la méthode linéarisée augmentée à plein potentiel (FPLAPW) dans le cadre de l'approche LDA d'échange filtrée [69,70].

La conductivité du SnO₂ pur non stœchiométrique est déterminée par les lacunes d'oxygène dont la concentration est généralement difficile à contrôler. Un certain nombre de travaux antérieurs [71-73] ont mis l'accent sur la conductivité des films dopés. Dopage du SnO₂ est fait afin d'introduire la dégénérescence électronique. On sait que l'ajout d'éléments du groupe III diminue la conductivité et que les éléments du groupe V augmentent la conductivité [74]. Dans de tels films, la résistivité (ρ) diminue initialement avec l'augmentation de la concentration des dopants, mais commence à augmenter à une concentration de dopant encore plus élevée. La concentration optimale se situe entre 0.4 et 3 mol%. Les dopants courants pour augmenter la conductivité de type n du SnO₂ sont l'antimoine (Sb), le fluor (F) et le molybdène (Mo) [75]. Terrier et al. [76] ont montré que l'introduction d'atomes de Sb dans le SnO₂ diminue la porosité du gel en augmentant la densité des jonctions réticulées (cross-linked junctions). Dans certains cas, le dopage se traduit par une taille de grain plus grande, affectant l'orientation préférée du réseau cristallin sans changement apparent des paramètres du réseau [77,78]. Randhawa et al. [79] ont signalé ρ de films minces de SnO₂ dopés Sb $\sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; avec transparence (Tr) $\approx 95 \%$. Selon Kim et al. [80], $\rho \sim 9.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ tandis que Tr $\approx 88\%$ avec un grand décalage dans le bord d'absorption fondamental. La masse effective (m_e^*) des électrons de conduction augmente également de $0.1 m_e$ pour le SnO₂ pur à $0.29 m_e$ pour les films avec 3 at. % Sb. Un tel changement de m_e^* indique une bande de conduction non parabolique [2]. Mishra et al. [78] ont calculé la structure électronique et les propriétés associées du SnO₂ dopés Sb à l'aide de l'approche par groupes d'orbitales moléculaires à ondes dispersées du champ auto-consistent (*self-consistent field scattered wave molecular orbital cluster approach*) et de l'approche par bande supercellulaire à ondes sphériques augmentées (*augmented spherical wave supercell band structure approach*). La nature métallique de l'électron a conduit à la conclusion que la conductivité est due à la bande de type Sn 5s. En outre, la conductivité de ce matériau augmentera avec les excitations thermiques des électrons aux bandes de Sn. Le SnO₂ dopé F est polycristallin et conserve la structure rutile sans modification du paramètre du réseau

[81]. Il montre généralement des mobilités plus élevées d'environ 25 à 50 cm² V⁻¹ s⁻¹ que Sb dopé SnO₂. Agashe et al. [82] ont signalé une très faible dépendance de la taille des grains par rapport au niveau de concentration (c.-à-d. 0 à 350 at. %) du dopant. Manificier et al. [83] ont signalé une légère diminution de la mobilité (μ_n) lorsque le SnO₂ est dopé avec le fluor F [2]. Thangaraju et al. [81] ont indiqué que les valeurs ρ et μ_n pour les films minces de SnO₂ dopés F étaient de l'ordre de 10⁻⁴–10⁻³ Ω .cm et de 7–17.2 cm² V⁻¹ s⁻¹. Les dispositifs électroniques utilisant des nanofils de SnO₂ dopés Sb présentaient de faibles tensions de marche/seuil [84,85]. Bhise et al. [86] ont observé que la forte densité de courant d'émission, une bonne stabilité du courant et la robustesse mécanique des nanofils dans le SnO₂ dopé In, offrent des avantages sans précédent en tant que cathodes froides prometteuses pour de nombreuses applications potentielles basées sur l'émission de champ, où la densité des électrons se situe entre 1.3 × 10²⁰ et 13.2 × 10²⁰ cm⁻³.

Au fil des ans, la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganiques nanostructurés de faible dimension ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles dans un large éventail de domaines technologiques. D'autant plus que la préparation des nanocristaux avec différentes morphologies comme les nanoparticules, les nanotiges (*nanorods*), les nanoceintures (*nanobelts*), les nanofils (*nanowires*) ou les films minces offrent l'occasion d'explorer les études comparatives de leurs propriétés physiques et chimiques en fonction des tailles et des morphologies. Les nanostructures sont couramment obtenues par hydro-solvo-thermique (*hydro-solvo-thermal*), spray pyrolyse, vapeur-liquide-solide, sol-gel, microémulsion, évaporation thermique [87–99]. Les nanobâtes SnO₂, les nanofils, les nanoparticules, les nanodisques, les nanofeuilles, les nanorubans et les nanoceintures ont été synthétisés et leurs propriétés sont étudiées intensivement [91,95,98-106]. Fujihara [107], Zhu [108] et Das et al. [109] ont utilisé la technique hydrothermique pour préparer le SnO₂ nanocristallin présentant une stabilité thermique élevée. Cependant, ces techniques souffrent généralement d'un mauvais contrôle de la morphologie du grain et de la surface qui affectent la conductance des matériaux. Il est préférable de recourir à de nombreuses méthodes améliorées, comme un mélange eau/anisole contrôlé qui entraîne la formation d'une suspension de nanocomposites monodispersés de Sn/SnOx dans une solution colloïdale [110,111]. Le haut degré de stabilité mécanique du SnO₂ ouvre des voies pour des applications potentielles, où la qualité et la structure de la surface des nanoparticules jouent un rôle crucial dans la détermination de la performance [112,113].

On sait depuis longtemps que l'absorption de gaz sur la surface de certains oxydes semi-conducteurs peut provoquer un changement considérable de la résistivité électrique de l'échantillon [114]. Ainsi, un changement dans l'environnement gazeux environnant conduit facilement à un changement dans la conduction (ou, la résistance) du semi-conducteur. Sur la base de ce phénomène, les capteurs à base d'oxydes jouent un rôle important dans la détection des polluants toxiques, tels que le CO, H₂S, NOx, SO₂ et les hydrocarbures (p. ex., CH₄, GPL, etc.). À l'heure actuelle le SnO₂ nanostructuré est l'un des matériaux les plus utilisés comme capteurs de gaz [115-117]. La grande surface des nanostructures contribue à l'interaction supérieure entre les analytes (analyte : *Substance mesurée dans une procédure d'analyse*) et la partie sensible [118,119]. La taille, la cristallisation et la concentration des défauts dans ces nanostructures déterminent également la réponse gazeuse efficace des capteurs [120]. Xu et al.

[117] ont calculé le changement de conductivité en fonction de l'espèce gazeuse réductrice *chimisorbée* des transitions à un grain unique. Le mécanisme de détection de gaz est décrit comme le processus d'adsorption-désorption de l'oxygène à la surface des matériaux de détection. La formation d'adsorbats d'oxygène (O^{2-} ou O^-) conduit à une région de charge d'espace à la surface de l'oxyde métallique, résultant en une couche superficielle appauvrie d'électrons en raison du transfert d'électrons de la surface à l'oxygène. Le changement de la conductivité de l'élément sensible avec la réduction de la taille du grain peut donc être attribué à la pénétration de la couche d'appauvrissement dans les grains interconnectés. Bien que les capteurs de gaz semi-conducteurs basés sur le SnO_2 aient déjà été sur le marché, il y a beaucoup de place pour des modifications des propriétés de détection, telles que la sensibilité et la sélectivité pour répondre à ses demandes toujours croissantes. La sensibilité et la sélectivité dépendent également de la distribution, de l'état chimique et de la taille des amas de métaux nobles ajoutés et dépendent donc du processus de synthèse [121]. Les matériaux de détection entre deux électrodes peuvent être considérés comme un grand amas de grains dont chaque grain constituant un grain élémentaire contribue à la conductivité et par conséquent le système total agit comme un seul grain moyen. La sensibilité et la sélectivité, dans une certaine mesure, ont été accordées en utilisant différents catalyseurs, promoteurs et en variant la température de fonctionnement [122–124]. Le rôle des différents dopants sur le comportement de détection de gaz de SnO_2 a également été étudié pour obtenir des capteurs de haute performance [125–128]. Par exemple, le dopage indium (In) a été utilisé pour améliorer la sélectivité du capteur de gaz SnO_2 [129,130]. Les capteurs de gaz à base de nanofils de SnO_2 dopés Sb ont une application prometteuse pour la détection de l'éthanol avec une faible résistance, une réponse rapide et des temps de récupération [131]. On a constaté que l'introduction de petites quantités de métaux nobles (comme le palladium (Pd) ou le platine (Pt)) augmente la sensibilité à certains gaz (c.-à-d. améliore la sélectivité) et que le capteur peut être utilisé à des températures de détection plus basses (c.-à-d. amélioration de la stabilité) [115,132–135]. Le nanofil de SnO_2 dopé Cu est bon pour la détection de H_2S [136]. De plus, de nombreux rapports décrivaient le mécanisme qui sous-tend les capacités de détection de gaz des nanofils, nanobâtes et autres nanoformes, et ceux-ci seront examinés en détail dans ce présent travail [119,137–143].

Ainsi, **le présent travail** met l'accent sur un examen approfondi des travaux de recherche antérieurs sur le SnO_2 et ses nanostructures. Les discussions ont porté sur les structures cristallines, les surfaces cristallines actives, l'attribution de la largeur de la bande interdite, les propriétés physiques et les utilisations potentielles du SnO_2 comme capteurs de gaz. Une analyse complète est présentée sur les phases cristallographiques induites par haute pression du SnO_2 , les changements dans les paramètres de maille élémentaire et élastiques. On observe que les propriétés électroniques et optiques d'un matériau dépendent fortement de ses dimensions spatiales et de sa composition. Ainsi, un compte rendu élaboré des études théoriques et expérimentales sur la largeur de la bande interdite à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), approximation des liaisons fortes, etc. est présenté. On a découvert qu'une façon de contrôler la physique d'un matériau est de modifier sa dimension et sa morphologie. La réduction de la taille intègre également des défauts importants liés à la surface, le désordre et le caractère aléatoire dans le système, ce qui finit par déterminer les caractéristiques physiques et chimiques de ce matériau. La création des nanocristaux et la conception de petites nanostructures sont les premières étapes vers une technologie plus rapide. Les nanostructures,

telles que les sphères, les cubes, les tétraédriques ou les octaédriques, les fils, ceintures ou les tubes, des tiges aléatoires ou alignées ainsi que les morphologies mésoporiqes, sont devenues le centre de recherches intensives grâce à leurs applications possibles en physique mésoscopique. Nous avons compilé une investigation détaillée sur la littérature existante et discuté de différents détails techniques, expérimentaux et de conclusions théoriques pour déterminer le mécanisme fondamental qui dirige ces formations. Il fournit non seulement une portée pour étudier le transport électrique et thermique dans le régime de confinement quantique, mais aussi devrait jouer un rôle important dans l'interconnexion et les unités fonctionnelles dans la fabrication électronique, dispositifs optoélectroniques et énergétiques durables de dimension nanométrique.

2. Structure cristalline :

Le SnO₂ possède plusieurs polymorphes tels que le type rutile ($P4_2/mnm$), CaCl₂-type ($Pnmm$), α -PbO₂-type ($Pbcn$), pyrite-type ($Pa\bar{3}$), ZrO₂-type orthorhombic phase I ($Pbca$), fluorite-type ($Fm\bar{3}m$), cotunnite-type orthorhombique phase II ($Pnam$) avec une double coordination [144-148]. Toutes ces structures sont obtenues de façon séquentielle lorsque la phase rutile la plus courante et stable est soumise à une pression mécanique élevée.

Ainsi, la forme la plus importante de SnO₂ d'origine naturelle est la cassitérite, une phase de SnO₂ avec la structure rutile tétragonale. Rutile a la symétrie tétragonale D_{4h}^{14} . Il est un cristal non-symmorphique avec deux formules unités par cellule unitaire. Les positions atomiques sont déterminées par le rapport c/a et le paramètre interne u (Wyckoff, 1963). Les cations sont à (0 0 0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et sont entourés d'un octaèdre déformé d'anions à $\pm(u00)$ et $\pm(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2-u}, \frac{1}{2})$.

Chaque cation a un octaèdre d'anions déformé à $d_1 = \sqrt{2}ua$ et quatre à $\left[d_2 = 2 \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 + \left(\frac{c}{2a} \right)^2 \right]^{1/2}$. Ces longueurs de liaison sont égales si u prend la valeur spéciale : $u^* = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{1}{2} (c/a)^2 \right]$. La coordination octaédrique est idéale si $(c/a) = 2u = 2 - \sqrt{2}$. Chaque anion est considéré comme étant lié aux cations dans une configuration trigonale planaire. Chaque cation a dix cations secondaires ; deux le long de l'axe z à une distance c , et huit aux coins du réseau tétragonale à une distance $d = \left[\frac{1}{2} + (c/2a)^2 \right]^{1/2} a$. Chaque anion a onze cations secondaires ; deux le long de l'axe z à une distance c , et huit aux coins de la $d_2 = \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{1}{2} - 2u \right)^{1/2} + (c/2a)^2 \right]^{1/2} a$ et deux à c . La distance Sn-O a deux valeurs apicales, $d - a$ et équatoriale, $d - e$ qui représentent la distance entre l'atome métallique en position (1/2, 1/2, 1/2) par rapport aux deux anions du même niveau aux positions $\pm \left(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} \right)$ et les quatre anions aux positions $(u, u, 0)$ et $(u, u, 1)$, respectivement. Ces valeurs sont exprimées en termes de paramètres structurels comme suit [149] :

$$d_a = \sqrt{2} ua \quad (1)$$

$$d_e = \sqrt{2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 a^2 \left(\frac{c}{2}\right)^2} \quad (2)$$

La différence dans la longueur de la liaison donne une asymétrie dans les octaèdres entourant l'atome Sn. En outre, il y a deux angles entre les atomes d'oxygène équilatéraux, θ_1 (entre l'anion 1 et 2 ainsi que 4 et 5) et θ_2 (entre les anions 2 et 4 ainsi que 5 et 1) comme le montre la Fig. 1. La somme de ces deux angles est 180° , où $\theta_1 < 90^\circ$, alors que les autres angles sont égaux à 90° .

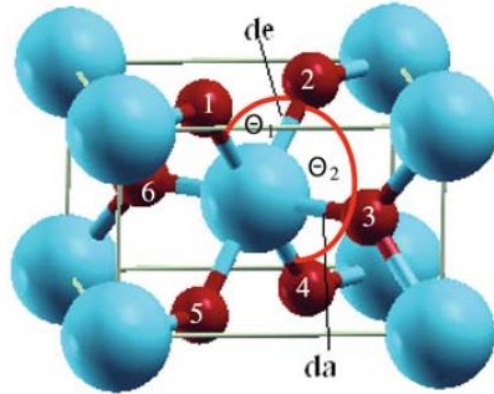


Figure 1 : La maille unitaire de la structure rutile [149].

2.1. La transition de phase induite par la pression :

Les transitions de phase dans SnO_2 attirent une attention particulière parce que le SnO_2 est analogue à la silice (SiO_2). La découverte de structures de type rutile à partir *d'impact de cratères* a conduit à plusieurs études expérimentales sur la relation de stabilité de la pression et de la température de ces phases [150,151]. Ainsi l'analyse des analogues du SnO_2 apporterait une contribution significative à la compréhension de la transition vers les différentes structures cristallines de la silice, en particulier le type pyrite. Les études des transitions de phase induites par la pression ont été rendues possibles par des progrès remarquables dans les techniques de cristallographie qui sont réalisées in situ dans des conditions de haute pression. Des études antérieures ont montré, que le SnO_2 subit une transition de type rutile \rightarrow CaCl_2 -type \rightarrow une phase de type PbO_2 \rightarrow la phase cubique de type fluorite, la transformation de la phase de cassitérite en une structure de type α - PbO_2 et en une structure cubique à des pressions plus élevées identifiées comme étant de type fluorite [152,153].

La séquence de transition sous pression des structures cristallines va comme le rutile-type \rightarrow CaCl_2 -type \rightarrow α - PbO_2 -type \rightarrow pyrite-type \rightarrow ZrO_2 orthorhombic phase I \rightarrow fluorite-type \rightarrow cotunnite-type orthorhombic phase II [144–148]. La Fig. 2 montre le diagramme de toutes les phases cristallines du SnO_2 .

Au cours de la compression à température ambiante du SnO_2 à 49 GPa, Haines et al. [154] ont d'abord observé la transformation de type rutile à CaCl_2 près de 12 GPa. Les auteurs ont également découvert que la phase cubique était en fait une structure de type fluorite modifié ou pyrite de SnO_2 et est apparue au-dessus de 21 GPa à la température ambiante. La conclusion

était en bon accord avec certains des autres travaux précédents [152,153,155]. Il a également été constaté que $\text{CaCl}_2 \rightarrow$ la transition cubique était très lente à température ambiante et, pour obtenir une conversion maximale, l'échantillon devait être chauffé pendant plusieurs heures à différentes pressions entre 24 et 48 GPa [156].

Jiang et al. [157] ont signalé que la transformation de type rutile à celle de type pyrite était lente avec une pression de transition (P_{BT}) apparaissant vers 18 GPa pendant la compression à température ambiante (300 K). Ono et al. [158] ont contredit cette conclusion parce que la transformation la structure type rutile \rightarrow type pyrite n'a pas eu lieu à 300 K. Les écarts sont principalement attribués à l'effet cinétique pendant la transition de phase à la température ambiante. La transition vers le $\alpha\text{-PbO}_2$ type SnO_2 a été observée à 800 K. Lorsque la température a été augmentée à 1100 K, l'intensité des pics XRD en raison de la structure de type $\alpha\text{-PbO}_2$ a commencé à diminuer et les pics en raison de la structure de type pyrite sont apparus. Les pics XRD dus à la structure de type $\alpha\text{-PbO}_2$ ont finalement disparu à 1300 K. Un rapport a montré que la frontière de transition est représentée par l'équation linéaire P (GPa) = $16.7 (\pm 0.5) - 0.0021 (\pm 0.0015) [T$ (K) - 1000]. Si le SnO_2 n'était pas suffisamment chauffé dans la gamme de pression de stabilité de la phase de type $\alpha\text{-PbO}_2$, il n'y aurait pas de transformation complète.

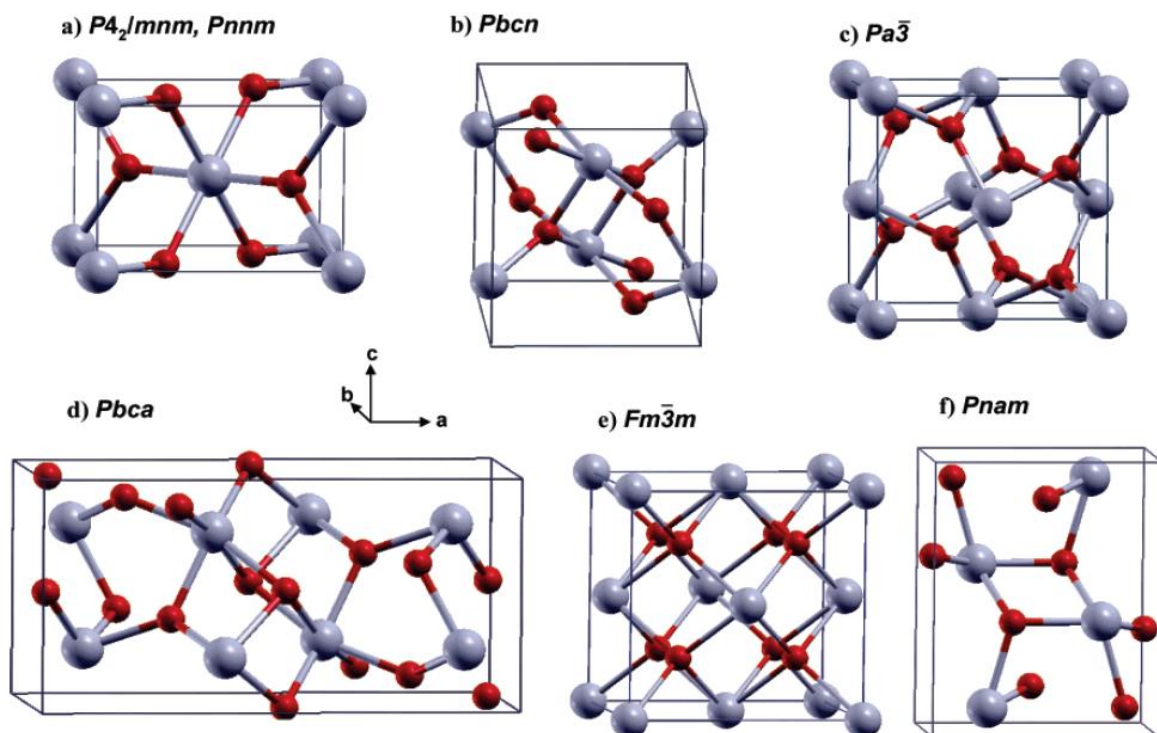


Figure 2 : Structures cristallines des polymorphes du SnO_2 . (a) ($P4_2/mnm$) et CaCl_2 -type ($Pnnm$), (b) $\alpha\text{-PbO}_2$ -type ($Pbcn$), (c) pyrite-type ($Pa\bar{3}$), (d) ZrO_2 -type orthorhombic phase I ($Pbca$), (e) fluorite-type ($Fm\bar{3}m$), et (f) cotunnite-type orthorhombique phase II ($Pnam$) avec une double coordination [144].

Par conséquent, une transformation directe entre la phase rutile et la phase cubique aurait été observée [152,153,155]. Il a été constaté que pour l'obtention d'une phase de type α -PbO₂, le P_{BT} de 12,6 GPa était légèrement inférieur à 14 GPa [154,159]. Ono et al. [158] ont révélé qu'une pression de 30 GPa et une température de 1500 K étaient nécessaires pour les transformations aux phases de type α -PbO₂ et de type pyrite. Kusaba et al. [160] ont signalé un mécanisme pour les transitions de phase induites par les chocs du type rutile au type fluorite, puis aux structures de type α -PbO₂. Dans des conditions similaires, aucune transformation n'a été observée pour les échantillons en poudres. On avait précédemment supposé que la phase cubique était structurée en fluorite [152,153]. Cependant, la différence entre la structure du $Pa\bar{3}$ et la structure fluorite, $Fm\bar{3}m$, découle d'une modification des positions d'oxygène. Dans les deux structures, les cations forment un sous-réseau fcc. Les anions dans la structure fluorite se trouvent sur des sites 8c avec $u = 1/4$, tandis que dans la structure $Pa\bar{3}$, u est généralement proche de 0.345 [161]. La différence de position de l'anion fait que le polyèdre de coordination est un rhomboèdre plutôt qu'un cube comme dans la structure $Fm\bar{3}m$. On avait précédemment supposé que le nombre de coordination des cations était de 6 + 2 pour la structure du $Pa\bar{3}$ et de 8 pour la structure fluorite. Ainsi, le nombre de coordination est passé de 6 dans la structure de type CaCl₂ à 6 + 2 dans la structure $Pa\bar{3}$. Haines et al. [154] ont également travaillé sur le mécanisme de ces transitions de phase et ont proposé des voies de transformation fondées sur les relations groupe-sous-groupe. Shieh et al. [156] ont montré la transition de phase séquentielle entre les structures rutiles et diverses structures à haute pression.

Une séquence de transitions de quatre phases est observée pendant la compression et le chauffage de SnO₂ à 117 GPa. SnO₂ dans la structure rutile ($P4_2/mnm$) se transforme en structure orthorhombique de type CaCl₂ ($Pnmm$) à 13.6 GPa dans des conditions hydrostatiques et persiste jusqu'à 50 GPa pendant la compression à température ambiante. Une compression supplémentaire jusqu'à 28.8 GPa, le modèle XRD (voir Fig. 3) donne des indications de la coexistence de la phase $Pnmm$ à basse pression avec la structure cubique de type pyrite ($Pa\bar{3}$). Les auteurs n'ont toutefois pas confirmé l'existence d'une phase de type α -PbO₂, car, contrairement à d'autres cas, la compression a été effectuée sans chauffage des matériaux. On sait que la transition de type α -PbO₂ est très lente pendant l'augmentation de pression sans chauffage [158,159]. La fig. 3 montre que les pics de diffraction (200), (220) et (311) de la phase de type pyrite se sont divisés à 50 GPa, ce qui indique l'existence de la phase de type $Pbca$ (orthorhombique), qui était stable jusqu'à 74 GPa à température ambiante. Suito et al. [159] ont signalé la phase orthorhombique à haute pression de SnO₂ sous une forme dense à 15.8 GPa et à une température de 1073 K. La structure orthorhombique se trouve également dans les expériences de presse à enclumes en diamants (diamond-anvil : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule %C3%A0 enclumes de diamant](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_%C3%A0_enclumes_de_diamant)) de SnO₂ de Liu et al. [152], qui a constaté qu'il s'était formé à partir d'une phase de type fluorite à haute pression lors du relâchement de la pression.

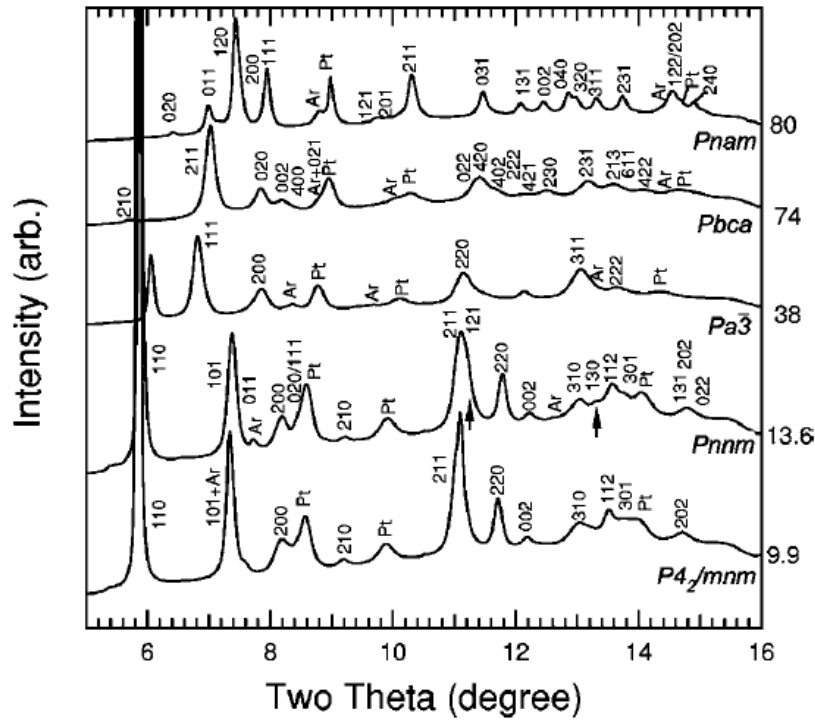


Figure 3 : Diffraction représentative pour différentes phases cristallines de SnO₂. Chaque trace est étiquetée avec la pression en GPa et le groupe d'espace de la structure correspondante. Les flèches mettent l'accent sur la division des pics de P4₂/mnm à Pnm. Réf. [156].

Lu et al. [162] ont signalé que l'irradiation intense de particules de cassitérite par un faisceau d'électrons peut également produire une phase orthorhombique. La partie intéressante de l'étude était que, la moitié des matériaux a montré la phase orthorhombique au début de 12.6 GPa pendant la compression, mais l'autre moitié de ce matériau a montré la phase orthorhombique sur la décompression [154]. Dans un article de Krasavec et al. [163], la phase orthorhombique SnO₂ est apparue en couche mince de SnO recuit, à l'origine avec une structure litharge. Les auteurs ont cité les souches épitaxiales à l'interface du substrat/film, qui entraînent des « contraintes de compression élevées » (c'est-à-dire des pressions élevées) dans le film mince SnO₂, comme raison de l'existence de la phase orthorhombique SnO₂. Dans un autre travail de Chen et al. [164], le dépôt par laser pulsé (PLD) a été utilisé pour la formation d'un film orthorhombique pur mince de type rutile cible SnO₂ à la pression partielle d'oxygène de 3×10^{-2} Pa et la température du substrat de 320 °C. Le cotunnite-phase de type est stable à la compression à 117 GPa et 2400 K [152,154,156,158,159]. Shieh et al. [156] ont signalé pour la première fois les phases de SnO₂ (*Pbca*) et de cotunnite (*Pnam*) de type ZrO₂ à une pression supérieure à 50 GPa. Selon les discussions ci-dessus et les optimisations géométriques pour toutes les phases, les transitions structurales du type rutile (*P4₂/mnm*) sous pression sont obtenues dans la séquence suivante (la pression de transition est mentionnée entre parenthèses) :
→ Type CaCl₂, *Pnm* (12 GPa) → Type R-PbO₂, *Pbcn* (17 GPa) → Type pyrite, *Pa3* (17 GPa) → Type ZrO₂ orthorhombique phase I, *Pbca* (18 GPa) → type fluorite, *Fm3m* (24 GPa) → type cotunnite orthorhombic phase II, *Pnam* (33 GPa). Comme indiqué précédemment [154], la phase cubique est en fait une structure de type fluorite modifiée ou pyrite pour le SnO₂. Il a été constaté que le SnO₂ rutile avec un groupe d'espace *P4₂mnm* (Fig. 2) transformé en phase

cubique avec un groupe d'espace de $Fm\bar{3}m$ à 24 GPa [144]. La structure de type fluorite est une structure huit fois coordonnée à l'oxygène avec des distances Sn–O de 0.216 nm au volume d'équilibre. Dans ces structures, les cations forment un sous-réseau fcc, et les anions se trouvent sur des sites 8c ($u = 0.25$) dans la structure $Fm\bar{3}m$. Dans la structure type cotunnite, neuf anions d'oxygène sont placés autour d'un cation Sn^{4+} à une distance allant de 0.170 à 0.226 nm à 117 GPa.

2.2. Pression de transition (PT) en fonction de la taille du cristal et de l'énergie de surface :

Dans une tentative de relier la taille des nanocristaux de SnO_2 au début de la transformation de phase Jiang et al. [157] ont rapporté une étude préliminaire de haute pression du SnO_2 avec des tailles de grain moyennes de 8 nm et environ 10 μm et a constaté que pour les deux échantillons de SnO_2 la pression d'apparition de la transition de phase rutile à celle de la phase cubique est presque la même environ 18 Gpa. Parmi les travaux antérieurs sur l'effet de la taille des particules sur la pression de transformation, Tolbert et al. [165-167] ont constaté que plus les cristallites sont petites, plus la pression de transformation est élevée. L'explication de cette constatation était fondée sur les différences d'énergie de surface entre les phases concernées. Il existe d'autres travaux sur le ZnO nanocristallin [168], le ZnS [169] ou le PbS [170] étayant les observations. Malheureusement, à l'exception d'une étude [157], aucune autre étude n'a tenté de déterminer la relation entre la transformation de phase du SnO_2 nanocristallin et l'énergie de surface ou d'autres effets thermodynamiques. Plus tard, He et al. [171] ont constaté que les pressions de transition de la phase rutile-cubique étaient de 23 ± 2 GPa pour le SnO_2 massif et de 29 ± 2 GPa, et de 30 ± 2 GPa pour le SnO_2 en nanocristallin avec des tailles de 14 nm et 8 nm, respectivement. Il est intéressant de noter que dans le cas du SnO_2 nanocristallin de taille de 3 nm, aucune phase cubique n'a été détectée, même à 39 GPa. Comme on peut le voir à la Fig. 4, les pressions de transition de la phase rutile-cubique avec la taille cristalline sont de 23 ± 2 GPa, 29 ± 2 GPa et 30 ± 2 GPa pour le SnO_2 massif, 14 nm et 8 nm, respectivement. La force motrice de cette transformation structurelle est la réduction de l'énergie de Gibbs (G) de la structure initiale (phase 1) à la structure finale (phase 2).

La différence des pressions de transition de la phase 1 à la phase 2 pour le massif et les nanocristaux a été calculée comme suit :

$$P_{nT} - P_{BT} = P_{BT}([\Delta V_B(P_{BT})/\Delta V_n(P_{nT})] - 1) + (U_{nsurf}(2, P_{nT}) - U_{nsurf}(1, P_{nT})/\Delta V_n(P_{nT})) + (U_B(1, P_{BT}) - U_B(1, P_{nT})) - (U_B(2, P_{BT}) - U_B(2, P_{nT}))/\Delta V_n(P_{nT}) \quad (3)$$

où B et n font référence au massif (Bulk) et aux nanocristaux, respectivement, U_{nsurf} est l'énergie de surface interne par mole, U_B est l'énergie interne en massif, P est la pression, V_n est le volume par mole, $\Delta V_n(P_{nT}) = V_n(1, P_{nT}) - V_n(2, P_{nT})$ et $\Delta V_B(P_{BT}) = V_B(1, P_{BT}) - V_B(2, P_{BT})$; [157]. $U_{nsurf} = \gamma AN$, où γ est la tension de surface moyenne, A est la surface du cristal et N est le nombre de cristaux par mole.

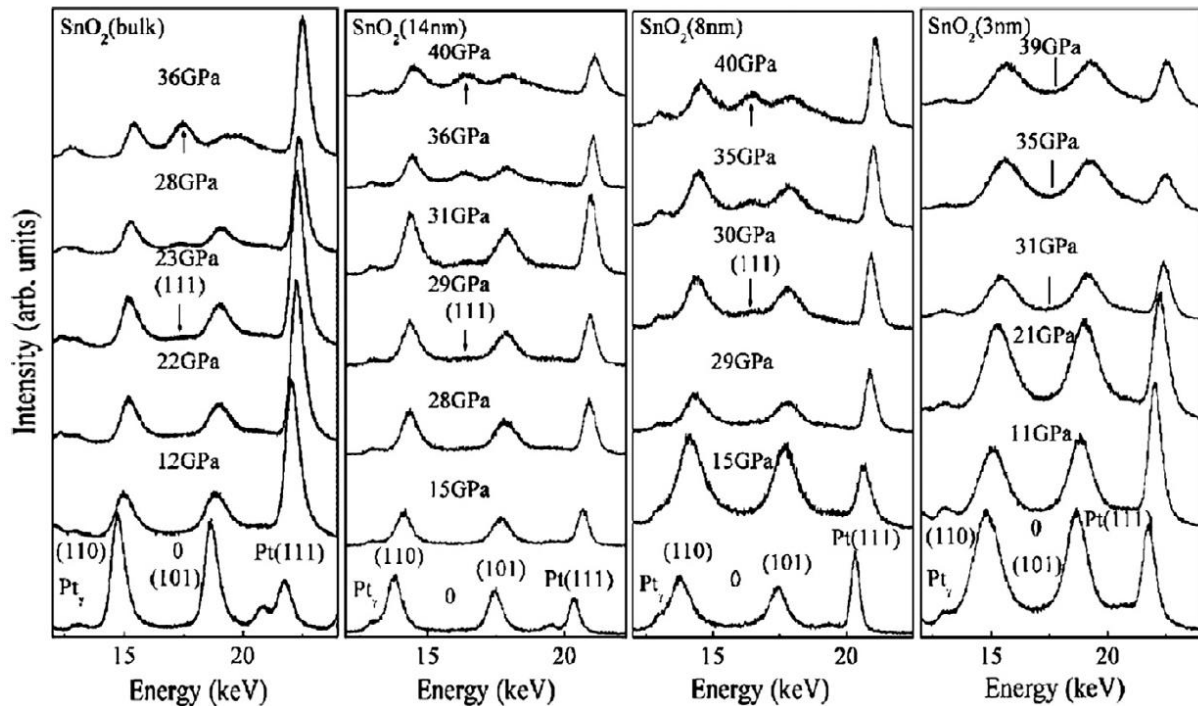


Figure 4 : Modèles de diffraction des rayons X à dispersion d'énergie du rayonnement synchrotron à température ambiante enregistrés à diverses pressions pour les échantillons de SnO₂ pour le massif, et les tailles 14 nm, 8 nm et 3 nm. L'aspect du pic (111) de la phase cubique est marqué d'une flèche. Réf. [171].

D'après l'expression, il est clair que la pression de transition, P_{nT} , en nanocristaux dépend de trois composantes : (1) le changement de volume pour le massif et les nanocristaux aux transitions, (ci-après, est désigné comme Terme 1); (2) la différence d'énergie de surface entre les phases en cause (ci-après appelée Terme 2); et (3) la différence d'énergie interne entre les phases en cause en massif (ci-après appelée Terme 3). Ainsi, on voit sur la Fig. 5 que la taille cristalline diminue à mesure que la pression de transition augmente.

La force motrice pour l'amélioration de la pression de transition dans les échantillons nanocristallins de SnO₂ est principalement due au Terme 2, les différences d'énergie de surface, bien que le Terme 1 favorise une réduction de la pression de transition. D'autres facteurs, comme les défauts et la déformation du réseau dans les échantillons, contribuent également à la pression de transition. La différence d'énergie de surface entre les phases cubique et rutile du SnO₂ a été estimée à environ 1.6 à 1.7 J/m². Il révèle que la différence d'énergie de surface entre les phases rutile et fluorite de type SnO₂ à la pression de transition initiale, $P_{nT} \sim P_{BT} \sim 18$ GPa, est très faible [157].

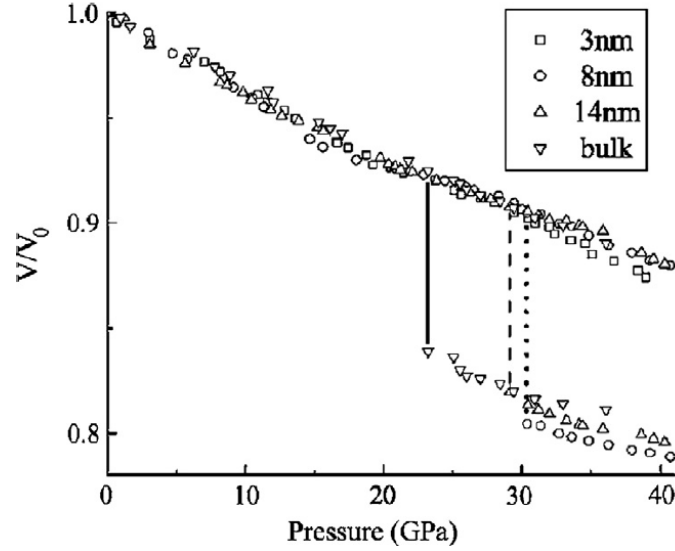


Figure 5 : Données de compression à température ambiante et à différentes pressions pour les échantillons en massif et aux tailles, 14 nm, 8 nm et 3 nm SnO₂ pendant la compression. Réf. [171].

D'après les travaux de Tolbert et al. [165-167], il est possible d'évaluer la dépendance de la transformation de phase des nanocristaux à la surface et à l'énergie thermodynamique. Les énergies internes pour les phases haute et basse pression des nanocristaux sont données par :

$$\begin{cases} U_{lp}(P, V) = TQ_{lp} - PV_{lp} + \mu_{lp}N_{lp} - \gamma_{lp}A_{lp} \\ U_{hp}(P, V) = TQ_{hp} - PV_{hp} + \mu_{hp}N_{hp} - \gamma_{hp}A_{hp} \end{cases} \quad (4)$$

où U , Q et l sont les termes d'énergie interne, d'entropie et de potentiel chimique, respectivement, pour chaque phase à basse pression (lp) et haute pression (hp). L'énergie de surface dans chaque phase varie comme :

$$S_{\Gamma i} = c_{1,i} + \frac{c_{2,i}}{r^2} \quad (5)$$

Ici c_1 correspond à l'énergie de surface du massif d'une surface hypothétique moyenne à indice bas. Dans la limite de la grande taille, seul le terme c_1 reste. Le terme c_2 correspond à l'augmentation de l'énergie de surface due à la courbure de l'amas. Pour les nanocristaux sphériques, ce terme varie à $1/r^2$. Le terme c_2 peut être considéré comme l'augmentation de γ provoquée par les marches et les bordures, qui doivent être induites dans une surface à indice bas afin de la faire courber dans une sphère.

Les constantes dans l'Eq. (5) peut être déterminé à partir de la dépendance de la taille de la contraction du réseau à la pression atmosphérique à l'aide de l'Eq. (6) (également connu sous le nom de loi de Laplace). Cette équation établit un lien entre la contraction en réseau observée d'un amas sphérique et la tension superficielle par le concept de pression superficielle [172] :

$$P_S = \frac{2\gamma(r)}{r} = \frac{\Delta a}{a} 3B_0 \quad (6)$$

Cette équation, bien que valable pour un système sphérique complètement homogène sans structure superficielle, a été appliquée à des solides non cristallins et aussi pour calculer l'énergie superficielle pour la phase wurtzite [166].

On a observé que le changement d'entropie sur la transformation est assez petit et que le TQ_i sont des termes de l'Eq. (4) sont supprimés dans les calculs réels des paramètres thermodynamiques. Étant donné que la condition pour qu'une transition de phase se produise est $\mu_{lp} = \mu_{hp}$, la condition nécessaire pour une transition de phase dans un système de nanocristaux (P_{nT}) est donnée par :

$$P_{nT}(V_{lp} - V_{hp}) + U_{lp}(P_{nT}) - U_{hp}(P_{nT}) = \gamma_{hp}A_{hp} - \gamma_{lp}A_{lp} \quad (7)$$

Le terme final de l'équation ci-dessus dépend uniquement de la surface du nanocristal et de la tension de surface. La surface de chaque phase est calculée à partir du volume en supposant les cristallites sphériques. Le concept de mode de transition est équivalent à la déclaration que la connectivité des atomes ne peut pas changer complètement pendant une transition. À mesure que la forme de la cellule change au moment de la transition, cette connectivité nécessite un changement dans la forme globale de la cristallite. Cet effet n'est pas facilement observé dans l'ensemble parce que la fragmentation de grands cristaux due à la nucléation dans plusieurs taches masque tout changement de forme locale. Dans les nanocristaux, cependant, où les cristaux entiers se transforment de façon cohérente, un changement de forme macroscopique devrait produire des résultats détectables. Le décalage de l'énergie de surface et la contraction du réseau varient selon la taille du cristal, les plus petits nanocristaux étant compensés par l'énergie la plus élevée et le plus petit volume. Comme on peut le voir à la Fig. 4, le P_{nT} augmente avec la diminution de la taille des nanocristaux.

Ainsi, le calcul est effectué selon la méthode décrite par Liu et al. [166] (voir Eq. (6)). Par exemple, pour une particule de 14 nm, la phase cubique apparaît à une pression de transition d'environ 28 GPa, mais pour une particule de 8 nm, la pression initiale est de 29 GPa. Ce phénomène peut être compris en réalisant que l'énergie de surface de la phase cubique doit être supérieure à celle de la phase rutile. Les données $P - V$ de la Fig.5 peuvent être ajustées en utilisant l'équation d'état Birch-Murnaghan [166,173].

$$P = 1.5B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times 1 + 0.75(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} + 1 \right] \quad (8)$$

où B_0 est le module de vrac et B'_0 est la dérivé de la pression à pression nulle. Il est souligné que la dépendance de taille en Eq. (7) résulte à la fois de la variation de P_{BT} avec la taille et l'énergie de surface d'un nanocristal. L'énergie de surface des nanocristaux, à son tour, dépend de la taille et donne lieu à une pression efficace qui modifie la pression appliquée. Les équations de volume pertinentes nécessaires pour calculer le premier terme dans l'Eq. (7) pour chaque phase sont :

$$V_{lp}(P_{nT}, r_{lp}) = \frac{V_{0,lp}}{\left[1 + \frac{B'_0}{B'_{0,lp}} \left(p + \frac{2\gamma_{lp}}{r_{lp}}\right)\right]^{1/B'_0}} \quad (9)$$

$$V_{hp}(P_{nT}, r_{hp}) = \frac{V_{0,hp}}{\left[1 + \frac{B'_0}{B'_{0,hp}} \left(p + \frac{2\gamma_{hp}}{r_{hp}}\right)\right]^{1/B'_0}} \quad (10)$$

Le deuxième terme de l'Eq. (7) est divisé en deux parties pour obtenir des valeurs numériques,

$$U_{lp}(P_{nT}) - U_{hp}(P_{nT}) = [U_{lp}(P_{nT}) - U_{lp}(P_{BT})] - [U_{hp}(P_{nT}) - U_{hp}(P_{BT})] + U_{lp}(P_{BT}) - U_{hp}(P_{BT}) \quad (11)$$

où P_{BT} est la pression de la transition de phase dans le massif. En établissant le potentiel chimique égal dans l'Eq. (4), on peut démontrer que :

$$U_{lp}(P_{BT}) - U_{hp}(P_{nT}) = -P_{BT}[V_{lp}(P_{BT}) - V_{hp}(P_{BT})] \quad (12)$$

Donc, les deux derniers termes en Eq. (11) peuvent être calculé à partir de la pression de transition de phase SnO_2 dans le massif et du changement de volume à la transition dans le système de masse. Les deux termes du milieu dans l'Eq. (11) peuvent être calculés en intégrant l'équation de l'État de Birch-Murnaghan, Eq. (8) et l'Eq. (10) pour générer les courbes volume-énergie comme décrit précédemment.

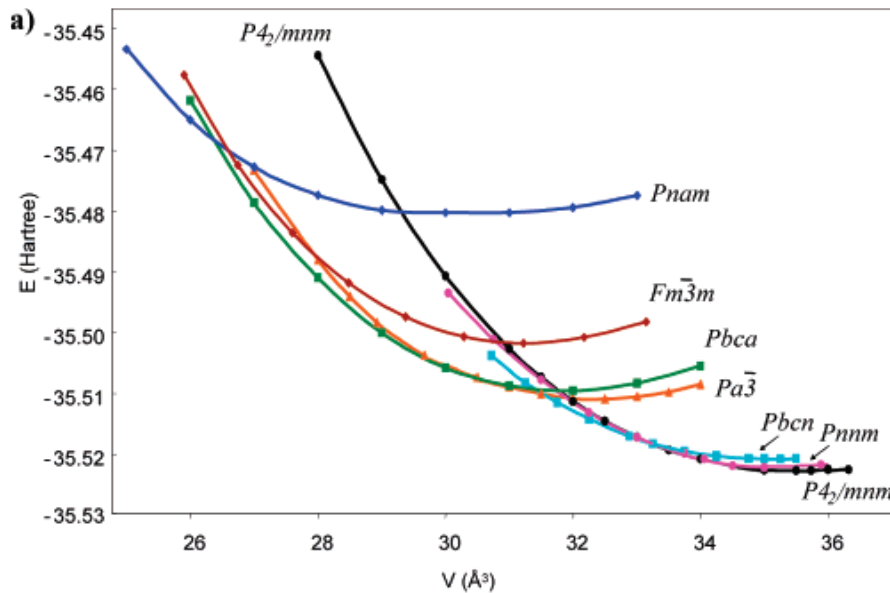


Figure 6 : L'énergie interne (U) par rapport au volume (A^3) par formule unitaire. Réf. [144].

La Fig. 6 montre les valeurs de l'énergie interne (U) par rapport au volume pour les polymorphes SnO_2 . Sur ce plan, la pression de transition de phase est représentée par des lignes

droites d'une pente donnée ($-dU/dV = P_{BT}$) [174]. Comme l'ont souligné Gracia et al. [144], la température joue un rôle important dans les modifications des paramètres structuraux et dans la localisation des limites de phase thermodynamique, affectant ainsi l'énergie libre des différentes phases.

3. Paramètres de mailles :

Les paramètres du réseau dans ces structures de phase induites par la pression sont déterminés en adaptant les données de diffraction des rayons X (XRD) avec la méthode Rietveld ou d'autres méthodes de raffinement (voir Fig. 7). La méthode de Rietveld affine les paramètres sélectionnés par l'utilisateur afin de minimiser la différence entre un modèle expérimental (données observées) et un modèle basé sur la structure cristalline hypothétique ainsi que les paramètres instrumentaux (modèle calculé). L'ensemble du processus d'ajustement consiste à ajuster les paramètres de la cellule unitaire et de la forme du pic pour obtenir le meilleur ajustement aux données observées.

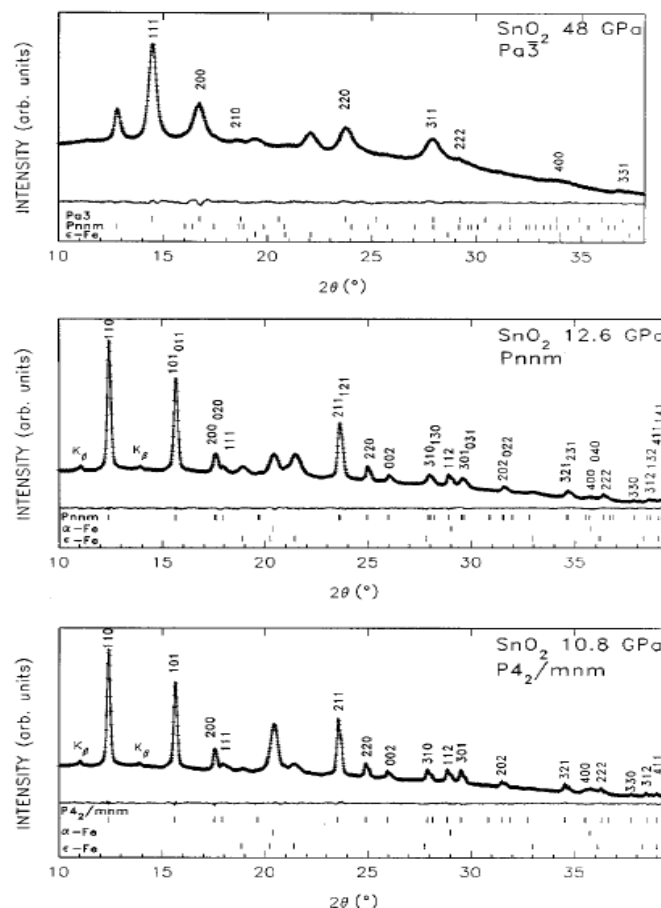


Figure 7 : Améliorations de Rietveld des spectres DRX du SnO₂ à haute pression : phase I à 10.8 GPa ($P4_2/mnm$), phase II à 12.6 GPa (Pnm) et phase IV à 48 GPa ($Pa\bar{3}$). Réf. [154].

On utilise habituellement une fonction de profil pseudo-Voigt, Pearson VII, Voigt ou pseudo-Voigt 3 (asymétrie FJC) et un modèle d'orientation harmonique sphérique privilégié [175]. Au stade initial, les positions atomiques sont collectées à partir des valeurs de la littérature et l'arrière-plan du profil XRD est soustrait manuellement. La méthode est utilisée pour affiner les paramètres du réseau, les paramètres de forme de pic, les fractions de phase, les positions atomiques, les paramètres de déplacement moyen, etc. Alternativement, la méthode de raffinement Le Bail est essentiellement utilisée pour obtenir des paramètres d'ajustement réalisables du profil concerné avant d'effectuer le raffinement Rietveld. Ceci est également utilisé dans certaines situations où la structure n'est pas connue, ou où l'analyse de la texture semble compliquée. Shieh et al. [156] ont utilisé la méthode de raffinement Le Bail pour découvrir que la phase de type CaCl_2 ($Pnmm$) de SnO_2 existe à 13.6 GPa avec des paramètres de réseau, $a = 0.467$ nm, $b = 0.453$ nm, $c = 0.114$ nm. Cependant, les auteurs ont souligné que des paramètres fiables de la structure de type CaCl_2 ne peuvent être obtenus qu'à la pression 28.8 GPa. Les paramètres de réseau ($a = 0.491$ nm) de SnO_2 de type pyrite à 28.8 GPa et 38 GPa étaient compatibles avec ceux ($a = 0.488$ nm) obtenus par Ono et al. [158] à 27.2 GPa et ceux de Haines et Leger [154] à 42 GPa. La Fig. 8 présente une représentation comparative des paramètres de maille obtenus dans d'autres travaux.

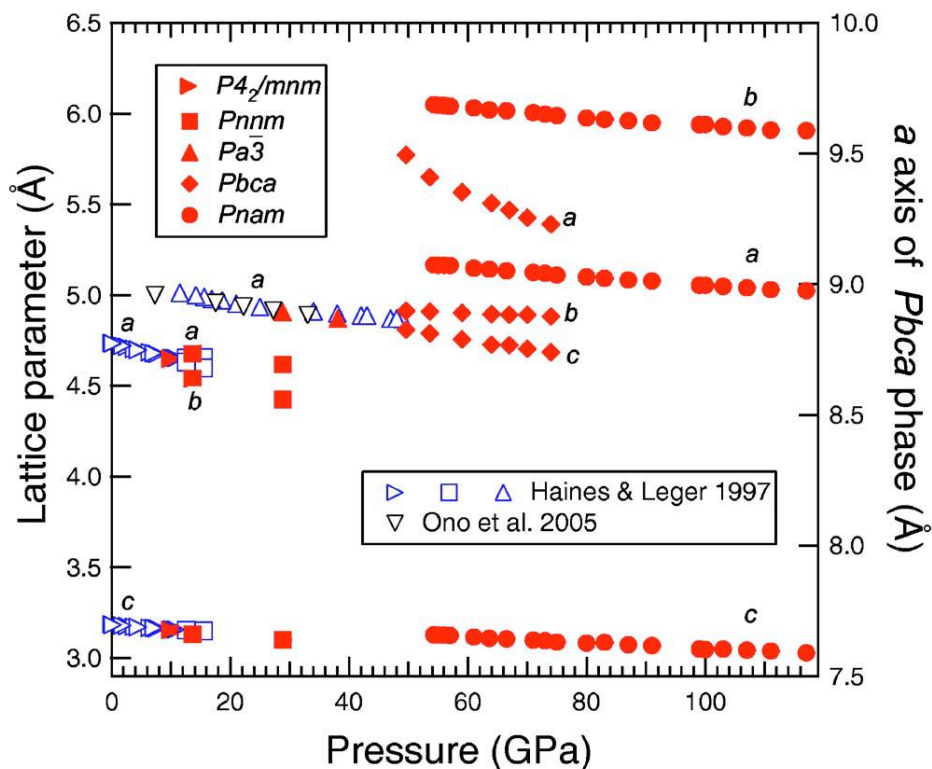


Figure 8 : Variations des paramètres de maille des phases SnO_2 en fonction de la pression. Les symboles pleins désignent le résultats de Shieh et al. [156] et les symboles ouverts désignent les études antérieures d'Ono [158] et de Haines et al. [154]. Les données du $Pa\bar{3}$ provenant des travaux d'Ono et al. [158] sont représentées par un triangle pointant vers le bas. Les données obtenues des phases $P4_2/mnm$, $Pnmm$, $Pa\bar{3}$ et $Pbca$ étaient sans chauffage, tandis que celles des phases $Pnam$ étaient obtenues après chauffage. Réf. [156].

La détermination de la phase correcte à une pression particulière dépend de façon critique de la résolution des spectres de l’XRD, ainsi que de l’interprétation correcte des données de raffinement. Dans les travaux de Shieh et al. [156] (voir Fig. 8), à 9.9 GPa, l’apparition du type CaCl_2 était prévue à partir de l’élargissement du pic (211) dans le modèle XRD. L’existence de la phase de type CaCl_2 a toutefois été confirmée par l’étude XRD à 13.6 GPa. Dans le même rapport, il a été souligné que des pics de la structure de type CaCl_2 pouvaient être observés pendant la compression de la température ambiante à 50 GPa. Des paramètres de réseau fiables de ce type $Pnmm$ ne peuvent être obtenus qu’à 28.8 GPa en raison du chevauchement des pics avec d’autres phases à haute pression, et aussi en raison des intensités de pic réduites. À 28.8 GPa, la phase $Pnmm$ coexiste avec la structure cubique de type pyrite ($Pa\bar{3}$). Haines et al. [154] ont signalé qu’il y a peu de changement dans les six distances de voisinage les plus proches entre la structure de type CaCl_2 et le $Pa\bar{3}$ à 15.5 GPa. Puisque la symétrie $Pnmm$ est un sous-groupe de $P4_2/mnm$, cette première transition a un caractère de déplacement. Le nombre de coordination du cation est 6 pour les deux structures. À l’équilibre, les deux phases présentent deux distances de ~ 0.203 nm et quatre de ~ 0.205 nm [144]. On sait que cette transformation est une transition de second ordre, où le carré de la contrainte spontanée est une fonction linéaire de la pression [161]. À 15.6 GPa pour la structure $Pa\bar{3}$, deux distances Sn–O de 0.201 nm et quatre de 0.204 nm [156] dans la structure de type CaCl_2 passent à six distances Sn–O de 0.204 nm. À 50 GPa, les pics (200), (220) et (311) de la phase pyrite indiquent l’existence d’une autre phase. Cependant, comme les intensités des pics observées sont très faibles, l’inférence de la détermination de phase cruciale à partir des spectres XRD exige une grande quantité de résolution spectrale des données. Par analogie avec la séquence de transition de phase observée dans PbO_2 , on pense que le modèle est celui de la phase I orthorhombique du type structure cristalline $Pbca$.

La transition de la phase $Pa\bar{3}$ à la phase $Pbca$ est identifiée par la division du pic observée à deux θ près de 8° , 11° et 13° . Dans ce modèle structurel $Pbca$, sept anions d’oxygène sont placés autour d’un cation Sn^{4+} à des distances comprises entre 0.185 et 0.214 nm. La distance moyenne Sn–O à 64 GPa est de 0.201 nm. Ces valeurs sont différentes de 0.203 à 0.223 nm, comme l’indiquent Gracia et al. [144]. Comme le montre la Fig. 8, la cellule orthorhombique présente un quasi-doublement de l’axe cellulaire par rapport à la phase $Pa\bar{3}$. L’ajustement des axes b et c à la fonction linéaire et l’extrapolation aux pressions inférieures indiquent que les axes b et c se chevaucheraient à une pression proche de 22 GPa. Dans la structure $Pnam$, neuf anions d’oxygène sont placés autour d’un cation Sn^{4+} , et on a constaté que les distances allaient de 0.171 à 0.226 nm à 117 GPa. La distance moyenne à 117 GPa était de 0.206 nm. Cependant, on a signalé que le groupe spatial $Pnam$ avait des distances allant de 0.208 à 0.280 nm au volume d’équilibre [144]. L’augmentation de la distance moyenne Sn–O en $Pnam$ par rapport à celle de la phase $Pbca$ est due à l’augmentation du nombre de coordination des ions Sn de sept à neuf [156]. Les chercheurs ont également souligné que dans la structure $\alpha\text{-PbO}_2$, le cation à six est centré dans un octaèdre fortement déformé avec trois distances Sn–O différentes, 0.202, 0.205 et 0.209 nm. Ceci est dû à la présence de deux anions supplémentaires à 0.335 nm en PbO_2 et à 0.320 nm en SnO_2 , en supposant des positions $\alpha\text{-PbO}_2$ comme atomiques. Ces distances sont plus courtes que les distances métal-métal les plus courtes de 0.338 nm en PbO_2 et de 0.330 nm en SnO_2 . Ceci est contraire à la situation dans la structure

rutile où les distances métal-oxygène les plus proches de 0.375 et 0.359 nm pour PbO_2 et SnO_2 , respectivement [154]. Le nombre de coordination cationique est $6 + 2$ pour la phase $\text{Pa}\bar{3}$ avec six distances de 0.206 nm et deux de 0.293 nm à la valeur d'équilibre. À 24 GPa, la transition se produit de la structure rutile à la structure type fluorite ($\text{Fm}\bar{3}m$), qui est une structure coordonnée huit fois à l'oxygène avec des distances Sn–O de 0.216 nm à la valeur d'équilibre. Ainsi, l'augmentation des distances Sn–O par rapport à celles des phases Pbca et $\text{Fm}\bar{3}m$ correspond à une augmentation du nombre de Sn ions de coordination de sept à huit en Pbca à $\text{Fm}\bar{3}m$. Dans de tels cas, la différence entre les groupes spatiaux $\text{Pa}\bar{3}$ et $\text{Fm}\bar{3}m$ résulte d'une modification des positions d'oxygène. Dans les deux structures le cation forme un sous-réseau fcc, et les anions se trouvent sur $8c$ sites ($u = 0.25$) dans la structure $\text{Fm}\bar{3}m$, tandis que dans le $\text{Pa}\bar{3}$, structure optimisée $u = 0.335$. Cette différence donne un nombre de coordination cationique, $q = 6 + 2$ pour la structure pyrite et 8 dans la structure fluorite, respectivement [144]. Plus tôt dans les travaux de Haines et al. [154], on a observé qu'à 48 GPa, la coordinance de l'oxygène $u = 0.347$ est typique des valeurs observées pour d'autres structures de la structure fluorite modifié au $\text{Pa}\bar{3}$. À cette pression, les cations sont à des sites $4a$ (0, 0,0) et les anions à des sites $8c$ (u,u,u) dans la structure du $\text{Pa}\bar{3}$. Lorsque la pression diminue, les positions des atomes d'oxygène changent et les coordonnées u augmentent légèrement.

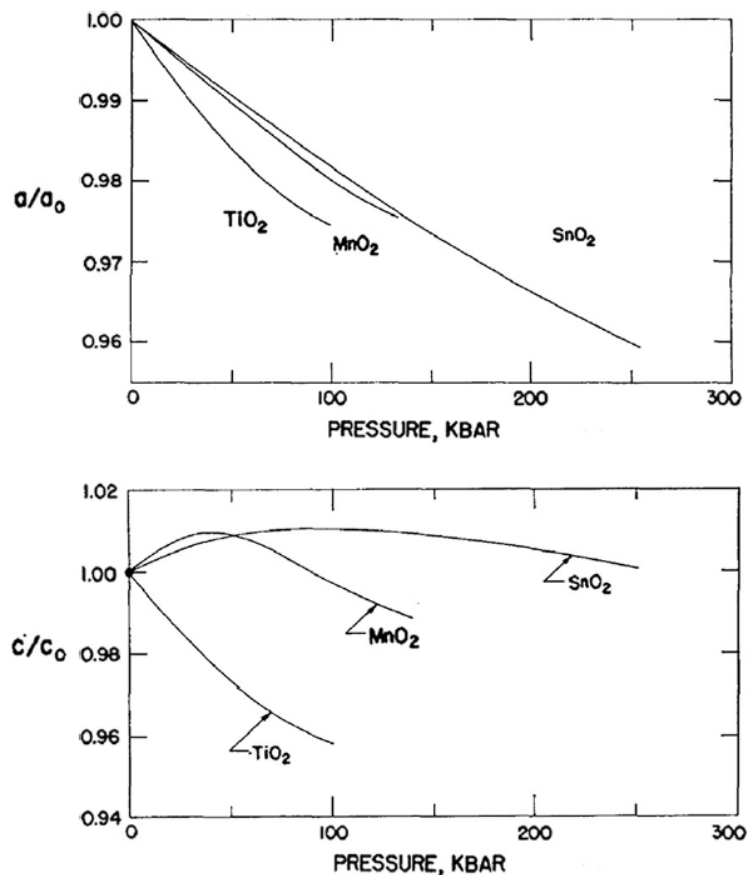


Figure 9 : a/a_0 et c/c_0 en fonction de la pression- SnO_2 . Réf. [176].

Cela a pour effet d'augmenter les longues distances Sn–O. Si $u = 0.38$, le polyèdre devient un octaèdre régulier et la structure pyrite est obtenue. Dans un article datant de 1965, Clendenen et al. [176] ont montré (voir Fig. 9) que pour SnO₂, l'axe c augmente effectivement avec la pression dans la région de basse pression. c passe à travers un maximum à 8 GPa pour SnO₂. L'axe a diminue légèrement. Hazen et al. [177], par contre, ont conclu que dans les composés rutilés (TiO₂, SnO₂, RuO₂, GeO₂ et MnF₂) en raison de la plus grande compressibilité de a , c/a augmente considérablement avec la pression. D'autre part, la coordinance x de l'oxygène augmente légèrement en SnO₂ avec la pression, mais la variation n'est pas supérieure à deux écarts-types. Voir Tableau 1.

Phase	Space group	P_{BT} (T) [GPa (K)]	Lattice parameter			Sn–O	Refs.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
Rutile	P4 ₂ /mm		4.737		3.186	$l_1 = 2.023, l_2 = 2.023$	Exp [154]
			4.715		3.194		Calc [178]
			4.673		3.149		Calc [144]
			4.776		3.212		Calc [179]
CaCl ₂ -type	Pnm	11.8 (300 K)	4.653	4.631	3.155	Exp [154]	
		12	4.708	4.720	3.195	Calc [144]	
		11.6	4.808	4.691	3.226	Calc [179]	
α -PbO ₂ -type	Pbcn	17	4.707	5.710	5.246	Exp [144]	
		16.8	4.737	5.746	5.279	Exp [179]	
		12				Exp [154]	
		30 (800 K)				Exp [158]	
Pyrite-type	Pa $\bar{3}$	21 (300 K)	4.888			Exp [154]	
		17	5.066			Calc [144]	
		17	5.005			Calc [178]	
		20	5.116			Exp [179]	
			5.085			Exp [157]	
		30 (1500 K)				Exp [158]	
ZrO ₂ -type	Pbca	18 (300 K)				Exp [157]	
		50–74	9.304	4.893	4.731	Exp [156]	
		18	9.970	5.113	5.022	Calc [144]	
		41	10.076	5.167	5.076	Calc [179]	
		50 (300 K)				Exp [154]	
Fluorite-type	Fm $\bar{3}$ m	15.8 (1073 K)				Exp [159]	
		52.1	5.087			Exp [157]	
		24	4.993			Calc [144]	
Cotunnite-type	Pnam	21	5.088			calc [179]	
		54–117	5.016	3.028	5.904	Exp [156]	
		33	5.326	3.379	6.668	Calc [144]	
		68	5.364	3.437	6.917	calc [179]	
			5.203	3.384	6.877	$l_1 = 2.029, l_2 = 2.222$ Calc [178]	
			5.203	3.384	6.877	$l_1 = 2.241, l_2 = 2.060$ Calc [178]	
	5.203	3.384	6.877	$l_1 = 2.074, l_2 = 2.931$ Calc [178]			

Tableau 1 : La phase, le groupe d'espace, la pression de transition (P_{BT}), les paramètres de réseau a , b et c et la longueur Sn–O de différents polymorphes SnO₂.

4. Module de compressibilité :

4.1 Module de compressibilité en fonction de la taille des cristallites :

La Fig. 10 montre la dépendance de pression du volume relatif pour le SnO₂ massif et le nanocristal. Les données expérimentales P–V ont été ajustées à l'équation de l'état de Birch–Murnaghan [173] comme décrit précédemment (voir Eq. (8)). Haines et al. [154] ont calculé

$B_0 \sim 205(7)$ GP alors que B'_0 correspond à $7.4(2.0)$. Les données pour la phase de type CaCl_2 reposent sur l'équation extrapolée de l'état de la phase rutile [180]. Le module de compressibilité du SnO_2 de type $\alpha\text{-PbO}_2$ se situe entre $199(4)$ GPa ($B'_0 = 7$) et $208(2)$ GPa ($B'_0 = 4$). Les valeurs correspondantes d'un ajustement aux données d'Endo et al. [153] sont $175(4)$ et $199(4)$ GPa, respectivement. Gracia et al. [144] ont signalé que lorsque les données de compression sont ajustées en fixant B'_0 à 4, le module de compressibilité était de 228 GPa. Ainsi, l'auteur conclut que la compressibilité de la phase de type $\alpha\text{-PbO}_2$ est très similaire à celle de la phase de type rutile. Cependant, différents modules de compressibilité de 221, 231 et 231 GPa sont obtenus à des valeurs B'_0 de 6, 3 et 3 pour les phases rutile, CaCl_2 et $\alpha\text{-PbO}_2$, respectivement.

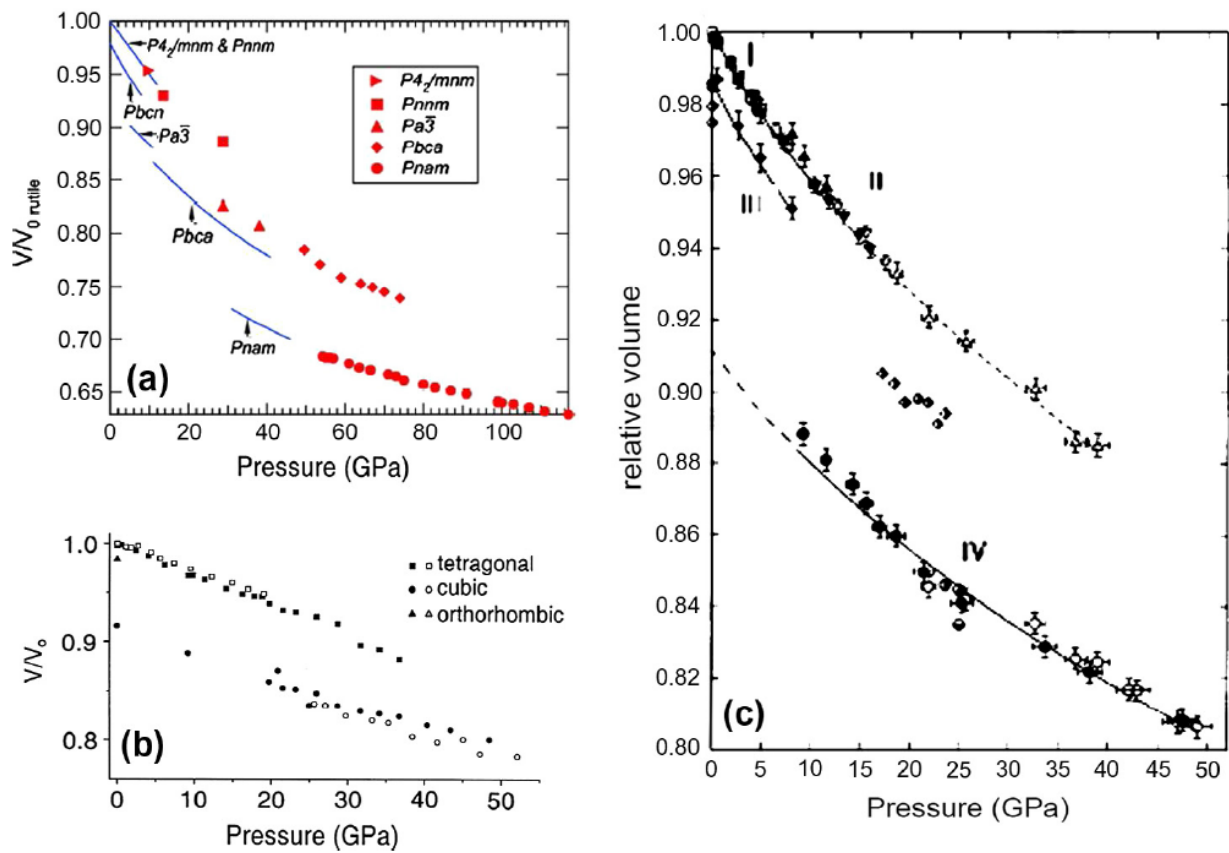


Figure 10 : Comportement de compression de SnO_2 . Pour chaque phase, le volume est reporté par rapport au volume à pression nulle de la forme rutile. Ref. [154,157].

He et al. [171] ont calculé les données de compression pour les échantillons de SnO_2 en massif et nanocristallin, comme le montre la Fig. 5. Ces données ont été utilisées pour déterminer le module de masse (B_0) à zéro pression de la phase rutile. L'auteur a montré que la transition induite par la haute pression à la phase cubique de type fluorite est plutôt lente et que la basse pression et la phase cubique coexistent jusqu'à une pression de 40 GPa. Dans les travaux de Haines et al. [154], le module de compressibilité de la phase cubique a été soumis à une plus grande erreur car V_0 ne pouvait pas être mesuré directement, mais devait être ajouté comme paramètre ajusté. La valeur B_0 de $261(14)$ GPa et la valeur V_0 de $0.911(3)$ ont été

obtenues avec B'_0 fixé à 7. Les valeurs correspondantes de B_0 et V_0 avec B_0 de 4, sont 328(16) GPa et 0.905(3), respectivement. En revanche, Ono et al. [181] ont déclaré que B_0 était 246 GPa, ce qui est de 25 % inférieur à celui obtenu précédemment. Cependant, le calcul théorique [144] montre que la phase de type pyrite présente un module de compressibilité élevé de 293 GPa. Comme le SnO₂ de type pyrite est une phase non quenchable (inépuisable) à la pression ambiante, l'incertitude dans le module de compressibilité estimé à la pression ambiante n'est pas faible. Les écarts entre les deux valeurs résultent du fait que les mauvaises données de diffraction des rayons X peuvent induire des erreurs dans les mesures de la cellule unitaire dans chaque phase [158].

Catti et al. [182] ont présenté un travail de calcul détaillé utilisant la DFT sur les inexactitudes possibles des simulations structurales induites par la pression. Dans la phase $Pbca$, la cellule orthorhombique présente un quasi-doublement de l'axe cellulaire le long d'une phase relative $Pa\bar{3}$. L'ajustement des axes b et c à des fonctions linéaires et l'extrapolation à des pressions plus basses indiquent que les axes b et c se chevaucheraient à une pression proche de 22 GPa. De plus, la compressibilité linéaire de la phase $Pbca$ se trouve dans la séquence $\beta_a > \beta_c > \beta_b$. On a également découvert dans les travaux de Shieh et al. [144,156] que la compression de la phase $Pbca$ est fortement anisotrope. En fait, l'auteur a constaté que l'axe b diminue de seulement ~0.5 % lorsque la pression est passée de 50 à 74 GPa, comparativement à la diminution de ~3.5 % et de 2.6 % pour les axes a et c , respectivement, dans cette plage de pression. Le changement de volume du $Pa\bar{3}$ à la $Pbca$ est d'environ 3 %, bien que la valeur soit évaluée à 2 % dans les travaux de Gracia et al. [144]. Le module de compressibilité de la structure $Pbca$ donne 273 GPa et un volume de pression zéro de 0.256 nm³.

Cette valeur est inférieure à certains travaux antérieurs du module de compressibilité pour la phase de type pyrite dans SnO₂ (voir Tableau 2). Gracia et al. [144] ont établi le module de compressibilité de la structure de fluorite à 322 GPa et ont montré que le changement de volume de pression nulle de $Pbca$ et $Fm\bar{3}m$ à $Pnam$ est d'environ 5 % et 2.6 %, respectivement. Le module de compressibilité de la structure de type *cotunnite* est déterminé comme 417(7) GPa et le volume de pression nulle obtenue, est de 0.108 nm³. La très haute valeur du module de compressibilité suggère un SnO₂ de type *cotunnite* pourrait être un matériau solide ou même super dur. On constate que la valeur de B'_0 varie largement pour les échantillons nanocristallins. On sait que B_0 et B'_0 sont corrélés entre eux. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau 3, qui peut également être additionné avec les travaux de Zhu et al. [186]. Le module de compressibilité diminue légèrement de 252±10 à 233±10 GPa avec une taille cristalline décroissante de 5 µm à 3 nm.

Phase	Space group	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Method
Rutile	P4 ₂ /mnm	71.32	205 (7)	7.4 (2.0)	DAC [154]
		203		Ultrasonic [183]	
		212	5.5	Ultrasonic [184]	
		181		Theory [185]	
CaCl ₂ -type	Pnmm		204 (6)	8 (1)	DAC [154]
α -PbO ₂ -type	Pbcn	141.03	208 (2)	4 (2.0)	DAC [154]
		199 (4)	4	DAC [153]	
Pyrite-type	Pa $\bar{3}$	128.1	307 (10)	4	DAC [158]
		129.4	328 (16)	4	DAC [154]
		256.4	259 (26)	4	Multianvil [158]
ZrO ₂ -type	Pbca	141.03	208 (2)	4	Shieh et al. [156]
Cotunnite-type	Pnam	108.7	417 (7)	4	Shieh et al. [156]

Tableau 2 : Comparaison du volume à pression nulle (V_0) et du module de masse (B_0) des polymorphes SnO₂. La diffraction des rayons X DAC dans la cellule d'enclume diamantée (diamond anvil cell) ; diffraction multianvil-X dans les appareils multi-enclumes; mesure ultrasonique-ultrasonique de la vitesse des ondes acoustiques; B'_0 – pression dérivé du module de compressibilité. Réf. [156].

SnO ₂ samples		3 nm	8 nm	14 nm	bulk
First fit	B_0 (± 10 GPa)	257	228	225	277
	B'_0 (± 0.5)	2.3	5.6	6.0	2.0
Second fit	B_0 (± 10 GPa)	233	246	248	252
	B'_0 (fixed)	4	4	4	4
	P_{tr} (± 2 GPa)	>39	30	29	23
	E_g (eV)	4.676	3.740	3.655	3.6

Tableau 3 : Module de compressibilité, B_0 , son dérivé de pression à pression nulle, B'_0 , la pression de transition d'apparition, P_{BT} , et l'écart de bandes d'énergie E_g pour les nanocristaux de SnO₂ : 3 nm, 8 nm, et 14 nm ainsi que le massif SnO₂. Réf. [171].

4.2. Module de compressibilité (compression) des nanostructures :

On a observé que les caractéristiques uniques des nanomatériaux peuvent être systématiquement modifiées par la compression. Les recherches sur les structures et les transformations de phase des nanomatériaux sous haute pression ont reçu une attention croissante simplement parce que la haute pression s'est révélée être une force motrice puissante pour produire de nouvelles structures et, par conséquent, de nouvelles propriétés nanomatérielles. Il existe différentes façons de comprimer une nanostructure telle que décrite par différents auteurs, mais la plupart des travaux sont fondés sur des nanostructures unidimensionnelles.

Dans les structures géométriques, les nanostructures unidimensionnelles peuvent être classées en trois groupes principaux [187] : (1) nanotubes creux, (2) nanofils solides, (3) structures de câbles coaxiaux, (4) nanofils latéraux biaxiaux, structuré en empilant deux nanofils de matériaux différents en parallèle; et (5) nanoceintures (ou nanorubans). Les trois premiers types possèdent une caractéristique commune de section cylindrique symétrique. Les deux derniers possèdent une section rectangulaire, correspondant à une morphologie de forme de ceinture. Wang et al. [187] ont mis au point une approche novatrice qui repose sur la résonance mécanique induite par le champ électrique pour mesurer le module des structures métalliques individuelles du Young [188]. Philippe et al. [189] ont utilisé la fréquence résonnante pour déterminer les propriétés mécaniques des nanofils. Un résumé des résultats expérimentaux du module Young pour le nanofil SnO₂ est donné sur la Fig. 11 [190].

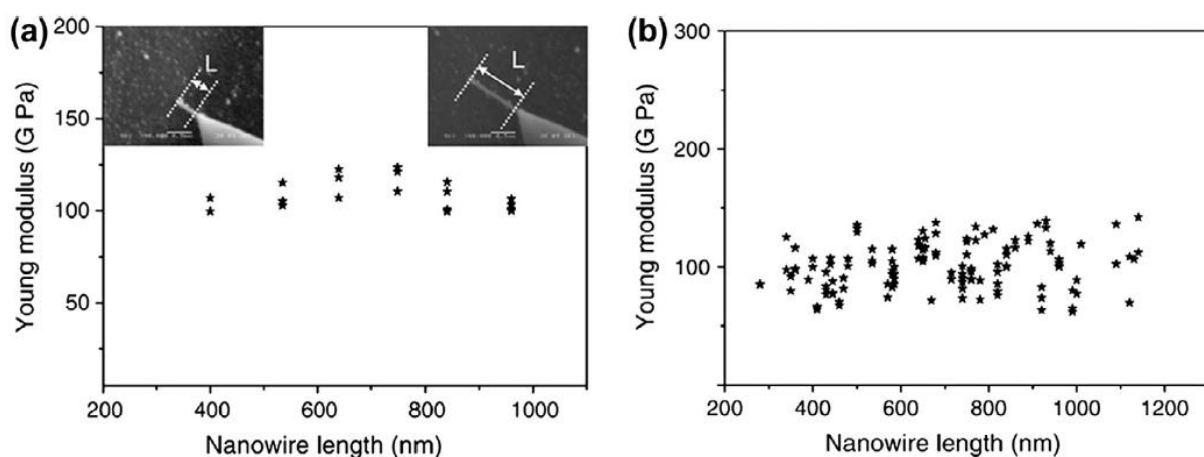


Figure 11 : Résultats de calculs du module de Young par rapport à la longueur des nanofils monocristallins SnO₂. Les résultats ont été obtenus pour (a) un spécimen individuel et (b) 13 nanofils. Réf. [190].

Des études ont révélé que le module de Young d'un nanofil individuel est de $\sim 100 \pm 20$ GPa. La valeur obtenue est comparable au module d'indentation (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanoindentation>) indiqué dans la littérature pour les nanoceintures de SnO₂, par exemple, 150 GPa et 60 GPa [191,192]. Ces valeurs sont toutefois bien en deçà des niveaux cristallins simples en massif, ce qui confirme les travaux précédents sur la réduction du module élastique des nanofils avec la diminution du diamètre [192,193]. La dépendance dimensionnelle du module de Young est attribuée à la contrainte superficielle et à l'élasticité superficielle [190]. Il existe de nombreuses techniques pour mesurer efficacement le module de Young des nanostructures, en particulier les nanofils et les nanotiges [191,194-196]. Dans une approche, les nanoceintures et nanofils de SnO₂ ont été retirés du substrat et ont été chargés dans des cellules d'enclume diamantée (DAC) pour une caractérisation ultérieure. Un DAC symétrique avec une paire de diamants de type I et un culet ou culasse de 400 μm (chambre d'échantillonnage) a été utilisé.

Un trou d'un diamètre de 150 μm a été percé sur un joint en acier inoxydable et utilisé comme chambre d'échantillonnage [197]. L'avantage de cette méthode est qu'elle annule complètement la contribution des substrats. Comme l'ont mentionné Barth et al. [190], les nanofils sont déposés sur un substrat, mais la relation épitaxiale exacte à l'interface n'est pas claire [198]. La contrainte et la déformation induites pendant les mesures sont principalement localisées près de la base du fil. Ainsi, la contrainte mécanique à l'interface entre le nanofil et le substrat joue un rôle important dans la déformation élastique des nanofils. La microscopie différentielle à force ultrasonique et la microscopie acoustique à force atomique présentaient un excellent accord quantitatif donnant un module d'indentation de 151 ± 14 et 154 ± 18 GPa, respectivement. Ces valeurs sont significativement inférieures à la valeur attendue du module d'indentation {102} de 358 GPa pour le SnO_2 cristallin déterminé à partir du modèle de fonction Greens de Barnett et Lothe [191,199]. Cette observation est cohérente avec la nanoindentation récente sur les nanoceintures orientées SnO_2 qui a donné un module d'indentation de 66 10 GPa, bien en dessous de la valeur attendue de 308 GPa. Toutefois, le modèle énoncé par Kulkarni et al. [193] ne permet pas de prédire les faibles valeurs observées pour les nanostructures unidimensionnelles de SnO_2 .

5. États électroniques:

Il est à noter qu'il n'y a pas de pénurie des travaux théoriques et expérimentaux sur le SnO_2 rutile, pourtant il y a très peu et presque aucun sur les autres polymorphes du SnO_2 . Les valeurs à pression zéro de la bande d'énergie interdite du SnO_2 est de 3.57 eV pour le type rutile. Les cristaux de SnO_2 possèdent une structure rutile avec la symétrie de D_{4h-14} , appartenant au système tétragonal. Les paramètres du réseau sont : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = 0.473$ nm, $c = 0.318$ nm. La cellule ou maille unitaire contient deux molécules dont les atomes de Sn se trouvent aux positions (0, 0, 0) et (0.5a, 0.5a, 0.5a) et les atomes d'oxygène à (0.306a, 0.306a, 0) et (0.5a, 0.5a, 0.5c) + (-0.306a, 0.306a, 0) [200]. La bande interdite (le gap) de la structure de type rutile est situé au point Γ de la zone de Brillouin qui correspond à la transition directe, avec une largeur de bande de valence d'environ 9 eV. La cellule unitaire tétragonale de SnO_2 dans la structure rutile avec la zone de Brillouin associée est représentée à la Fig. 12.

Pour un semi-conducteur à un gap direct, le vecteur d'onde d'énergie à électrons libres d'environ $\bar{k} = 0$ pour une bande donnée peut être écrit comme :

$$E \simeq E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k=0} k_i k_j \quad (13)$$

Le tenseur de masse effectif comme :

$$M_{ij} = \frac{\hbar^2}{\left. \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k=0}} \quad (14)$$

Près de $\bar{k} = 0$ au bas de la bande de conduction, le tenseur est presque isotrope avec m_e , et m_h , donnant l'élément diagonal moyen dans la bande de valence correspondant aux valeurs propres de l'énergie.

Brus et al. [52,53] ont proposé un modèle où l'électron ou le trou dans un amas est supposé être une particule dans un puits sphérique à potentiel infini de rayon r avec la permittivité ϵ_1 à l'intérieur d'un hôte avec la permittivité, ϵ_2 . Les solutions pour la fonction d'onde de particules sont proportionnelles à la fonction sphérique de Bessel $J_0(kr)$. En prenant l'état le plus bas autorisé $J_0(kr)$. et en utilisant les conditions limites que $J_0(kr) = 0$, la valeur la plus basse autorisée de k est donnée par [201] :

$$k_{min}^2 = \frac{\pi^2}{r^2} \quad (15)$$

$$E_{g,cluster} = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (16)$$

Il est montré que l'inadéquation entre le diélectrique hôte et le semi-conducteur introduit produit des charges induites dans le voisinage de l'interface diélectrique. Ainsi, l'interaction entre électron-électron ou électron- et la charge liée de surface à l'interface de la limite sphérique de deux diélectriques prédit un déplacement de la bande de conduction vers une énergie supérieure. L'introduction de trous aura des effets similaires dans le déplacement de la bande de valence. Ainsi, se posent trois termes d'énergie induite, à savoir, l'énergie d'auto-polarisation, l'énergie de coulomb et l'énergie d'interaction de polarisation.

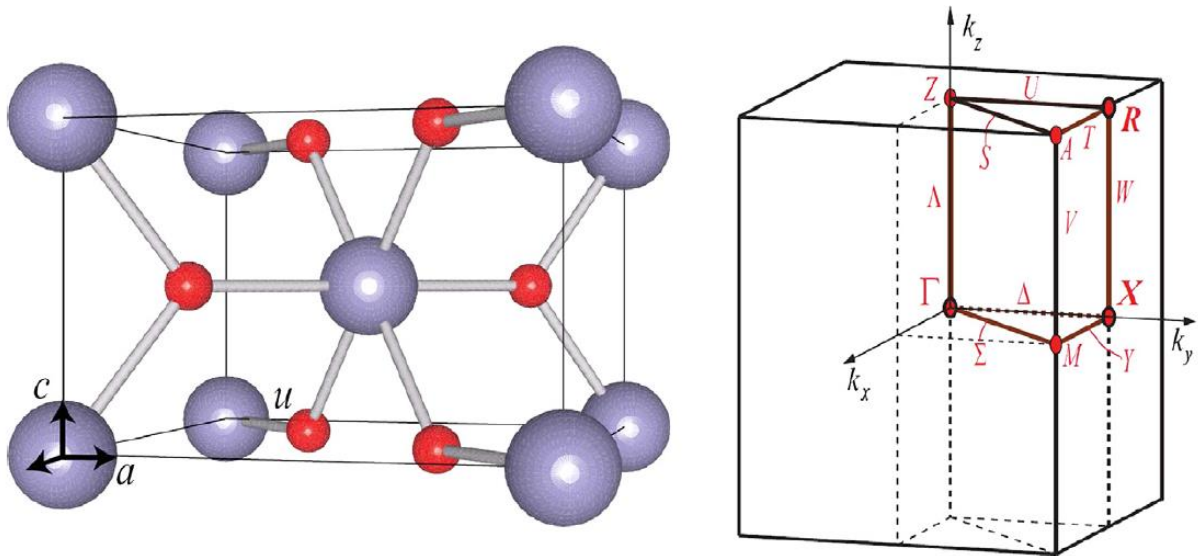


Figure 12 : Géométrie de liaison de la cellule unitaire du SnO₂ tétragonale dans la structure rutile avec la zone Brillouin associée. Les points spéciaux R, X et le centre de la zone Γ sont mis en surbrillance rouge. Réf. [63].

L'énergie d'auto-polarisation (E_S) se produit lorsqu'un électron à l'intérieur de la nanoparticule intégrée interagit avec le potentiel de polarisation créé par lui-même. L'énergie d'auto-polarisation induite est donnée par [54] :

$$E_s = N^2 \int_0^1 J_0^2(\pi r/a) Y_{00}^0(\Omega) \times \left[\sum_l \frac{q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)(l+1)r^{2l}}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1[\epsilon_2 + l(\epsilon_1 + \epsilon_2)]a^{2l+1}} \right] r^2 dr d\Omega \quad (17)$$

Pour deux systèmes d'électrons, l'énergie Coulomb (E_C) entre les électrons peut être calculée en supposant une barrière de potentiel infini à l'interface de la nanoparticule. L'Hamiltonien à deux électrons comprend le terme d'un électron (énergie d'auto-polarisation) ainsi que les termes de Coulomb et de polarisation du système à deux électrons comme suit [54] :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + \phi_S(\mathbf{r}_1) + \phi_S(\mathbf{r}_2) + \phi_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \phi_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (18)$$

Cette équation a été dérivée en considérant l'énergie cinétique pour la barrière infinie comme l'ordre zéro. Cette énergie de polarisation E_p résulte de l'interaction entre un électron et la charge superficielle induite à la limite du diélectrique par un autre électron. Le potentiel énergétique de Coulomb et le terme de polarisation est donné par :

$$E_C = \frac{2.568}{\epsilon_1 r} \quad (19)$$

$$E_p = \frac{q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1\epsilon_2 r} \quad (20)$$

où le terme auto-énergétique contient la contribution de tous les polynômes Legendre, alors que la polarisation et les énergies Coulomb ne contiennent que le terme $l = 0$. Selon le modèle de Penn [202], avec modification par Tsu et al. [203], la constante diélectrique statique peut être exprimée en fonction de r comme :

$$\epsilon(r) = 1 + \frac{\epsilon_1 - 1}{1 + \left(\frac{\Delta E_g}{E_g}\right)^2} \quad (21)$$

où ΔE_g est le décalage du gap en raison de la réduction de la taille des nanocristaux et peut être exprimé en [53–55] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] + 2E_S + E_C + E_p \quad (22)$$

où pour SnO_2 ; m_e^* et m_h^* sont la masse effective de l'électron et du trou, respectivement.

L'équation ci-dessus avec les substitutions des E_S ; E_C et E_p peuvent être résolus numériquement. Compte tenu de la constante diélectrique statique de SnO_2 égale à 14.0, Das et al. [204] ont déterminé la variation de l'énergie (ΔE_g) avec la taille des particules. Le calcul correspond bien aux résultats expérimentaux de Huang et al. [205]. Les légers écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques peuvent toutefois être attribués à la sous-estimation de la masse effective et aux simplifications excessives de l'EMA. Pour une discussion détaillée sur les nombreux systèmes électroniques, on peut lire l'article d'Allan [206] et d'Orlandi et al. [207].

Le réseau de SnO₂ et sa configuration électronique représentent un test sévère pour les méthodes de calcul indépendamment de leur précision. Les principales tendances chimiques sur les liaisons, les impuretés et les niveaux des lacunes dans le gap (bande interdite) principal du matériau et sur les lacune de surface ont été calculées à un niveau semi-empirique à l'aide de la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) et de la DFT. Le MPI a été conçu pour décrire la structure de la bande du massif cristallin des semi-conducteurs. Il explique que les structures de bande précises des semi-conducteurs peuvent être décrites par des potentiels simples avec un Hamiltonien à un électron unique sans interaction.

Le calcul repose sur des hypothèses simples, telles que la forme, la taille et la composition du matériau [58]. On suppose également que lorsque des conditions limites périodiques sont appliquées au système, les interactions électroniques et de déformation entre les points dans les cellules voisines sont négligeables. Les positions atomiques à l'intérieur de la super cellule sont ensuite détendues en minimisant l'énergie de déformation décrite par un champ de force atomiste, y compris les interactions de flexion et d'étirement de la liaison. Les électrons intérieurs sont censés être attachés au noyau et seuls les atomes de valence peuvent se déplacer. Dans le SnO₂, les structures sont considérées comme de petits amas formés par le Sn et l'oxygène, ce qui est basé sur l'idée de minimisation de l'énergie totale, E_{tot} . D'autre part, en raison de la taille des gros grains, la minimisation de l'énergie totale n'est pas utile pour la détermination de sa forme. Pour les structures de ce type, E_{tot} est une fonction multivaleur complexe avec des milliers de minima locaux de peu d'importance physique. Les techniques de calculs telles que EPM ou TBA décrivent l'ensemble des bandes de valence et de conduction et sont largement utilisées pour décrire les semi-conducteurs d'oxydes métalliques et leurs hétérostructures. Dans ces calculs, la fonction atomique est décrite comme un ensemble de base pour les fonctions de Bloch. La partie périodique des fonctions de Bloch est présentée par des combinaisons des orbitales atomiques centrées aux points du réseau. Si $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ représente une telle orbitale centrée à \mathbf{R} , nous pourrions écrire une fonction Bloch de alors forme :

$$\Psi_{n,k} = \sum_{\mathbf{R}_n} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (23)$$

La partie périodique de la fonction Bloch est étendue en termes d'orbitales atomiques semblables aux atomes des cellules unitaires (indice n dans la sommation). Les fonctions d'onde et les énergies des électrons dans un cristal sont donnés en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E_n(\mathbf{k})\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

Maintenant si on prend comme approximation que seuls les électrons de valence sont libres de se déplacer dans le champ moyen des noyaux fixes et les autres électrons de valence (approximation Born Oppenheimer) alors le Hamiltonien effectif se lit comme :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\mathbf{r}) \quad (25)$$

où $V_p(\mathbf{r})$ est un pseudopotentiel.

Dans l'approximation EPM, le pseudopotentiel est écrit comme :

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_{R,j} v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j) \quad (26)$$

où \mathbf{d}_j est la position de l'atome de base j^{th} par rapport au site du réseau, et v_i est le pseudopotentiel atomique de l'atome de base j^{th} . La somme est prise sur tous les sites du réseau et les atomes de base. Pour un atome sphérique symétrique [201] :

$$V_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{Nn_a} \sum_G \sum_{R,j} v_i(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j)] \quad (27)$$

Le facteur $v_i(\mathbf{G})$ est déterminé empiriquement à partir de données optiques donnant des énergies connues dans la structure de bande. Tandis que la description dans Eq. (27) du pseudopotentiel total comme une superposition de potentiels atomiques situés à des sites spécifiques, ne capture les symétries locales correctes dans le système, l'absence d'un traitement cohérent de l'équation de Schrödinger prive le potentiel de changement en réponse aux contraintes. En l'absence d'un terme dépendant des contraintes, la dépendance du volume de l'énergie de la bande de valence du massif cristallin. Ainsi, une amélioration de l'EPM peut être réalisée en ajoutant un préfacteur dépendant de la contrainte qui redimensionne l'opérateur Hamiltonien de l'énergie cinétique de la particule unique. Ceux-ci permettent d'ajuster avec précision les potentiels de déformation et d'ajuster simultanément la masse effective et les écarts de l'énergie du gap (bande interdite).

La DFT, avec la LDA a été appliqué à une grande variété de matériaux pour l'évaluation de potentiel d'échange-corrélation. Malgré le succès global de la détermination de l'énergie de liaison, les approximations ci-dessus ont également montré des erreurs systématiques, notamment dans la sous-estimation de l'énergie du gap et dans la surestimation de l'énergie de liaison. La discussion sur la LDA et d'autres approximations, comme la GGA, sont extrêmement vastes et complexes. Cependant, l'énergie du gap du SnO₂ par la GGA a donné une valeur sous-estimée de 0.82 eV, tandis que l'énergie du gap direct déterminé expérimentalement était de 3.57 eV. De même, l'énergie du gap calculé selon la LDA était de 2.97 eV. Les énergies du gap théoriques et expérimentales sont attribuées à la différence des potentiels de corrélation d'échange [208-212]. La structure électronique des bords de bande et les propriétés optiques du SnO₂ ont été réalisées en employant la méthode de premier principe et la FPLAPW entièrement relativiste [213,214], ou une méthode au sein de la LDA. Parlinski et Kawazoe [215] ont étudié les phonons dans la structure rutile du SnO₂ sous pression. Le calcul a montré que les fréquences des phonons au point Γ sont en bon accord avec les résultats des données de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Les propriétés électroniques du SnO₂ dopé fluor (F) sont également calculées à l'aide de la méthode du pseudopotentiel basée sur les ondes planes et basée sur la DFT dans la LDA [200]. La structure de bande calculée et la densité des états montrent que l'énergie du gap du SnO₂ se rétrécit en raison de la présence des niveaux d'énergie des impuretés au bas de la bande de conduction. Une étude similaire sur le SnO₂ dopé Ru a montré que les structures électroniques de la surface de SnO₂ {110} sont modifiées par la surface du dopant Ru, dans laquelle l'orbital Ru 4d est situé au bord de la région de la bande interdite [216].

Il a également été montré que les caractéristiques moléculaires d'adsorption de l'oxygène sur la surface stoechiométrique du SnO₂ {110} sont changées de l'endothermie à l'exothermie en raison de l'existence de Ru dopant de surface. L'adsorption dissociative de l'oxygène moléculaire sur la surface Ru_{5c}/ SnO₂ {110} est exothermique, ce qui indique que Ru pourrait agir comme un site actif pour augmenter les espèces d'oxygène sur la surface du SnO₂ {110}. Ainsi, ces méthodes sont utilisées pour étudier la structure et la stoechiométrie des surfaces du SnO₂ [217], pour prédire la luminescence liée aux lacunes d'oxygène dans les nanoparticules ou nanostructures du SnO₂ [218], ou pour décrire ses autres propriétés, comme la conductivité électrique [219].

Dans l'approximation TBA, un nombre limité de N orbitales sont incluses pour décrire $\phi(\mathbf{r})$, qui ne sont pas les fonctions atomiques, mais qui peuvent être construites à partir des fonctions atomiques. En étendant $\phi(\mathbf{r})$, en termes de fonctions propres atomiques $\phi_{n,k}(\mathbf{r})$, nous avons [220] :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n+1}^N b_n \phi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

L'équation de Schrödinger implique maintenant les coefficients inconnus b_n et pour les résoudre comprend la dérivation d'un ensemble d'équations N couplées, en utilisant les propriétés orthonormales de l'ensemble de base ϕ_n .

Cela suggère en soi que la TBA détient d'importantes potentialités pour la caractérisation du matériau. Comme on l'a vu, les fonctions atomiques requises pour décrire les électrons les plus extérieurs dans les semi-conducteurs sont les types s , p_x , p_y et p_z . Comme il y a deux atomes par base dans le SnO₂, nous avons besoin de huit fonctions pour décrire la partie centrale des fonctions de Bloch [220]. Dans la formulation TBA, l'énergie totale du système (E_{tot}) résulte de la somme de l'énergie cinétique des atomes, de l'énergie de structure de bande (E_{bs}) et d'un terme supplémentaire E_{rep} [221,222]. Donc,

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{rep} \quad (29)$$

E_{bs} est la somme des valeurs propres occupées d'un électron unique, Slater-Koster [223] l'Hamiltonien intégré sur la zone réduite [224].

E_{rep} suit un potentiel interatomiques pair décrit comme suit :

$$E_{rep} = \sum_{i,j} c_1 \left(r_{1,ij} / r_{1,0} \right)^n + c_2 \left(r_{2,kl} / r_{2,0} \right)^n \quad (30)$$

où $r_{1,0}$ et $r_{2,0}$ sont les plus proches distances Sn–O et O–O, respectivement. $r_{1,ij}$ est la distance entre l'atome i de Sn et l'atome j de O et $r_{2,kl}$ est la distance entre l'atome k et l de O. n , c_1 et c_2 sont des constantes. E_{bs} contient le spectre d'énergie d'un électron et est obtenu à partir d'une équation séculaire, qui dépend linéairement des matrices de chevauchement et d'un électron et l'H, respectivement. L'énergie E_{rep} contient des interactions ion-ion et les parties de l'Hartree, des énergies d'échange et de corrélation qui ne sont pas incluses dans les E_{bs} [221]. Bien entendu, on suppose que les éléments matriciels S_{ij} sont calculés directement et,

les contributions essentielles à la liaison, c.-à-d. les états s , p de Sn et les états p de l'oxygène, sont tous inclus. De plus, le paramétrage de l'Hamiltonien à la distance voisine la plus proche est basé sur les travaux signalés [221,225]. Une connexion étendue du deuxième au quatrième plus proche voisin est également pris en compte. Pour les interactions au-delà du voisin le plus proche, une échelle d^{-n} , avec n égal à 2 ou 5 pour les orbitales s , p et d , est adoptée. Cela permet de tenir compte de la disparition des fonctions d'ondes sur les joints de grain ou, dans un site de réseau vacant. Les bandes de conduction proviennent de s et p tels que les états de l'atome de Sn avec leur fond situé au point Γ . Les bandes les plus basses proviennent des états de l'oxygène s . Les bandes de valence supérieures qui se trouvent au-dessus de ces bandes sont principalement dues aux états de Sn et d'oxygène p . Les paramètres structuraux de SnO₂ sont obtenus en calculant l'énergie totale à différentes valeurs des paramètres du réseau autour des valeurs expérimentales. Ceci a été réalisé dans le cadre de la méthode FPLAPW avec les approches GGA et LDA sans les effets de couplage spin-orbite. La bande de conduction minimale (CBM) au centre de la zone Γ est formée à partir des états $5s$ de Sn. Dans une description de TB, il se compose de 96% des états s de Sn. Comme l'ont décrit Robertson et al. [226], le haut de la bande de valence est de 0 eV à -8.1 eV se compose principalement d'états O $2p$, mélangés à quelques états s et p . L'ionicité de SnO₂ est d'environ 60%, ce qui définit le contenu Sn de la bande de valence, moyennée sur la zone de Brillouin, comme plutôt faible. Enfin, à -16 eV, il y a des états O $2s$, qui ne contribuent pas à la liaison. La bande de valence maximale (VBM) a une symétrie Γ_2^- , ce qui conduit à une bande interdit direct. La bande de conduction de SnO₂ présente un caractère de type électron libre significatif dans la direction Δ (direction $\Gamma-X$), ou direction Λ (direction $\Gamma-M$), où l'écart direct a été calculé comme 3.7 eV par Mishra et al. [78] ou comme 3.6 eV par Barbarat et Calatayud et al. [225,227,228]. Il a été souligné que la variation de la pureté de l'échantillon peut affecter le calcul de l'énergie du gap réel du SnO₂.

Gracia et al. [144] ont montré que le gap est situé au point Γ de la zone de Brillouin qui correspond à une transition directe. Jacquemin et Brodure [229] ont également confirmé le gap direct de SnO₂ et la présence de Γ_1^+ et de Γ_4^+ au bas de la bande de conduction. Ces méthodes empiriques *ab initio* sont capables de donner assez bien la structure, les longueurs de liaison et les énergies totales. Cependant, les auteurs ont sous-estimé l'énergie du gap des semi-conducteurs et des isolants. Pour les oxydes, l'erreur d'estimation est très importante. Par exemple, les calculs de la TB de Robertson et al. [225] semblaient plus cohérents avec les interprétations expérimentales d'un gap direct et des assignations de symétrie VB les plus élevées, en montrant un VB de la symétrie suggérée Γ_5^- à environ 0.2 eV sous le VBM. Toutefois, la valeur inférieur de VB était à 0.8 eV, ce qui ne pouvait pas expliquer les signes et les interprétations d'absorption observés expérimentalement [63]. Comme prévu, les calculs au sein de la LDA ou la GGA entraînent une très forte sous-estimation de l'énergie du gap fondamental. Pour le SnO₂, l'énergie du gap GGA est de 1.2 eV, bien plus faible que la valeur expérimentale de 3.6 eV [230]. Le modèle TB de base est connu pour donner une description des propriétés diélectriques équivalentes aux meilleurs calculs *ab initio* dans l'approximation à un électron. Toutefois, en ce qui concerne les interactions à courte distance entre les quasi-particules, la méthode de la TB a souffert en raison d'une connaissance inadéquate de la fonction d'ondes locales [231].

5.1. Corrections de l'énergie du gap (écart de la bande interdite) :

Comme l'ont mentionné Robertson et al. [226], il existe un certain nombre de méthodes autres que la LDA qui prédisent de meilleures structures de bande. Parmi ceux-ci, la méthode GW [208–210], SIC [232] et B3LYP fonctionnelle [233–235] sont populaires. Grâce à la méthode GW, les écarts dans la valeur de l'énergie de gap peuvent être corrigés en introduisant un terme de perturbation [236]. Les équations GW sont obtenues comme une approximation de l'équation Hedin. Il s'agit d'une représentation exacte de la fonction de Green, G en termes de série de puissance de l'interaction Coulomb écranté (the screened Coulomb interaction) W , négligeant ce qu'on appelle les corrections de vertex [210, 211, 237-241]. La méthode GW prédit correctement l'énergie du gap fondamentale jusqu'à quelques dixièmes d'eV pour une large gamme de semi-conducteurs [208, 211, 212]. Schleife et al. [63] ont calculé la structure électronique de SnO_2 en utilisant le formalisme GW basé sur des calculs hybrides-fonctionnels pour calculer la structure de bande d'une quasi-particule et la densité des états. Dans un travail séparé, Bergeret al. [209] a présenté la technique d'énergie efficace (EET) pour évaluer les excitations électroniques en reformulant les expressions de somme spectrale sur états (SOS : sum-over-states) de sorte que seuls les états occupés apparaissent. Dans cette approche, tous les états vides sont pris en compte par une énergie efficace unique qui peut être obtenue à partir des premiers principes et la technique de l'énergie effective est combinée à la méthode GW pour le calcul de l'interaction écranté de Coulomb et de l'auto-énergie. Les auteurs ont calculé en utilisant l'approximation G_0W_0 , les énergies des quasi-particules au VBM et CBM du SnO_2 , toutes deux situées au point Γ , avec une EET de calcul dans le calcul de l'écrantage et de l'auto-énergie, respectivement. Ces valeurs pour le VBM et le CBM ainsi que l'énergie du gap qui en résulte sont présentées au Tableau 4 [57, 209]. Comme le montre la figure, l'énergie de bande calculée est intéressamment proche de l'énergie du gap obtenu expérimentalement de ~ 3.6 eV, bien qu'il soit légèrement surestimé, mais sans doute supérieur à ce qui est prédit par la LDA ou la GGA [242].

	LDA	EET	G_0W_0 (SOS + EET)
CBM	8.20	8.73	8.74
VBM	7.26	5.87	5.85
E_g	0.94	2.86	2.89

Tableau 4 : Énergies calculées (en eV) pour le VBM, le CBM et l'énergie de gap fondamentale (E_g) du SnO_2 . La dernière colonne contient des énergies GW de la quasi-particule convergentes numériquement. Réf. [209].

Comme l'ont expliqué Perdew et al. [62], la correction de l'auto-interaction (CTI) tient compte des interactions entre les orbitales pour toute densité fonctionnelle de l'énergie. SIC améliore les valeurs de l'énergie totale, ainsi que les composantes d'échange et de corrélation. Il calcule également avec précision les densités d'électrons et corrige le comportement à longue portée des potentiels ainsi que la densité. Cependant, la plupart des travaux traitant du SIC impliquent l'analyse de la structure électronique des défauts intrinsèques du SnO_2 ou d'autres

semi-conducteurs [243–247]. La fonction d'échange-corrélation B3LYP est utilisée pour calculer des estimations précises des énergies de gap et de la densité des états dans les calculs de l'ensemble de tous les électrons [144, 179, 248, 249]. Il a été démontré que cette méthode [250] est extrêmement valable pour le calcul de la structure des bandes, ce qui donne des estimations fiables des écarts d'énergie, qui concordent parfaitement avec les données expérimentales. Trani et al. [248] ont vérifié que cette approche pour le SnO₂ rutile.

La structure de la bande de SnO₂ est représentée à la Fig. 13 calculée avec la méthode FPLAPW dans la LDA le long des directions de haute symétrie de la zone Brillouin [251–253]. Le VBM choisi comme référence d'énergie.

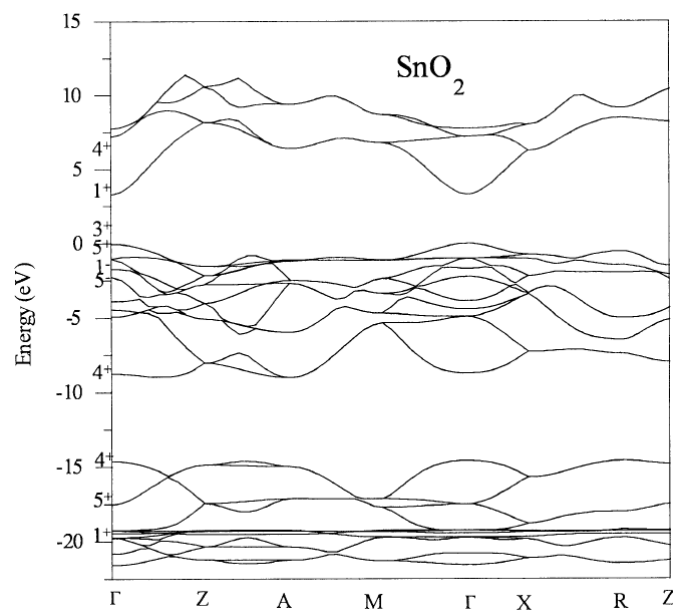


Figure 13 : Structure de bande électronique de SnO₂ le long des directions de haute symétrie. Le haut de la bande de valence est pris comme le zéro d'énergie. Réf. [251].

Une bande interdite directe à Γ de 0.65 eV est obtenue. La divergence apparaît uniquement dans la sous-estimation de l'énergie de la bande interdite (énergie du gap) O (*p*)–metal (*d*) répulsion, qui est typique de la théorie DFT, comme on l'a vu dans les travaux précédents [254, 255]. Le haut de la bande de valence VB se compose principalement de contributions des états O (*p*), tandis que le bas de la bande de conduction CB a un caractère anti-liant (anti-bonding) découlant des états Sn (4*s*) et O (*p*). Comme nous l'avons mentionné plus tôt, la sous-estimation a souvent été liée à l'absence de discontinuité dans le potentiel d'échange-corrélation. La représentation précise de la structure électronique implique une approximation centrale sous la forme du remplacement de l'auto-énergie d'échange-corrélation par son expansion linéaire dans l'interaction dynamique de Coulomb [56,57]. Dans un développement ultérieur, l'auto-énergie d'échange-corrélation est remplacée par des dérivés potentiels non locaux qui combinent la LDA et la GGA avec l'approximation Hartee-Fock (HFA).

Les fonctions hybrides correspondantes sont définies comme la fonction PBE0 de Adamo et Barone [256], ou la fonction HSE03 de Heyd, Scuseria et Ernzerhof [60,61]. Le calcul de la structure de la bande montre que les énergies totales et les propriétés structurelles

calculées à l'aide des fonctions HSE03 et PBE0 sont nettement supérieures à ceux obtenues par la LDA ou, la GGA pour SnO₂. Fig. 14 montre la structure de bande de la quasi-particule de SnO₂ rutile par HSE03 + G₀W₀ et par LDA + U + Δ, c'est-à-dire par une structure de bande LDA + U dont la bande de conduction CB est déplacée vers le haut par un déplacement rigide de coupure Δ [257,258].

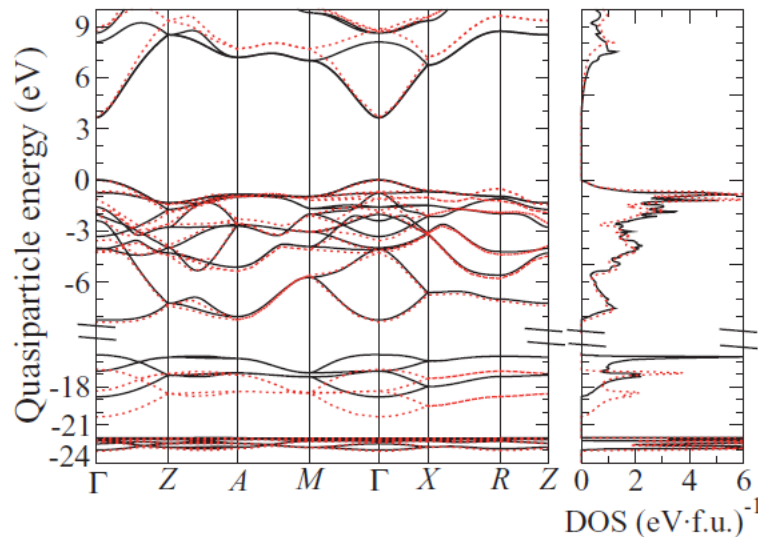


Figure 14 : Structure de bande de la quasi-particule de SnO₂ rutile dans HSE03 + G₀W₀ (lignes rouges pointillées) et LDA + U + D (lignes noires pleines). Le VBM a été choisi comme le zéro commun d'énergie. Réf. [63].

Comme observé, l'énergie du gap calculé par la méthode HSE03 + G₀W₀ correspond bien au gap obtenu expérimentalement qui est égale à ~3.6 eV. Comme l'ont expliqué Schleife et al. [257], les paramètres U et D ont été choisis pour donner le meilleur accord possible avec la structure de bande HSE03 + G₀W₀. Contrairement aux résultats HSE03 + GW, les gaps indirects aux points Z et X sont plus petits que ceux de R dans la LDA + U + D. Alors que la LDA + U améliore les résultats du gap fondamental que la LDA seule, la valeur de 1.19 eV sous-estime encore gravement le résultat obtenu par HSE03 + G₀W₀. Ainsi, δ = 2.46 eV est une correction choisie pour déplacer la bande de conduction par rapport à la bande de valence, ce qui conduit à un accord entre le gap dans la méthode LDA + U + D et la valeur obtenue de la méthode HSE03 + GW. L'énergie de la bande interdite (Band gap) du rutile et d'autres polymorphes du SnO₂ qui comprend des transitions de phase structurale dans le SnO₂ avec une pression croissante, ont été étudiés sur la base de la DFT avec la méthode FP-LAPW [144,259]. Des recherches théoriques concernant les structures électroniques des polymorphes à haute pression de SnO₂ ont été réalisées à l'aide de la DFT au niveau de B3LYP.

5.2. États électroniques des polymorphes SnO₂ induits par la pression :

Les structures de bande SnO₂ en massif calculées le long des lignes de symétrie adéquates du tétragonal (*P4₂/mnm*), cubique (*Pbcn*) et orthorhombique (*Pbca*, *Pnam*) Les réseaux de Bravais sont représentés à la Fig. 15. Les valeurs de « pression nulle » de l'énergie

de l'écart de bande (band gap : E_g) sont les suivantes : rutile, 3.57 eV; CaCl_2 , 3.58 eV; $\alpha\text{-PbO}_2$, 3.80 eV; pyrite, 3.55 eV; orthorhombique, 3.44 eV; fluorite, 3.01 eV; et cotunnite, 2.84 eV. Pour la structure rutile, le calcul de DFT au niveau B3LYP a donné une valeur d'écart de bande proche de la valeur expérimentale de 3.57 eV.

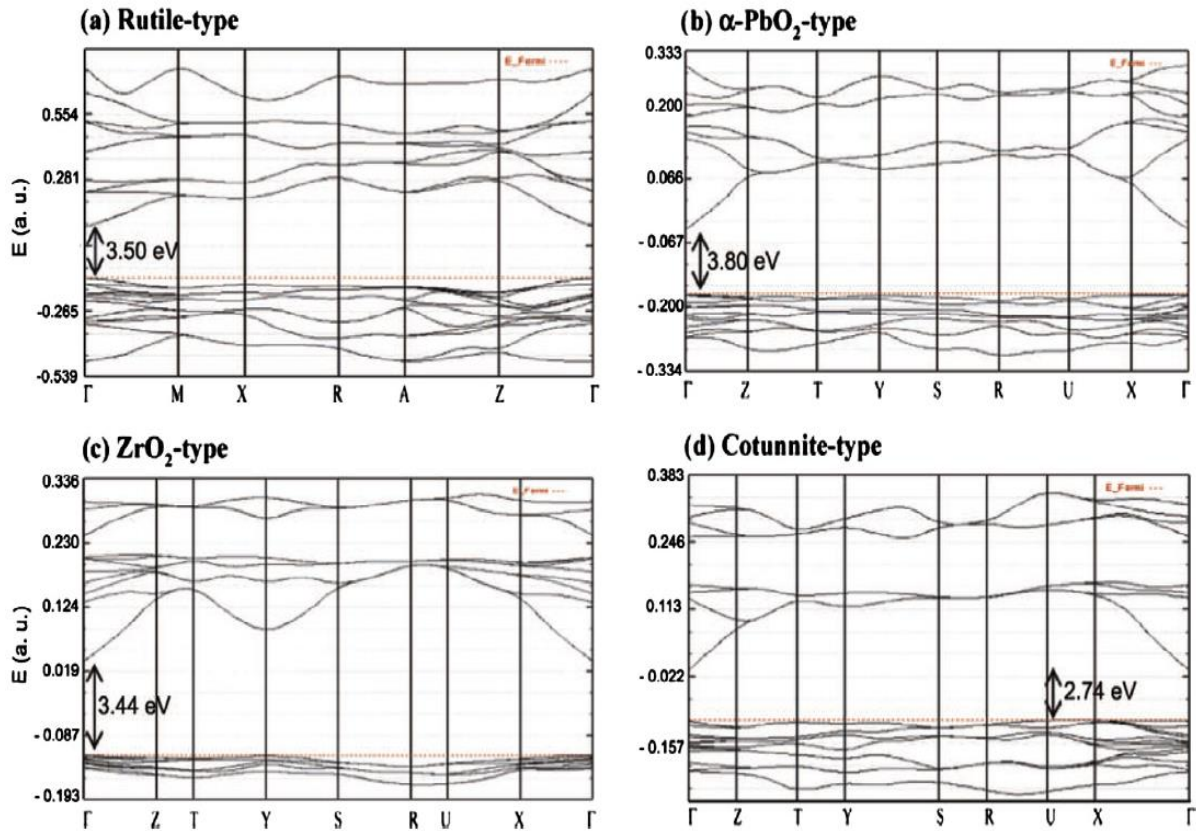


Figure 15 : Structures des bandes des polymorphes de SnO_2 . (a) Rutile-type ($P4_2/mnm$), (b) type $\alpha\text{-PbO}_2$ ($Pbcn$), (c) type ZrO_2 ($Pbca$), et (d) type cotunnite ($Pnam$). Réf. [144].

L'écart de bande est situé au point Γ de la zone de Brillouin qui correspond à une transition directe, et la largeur de bande de valence se trouve à ~ 9.0 eV [113]. Dans un travail récent, Hassan et al. [179] ont rassemblé les calculs d'énergie totale de SnO_2 en utilisant la méthode FPLAPW plus la méthode orbitale locale dans la DFT. La caractéristique globale des structures des bandes calculées à l'intérieur de ces approximations est identique, à l'exception des valeurs de l'écart de bande dérivé. Le Tableau 5 présente l'écart de bande calculé des polymorphes à haute pression de SnO_2 selon différentes approximations et par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Phase	Space group	Gap energy (eV)				
		Exp ^a	Hassan et al. [179]		Other theo.	
			GGA	MBj	DFT-LDA ^b	DFT-B3LYP ^c
Rutile	$P4_2/mnm$	2.9	0.832	2.760	1.38	3.50
CaCl ₂ -type	$Pnmm$		0.889	3.021		3.58
α -PbO ₂ -type	$Pbcn$		1.162	3.222		3.80
Pyrite-type	$Pa3$		0.849	2.536	1.90	3.55
ZrO ₂ -type	$Pbca$		0.838	2.015		3.44
Fluorite-type	$Fm3m$		0.143	2.001	1.32	3.01
Cotunnite-type	$Pnam$		0.522	1.936	1.64	2.84

Tableau 5 : L'écart de bande (band gap) des polymorphes à haute pression de SnO₂ calculé à l'intérieur de différentes approximations et comparé aux valeurs expérimentales et théoriques disponibles. (a) Ferreira da Silva et al. [260], (b) Li et al. [178], (c) Gracia et al. [144]. Ref. [179].

Un écart de bande direct au point Γ hautement symétrique a été observé pour toutes les phases, sauf pour le fluorite, qui est un écart de bande indirect semi-conducteur aux points $W-\Gamma$. Dans un travail important, Liu et al. [249] ont étudié la structure de bande électronique de SnO₂ rutile sous zéro et 28 GPa. Comme mentionné précédemment, l'écart d'énergie (E_g) se produit entre le VBM et le CBM au point Γ , ce qui indique que le SnO₂ rutile a un gap direct ($\Gamma-\Gamma$). Il est constaté que les profils de bande globaux dans les deux cas sont presque les mêmes, mais l'écart de bande est plus grand lorsque la pression est de 28 GPa. Sur la Fig. 16, les énergies de la bande au point Γ hautement symétrique et les autres transitions de la bande de valence à la conduction à des points symétriques sont examinées en fonction de la pression. On constate que E_g augmente progressivement avec la pression avec la bande de conduction passe à des valeurs d'énergie plus élevées et la bande de valence à des valeurs inférieures. L'écart d'énergie induit par la pression ($\Gamma-\Gamma$) pour les phases rutilés est plus faible que pour les autres phases, ce qui indique que le SnO₂ rutile a un écart direct de 0 à 28 GPa.

Sur la base de la relation entre la pression de transition (PBT) et l'écart de bande d'énergie (E_g) à zéro pression pour plusieurs semi-conducteurs, Jamieson et al. [261] ont suggéré $P_{BT}\Delta V = E_g/2$, où PBT est la pression de transition, ΔV est le changement du volume par mole à P_{BT} , et E_g est l'écart de bande d'énergie de la phase basse pression à pression zéro. En supposant des valeurs de ΔV similaires pour tous les échantillons, nous nous attendons à des pressions de transition de 23, 23.4, 23.9 et 29.9 GPa pour les échantillons de SnO₂ en massif, ou des cristallites de tailles 14 nm, 8 nm et 3 nm, respectivement. La tendance du P_{BT} par rapport à la taille du grain reflète l'observation expérimentale, bien que les valeurs absolues du P_{BT} entre les données prévues et expérimentales soient encore différentes [166].

Comme indiqué dans le Tableau 5, la dérivation de la structure de bande SnO₂ est basée sur le potentiel Becke–Johnson (BJ) peut également améliorer l'estimation théorique de l'écart de bande (E_g) du SnO₂ par rapport à la norme GGA dans DFT [179,262]. Dixit et al. [263] ont calculé les structures de bandes électroniques des oxydes transparents en utilisant le potentiel modifié de Tran-Blaha-Becke-Johnson (TB-mBJ). La structure de bande donne un écart de bande direct de 3.20 eV pour le rutile SnO₂. Ainsi, l'écart de bande TB-mBJ montre une sous-

estimation de $\sim 10\%$ par rapport à l'expérience. Les calculs des premiers principes dans le cadre de la DFT au sein de la LDA utilisant le potentiel de corrélation Ceperley-Alder montrent que Sn_i et V_O dominent dans la structure de défaut de SnO_2 , comme il a été mentionné précédemment. Une bonne partie des travaux ainsi, ont été réalisés pour analyser les structures de bande dopées et de défaut liés à SnO_2 [221, 243, 245, 248].

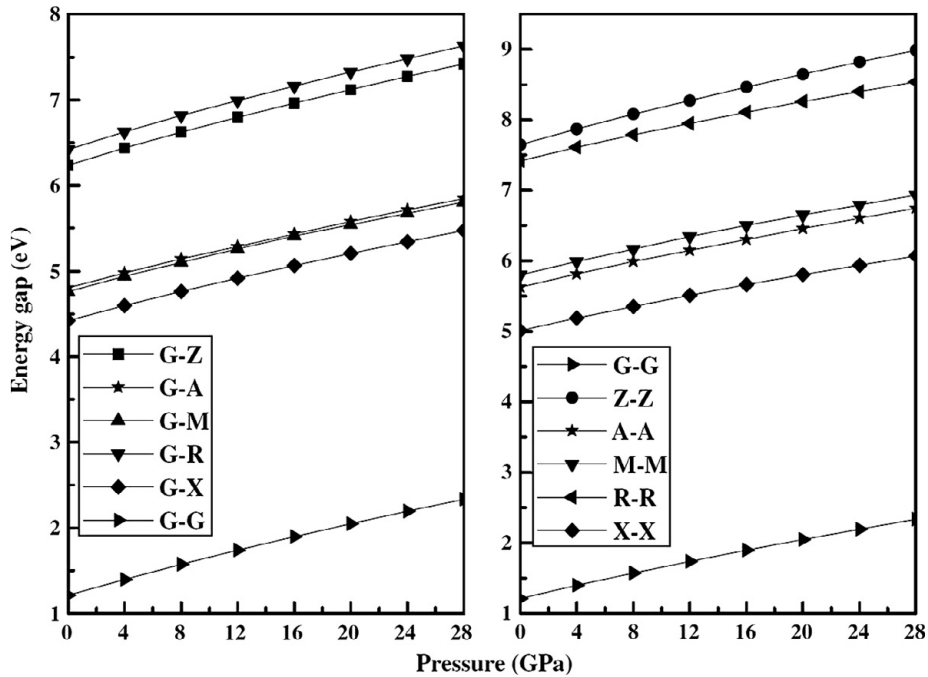


Figure 16 : Dépendance des énergies d'écart de bande E_g (eV) sur la pression pour le SnO_2 type rutile à 0 K. Ref. [249].

5.3. États électroniques du SnO_2 dopé : Lacune d'oxygène et la non-stoichiométrie :

Il est souligné que l'introduction de l'Oxygène interstitiel dans le SnO peut conduire à la formation du SnO_2 . Alternativement, l'introduction des lacunes de O dans le SnO_2 peut entraîner à la formation SnO [245]. Lorsque le SnO_2 est dopé avec un dopant ayant un rayon ionique similaire à celui du Sn^{IV} (0.071 nm), tel que Li (0.090 nm), Al (0.069 nm), Ga (0.076 nm), In (0.094 nm) et N (0.10 nm), Sn est remplacé par un ion dopant pour créer un site vacant dans et au-dessus du VBM. Cependant, il convient de noter que lorsque le dopant est introduit dans la structure cristalline, il se trouve de préférence sur un site interstitiel, et agit comme un défaut donneur, donnant un électron au système. Pour SnO_2 dopé Al, la concentration de $\sim 8\%$ a été jugée optimale [264]. Le SnO_2 dopé Ga a montré une faible résistivité prometteuse pour un niveau de dopage de $\sim 20\%$ [265]. L'approximation GG (GGA) à la DFT avec les corrections pour les interactions fonctionnelles Coulombiennes sur site avec la méthode Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE + U) comme dans la méthode SIC, a impliqué treize dopants qui peuvent agir en tant qu'accepteurs superficiels dans le SnO_2 [62, 244]. Van de Walle et al. [266] ont montré que PBE + U et HSE06 donnent des descriptions similaires des défauts dans le SnO_2 , mais

qu'ils ne permettent pas de prévoir les énergies de gaps expérimentaux. Cependant, une approche HSE modifiée où la quantité de l'échange Hartee–Fock a été augmentée de la valeur standard HSE06 à une valeur empirique de 32 % afin de produire l'écart de bande (énergie du gap) correct [267, 268]. Il a été signalé que le niveau d'accepteur causé par l'azote présent sur le site d'oxygène (N_O) se trouvait ultra profond dans la bande interdite, le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) agissant principalement comme dopant donneur sur le site de Sn [269].

Il est démontré que lors du dopage donneur, des charges négatives sont introduites par le remplacement de Sn par le dopant dans le réseau SnO₂, qui est compensé par la génération de sites V_O⁺ [270]. Par la suite, les trous à la densité accrue des états V_O⁺ pourraient être transférés aux états V_O⁺⁺. Par conséquent, la densité des états V_O⁺⁺ serait élevée dans le SnO₂ dopé, ce qui suggère que la recombinaison des électrons dans la bande de conduction et les trous dans les états V_O⁺⁺ peuvent être considérée comme une signature dans les spectres de photoluminescence [271]. Il a été constaté que les atomes de groupe V, qui ont un électron de valence de moins que O et un électron de valence de plus que Sn, sont censés montrer le comportement amphotère (les deux à la fois : <https://fr.wiktionary.org/wiki/amphot%C3%A8re>) dans le SnO₂. L'atome Sb peut agir comme accepteur lors du remplacement sur le site O, mais peut agir comme donneur lorsqu'il est incorporé sur le site Sn. En fait, Sb a été employé avec succès pour atteindre des niveaux élevés de dopage n-type dans le SnO₂ [269, 272, 273]. Lu et al. [274] ont effectué une simulation de première principe basée sur la DFT pour étudier le Sn_{1-x}Sb_xO₂ ternaire. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité à l'aide des méthodes GGA avec la PBE [275]. Dans les calculs, des conditions limites périodiques sont utilisées, et les fonctions d'ondes électroniques sont étendues à la base de l'onde plane. Les configurations electrons de valence atomique de référence pour construire le pseudopotentiel sont les suivantes: Sn (5s²5p²), O (2s²2p⁴), Sb (5s²5p³).

Il a été démontré que la fonction hybride HSE produit des constantes de réseau, des énergies de gap et des enthalpies de formation en accord amélioré avec les valeurs expérimentales, par rapport à d'autres fonctions telles que la PBE et la PBE0 [60,275]. La Fig. 17 montre que les orbitales s dans la densité partielle des états (PDOS) au site de Sb et de Sn, qui seraient significativement plus grandes que celles des orbitales p de Sb et de Sn. La partie supérieure de la bande de valence au-dessus de -7.5 eV est principalement due aux orbitales p des atomes de Sb, Sn et O [274]. Le PDOS a révélé que la conductivité électronique du SnO₂ dopé Sb serait plus élevée que celle du SnO₂ intrinsèque [276,277].

On remarque que la nature profonde ou peu profonde des dopants n'est pas affectée, si une fraction du potentiel d'échange Hartree–Fock (HF) est mélangée avec le potentiel d'échange de la GGA de PBE. Si Sn 4d est traité comme un électron central, l'énergie de formation d'une impureté X occupant le site O dans SnO₂ est donnée par :

$$E^f[X_O^q] = E_t[X_O^q] - E_t[SnO_2] + \mu_O - \mu_X + q\epsilon_F \quad (31)$$

où $E_t[X_O^q]$ est l'énergie totale de la supercellule contenant l'impureté X (X = N, P, As ou Sb) dans l'état de charge q, et $E_t[SnO_2]$ est l'énergie totale d'un cristal parfait dans la même supercellule.

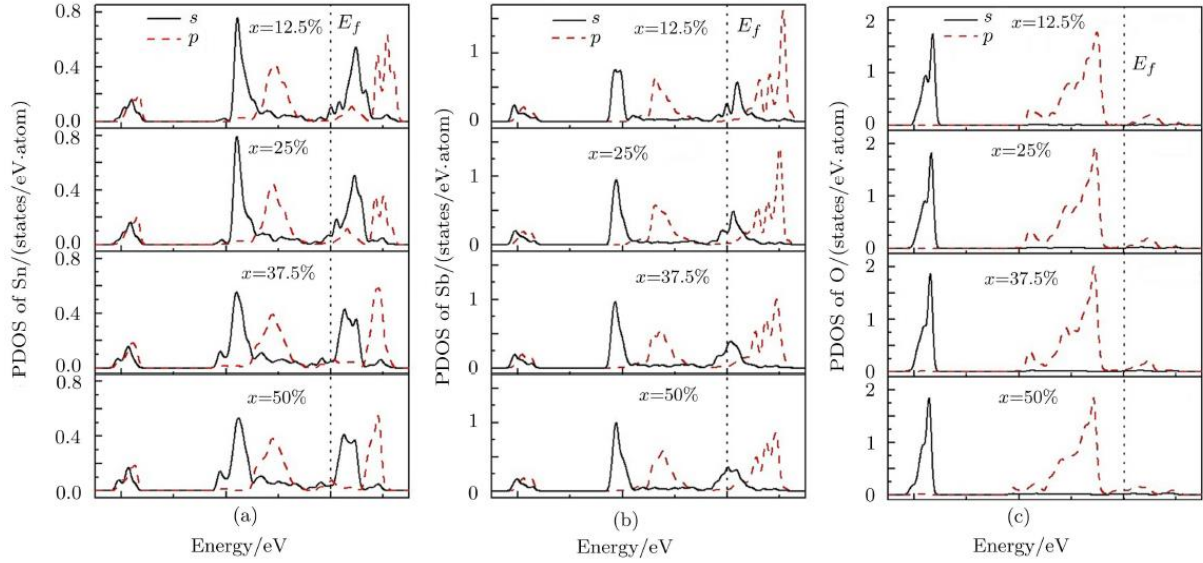


Figure 17 : Les PDOS représentatifs des atomes de Sn, Sb et O dans le $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$. (a) Les PDOS de Sn. (b) Les PDOS de Sb. (c) Les PDOS de O. Réf. [274].

Pour les impuretés chargées, les électrons sont échangés avec le réservoir d'électrons dans le solide, dont l'énergie correspond au niveau Fermi ϵ_F qui est conventionnellement référencé au VBM. Une expression semblable à Eq. (31) peut être écrite pour remplacer X sur le site Sn. Dans ce cas, les limites des potentiels chimiques sont données par l'enthalpie de formation des phases X_nO_m :

$$n\tilde{\mu}_X + m\tilde{\mu}_O < \Delta H_f(\text{X}_n\text{O}_m) \quad (32)$$

lorsque les phases limites appropriées sont Sb_2O_5 , P_2O_5 et As_2O_5 . Dans ce cas, les conditions riches en O sont jugées moins favorables pour l'incorporation de X sur le site de Sn à condition que $m > 2n$.

Les limites intrinsèques de dopage de type n du SnO_2 sont prédites sur la base des énergies de formation calculées par la DFT en utilisant la méthodologie hybride-fonctionnelle par Ágoston et al. [278,279]. Frank et Köstlin [280] ont proposé que la limite de dopage dans le SnO_2 dopé In dopé soit exclusivement déterminée par la présence d'oxygène interstitiel, qui se lie en même temps au Sn. Toutefois, aucune influence significative expérimentale de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité n'a été observée pour les échantillons de SnO_2 dopé Sb, ce qui suggère que la présence d'accepteurs intrinsèques est d'importance mineure dans ce matériau [281].

Cependant, des changements significatifs sont observés pour le SnO_2 dopé N. Les calculs de la DFT ont montré que le remplacement d'un atome d'O par un atome d'N dans la supercellule correspond à une concentration de 2.08 % d'N. Le remplacement favorise un état polarisé en spin et son énergie totale est inférieure de 439 meV à celle des états non polarisés en spin, ce qui indique que l'état fondamental du SnO_2 dopé en N est stable [282]. Pour évaluer la stabilité de la structure dopée au N, Xiao et al. [283] ont étudié l'énergie de formation E (*forme*) de $\text{SnO}_{1.96875}\text{N}_{0.03125}$ comme :

$$E(\text{forme}) = E(\text{Sn}_{16}\text{O}_{31}\text{N}_1) - E(\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}) - E(\text{N}) + E(\text{O}) \quad (33)$$

où $E(\text{Sn}_{16}\text{O}_{31}\text{N}_1)$ et $E(\text{Sn}_{16}\text{O}_{32})$ sont les énergies totales de la super cellule de SnO_2 dopé N et pure, respectivement. $E(\text{N})$ et $E(\text{O})$ sont les énergies d'un atome N et O isolé, respectivement. Le résultat indique que la structure N–Sn–O est formée dans le SnO_2 incorporé d'atome de N [283]. Les calculs DFT basés sur le pseudopotentiel de l'onde augmentée projecteur (PAW : projector augmented wave), avec le paramétrage PBE [275] de la GGA a été adopté pour le potentiel d'échange-corrélation, ont montré que la densité de spin du SnO_2 dopé N est localisée principalement sur l'atome N.

Elle est distribuée sur ses huit atomes d'O les plus proches et les trois atomes de Sn les plus proches. Une étude de Pan et al. [284] a indiqué que le N atomique incorporé aux sites O agit comme accepteurs, ce qui serait responsable de la conduction de type p des films de SnO_2 dopés N. On observe que les échantillons à faible teneur en N atomique, la concentration de trou générée de l'accepteur N atomique est trop faible pour « neutraliser » les électrons de fond provenant des défauts intrinsèques dans les films de SnO_2 dopé N, et l'échantillon est par défaut de type n. Avec l'augmentation de la teneur en N atomique, de plus en plus de trous sont générés, pour faire les échantillons de type p. Avec une nouvelle augmentation de la teneur en N atomique, les échantillons reviennent à la conductivité de type n [285]. Auparavant, Scanlon et al. [247] ont démontré que tous les défauts de type p considérés dans le SnO_2 produisent des polarons de trous localisés centrés sur des sites d'anions. Cependant, les calculs basés sur les énergies d'ionisation thermodynamique de ces défauts dans la fonction de densité hybride ecrantée, HSE06, pour étudier l'interaction des accepteurs de groupe (par exemple, In, Al, Ga, Li, N) avec des impuretés d'hydrogène dans ce système indique qu'un SnO_2 de type p efficace n'est pas réalisable. Cependant, les auteurs ont postulé que la nature peu profonde ou localisée des dopants n'est pas réellement affectée par le pourcentage d'échange utilisé. Il a été constaté que les concentrations d'accepteurs causées par le N_O étaient très profondes dans l'écart de bande, et que P, As et Sb agissaient principalement comme des dopants donneurs sur le site du Sn [269]. Les calculs de DFT par Scanlon et al. [247] examiner les conditions de *pauvre en Sn/riche en O*, qui, par exemple, concordaient avec les résultats obtenus par Varley et al. [269] pour le SnO_2 dopé N. Il est révélé que Al, Ga et In agissent en tant qu'accepteurs profonds dans SnO_2 [268]. Il est également constaté que ces accepteurs peuvent piéger un trou supplémentaire dans le SnO_2 , signifiant qu'ils agissent comme des défauts amphoteric [269, 272, 273].

Il a été constaté que les énergies de formation des défauts de substitution sont poussées à des énergies plus élevées, et l'énergie de formation des interstitiels sont abaissées, ce qui signifie que le niveau de Fermi est piégé plus près du CBM, que VBM. Par exemple, l'incorporation de Li sur le site du réseau de Sn provoque la formation de trous, qui sont tous localisés sur des atomes d'O coordonnés au dopant. Il a été constaté que dans des conditions de *Sn-pauvres/O-riches*, les Li_i compenseront le Li_Sn et piégeront le niveau de Fermi dans la bande interdite. Dans des conditions *riches en Sn/O-pauvres*, il a été démontré que Li_i est un donneur de faible énergie et qu'il sera très soluble dans des conditions de dopage d'équilibre.

Ces résultats indiquent clairement que le dopage Li ne peut pas conduire au SnO₂ type p. Un résumé des énergies de formation calculées (données par Eq. (31)) pour la substitution N, P, As et Sb sur le site O et son complexe neutre à l'hydrogène interstitiel est présenté à la Fig. 18. On rapporte que la formation des lacunes dans le Sn est favorisée dans des conditions riches en O, et qu'elle diminue à mesure que la concentration des lacunes de Sn augmente. Il est également significatif que le SnO₂ dopé Zn, Cr, Co dans des conditions riches en O possède des $E_t[X_O^q]$ [246,286–290] beaucoup plus grands (voir Fig. 19).

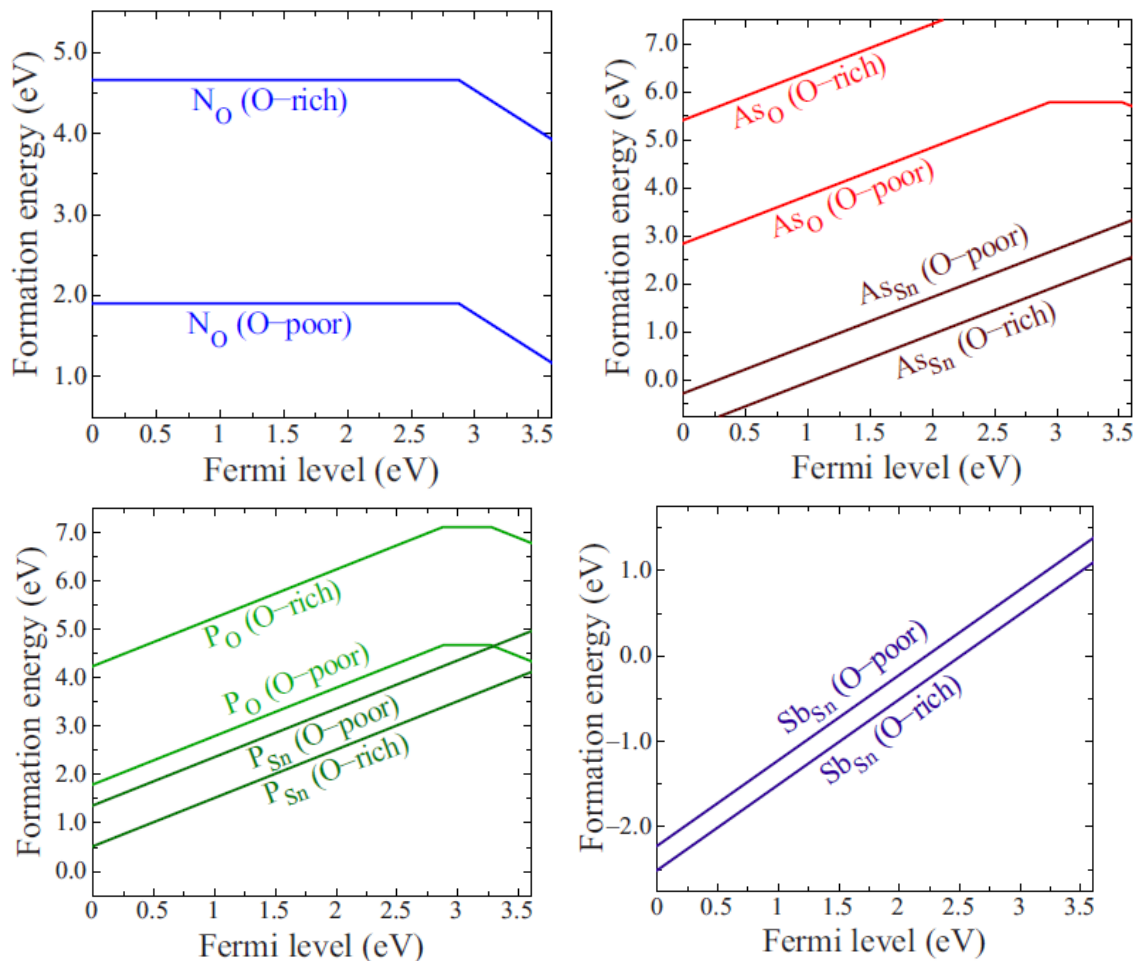


Figure 18 : Calcul des énergies de formation pour les énergies de substitution N, P, As et Sb sur le site O et son complexe neutre avec de l'hydrogène interstitiel. Les limites pour l'impureté et les énergies de formation complexes correspondent aux limites O-pauvres et O-riches extrêmes. Réf. [269].

Selon les calculs d'Ágoston et al. [278, 279], l'origine des concentrations d'électrons libres significativement plus faibles dans le SnO₂ n'est pas due à des défauts intrinsèques de l'accepteur [291, 292]. Les résultats suggèrent donc que les limitations du dopage n-type dans SnO₂ se posent principalement en raison de propriétés spécifiques au dopant plutôt que de propriétés intrinsèquement liées au SnO₂. Pour le SnO₂ dopé F (FTO), la limite de dopage est causée par des défauts interstitiels F.

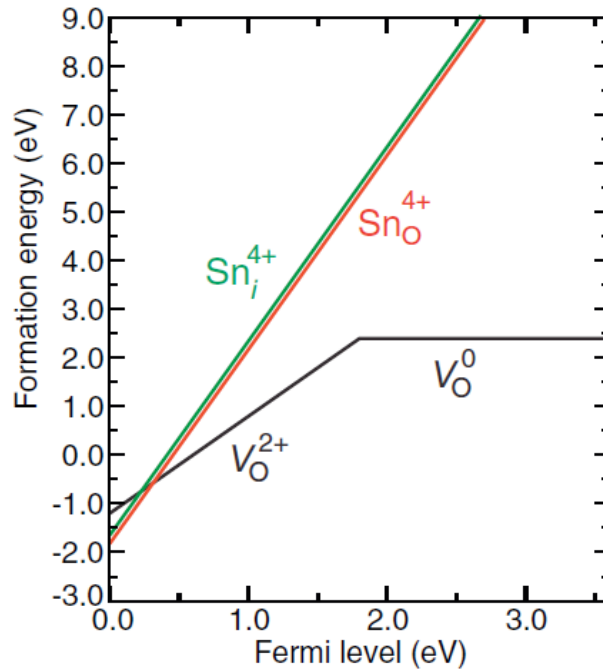


Figure 19 : Énergie de formation en fonction du niveau Fermi pour les défauts natifs de type donneur dans SnO_2 obtenus par approche LDA/LDA + U. Pour les positions de niveau Fermi près de la bande de conduction V_O est stable dans l'état de charge neutre tandis que Sn_i et Sn_O sont stables dans l'état $4+$. Réf. [266].

De nombreuses études expérimentales sur le SnO_2 dopé F ont attribué l'augmentation de la conductivité à l'augmentation correspondante de la concentration de F dans l'oxyde. Xu et al. [200] ont effectué le calcul de premier principe des propriétés électroniques du FTO avec 4.16 at.% de F, qui a été étendu par Velikokhatnyi et al. [293], où une approche systématique a été utilisée pour étudier la structure électronique du FTO sur une plage de concentration de F variant de 0 à 66.6%. Comme expliqué, la seule distinction entre le SnO_2 pur non dopé et dopé F est un décalage dans le niveau de Fermi vers la bande de conduction, résultant en l'apparition des électrons en mouvement libre. Cela se produit principalement parce que chaque ion F^- introduit dans le réseau de SnO_2 pour remplacer l'ion O^{2-} ne lie qu'un électron de l'atome Sn, tout en libérant un autre libre de se déplacer, transférant sa charge à travers le cristal. Comme de plus en plus de F est introduit dans le cadre de SnO_2 , plus d'états électroniques dans la bande de conduction devient occupé et donc, la structure de bande entière se déplace vers le bas par rapport au niveau de Fermi [293]. L'observation a révélé qu'à faible concentration (jusqu'à ~16.7%), il y a une augmentation de la quantité effective d'électrons de valence correspondant à celle des matériaux dopés réels. Cependant, avec l'augmentation de la concentration de dopage (~33.3 at.%), le système pourrait être traité comme un mélange de SnO_2 et de SnF_2 purs avec une bande de valence complètement remplie et une bande de conduction vide. À 66.7 % de la concentration de F dans le FTO atteint sa saturation à $\text{Sn}_2\text{O}_0\text{F}_4$, ou simplement SnF_2 . L'analyse a montré que le caractère ionique de la liaison Sn-F est plus prononcé que celui de la liaison Sn-O. La majorité des travaux expérimentaux montrent une augmentation de la conductivité jusqu'à un certain niveau de dopage F avec une diminution supplémentaire de la conductivité avec l'augmentation continue de la concentration de F. On a estimé que la

conductivité maximale du FTO se situe entre 3 et 20 % en poids de SnO₂ dopé F [294–298]. Pour le SnO₂ dopé As, la concentration de dopage optimale a été fixée à 0.15 % en poids (wt%). La résistivité électrique diminue avec la concentration de dopage jusqu'à atteindre un minimum à une concentration de dopage à l'arsenic de 0.15 % en poids, puis la résistivité augmente à mesure que la concentration augmente. La concentration de SnO₂ dopé (0.15 % en poids) dans le transporteur a un maximum de $9.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ [79,299]. Le dopage avec As crée des défauts de la maille élémentaire, i.e. crée des niveaux de pièges dans la bande interdite. Ces défauts sont responsables de la diminution de la résistivité et de l'accroissement de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge. Au-dessus de 0.15 % en poids, la concentration du piège domine la concentration des électrons donnés, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité et une diminution de la concentration du porteur de charge. Comme mentionné précédemment [270], lors du dopage, des charges négatives ont été introduites par le remplacement de l'atome de Sn dans le réseau, qui a été compensé par la génération de sites V_O^+ . Par la suite, les trous à la densité accrue des états V_O^+ pourraient être transférés aux états V_O^{++} .

Dans SnO₂ l'ordre énergétique des défauts est sans ambiguïté avec les lacunes plus stable que l'oxygène interstitiel. Cela peut s'expliquer par le compactage serré de la structure rutile, qui rend l'incorporation d'un grand anion interstitiel énergétiquement coûteux [300, 301]. Le comactage serré se reflète également dans une forte relaxation structurale des atomes voisins autour de l'oxygène interstitiel dans le SnO₂. La transition charge-état (0/-2) se trouve à des positions hautes du niveau Fermi pour le SnO₂. Le volume de formation de l'oxygène interstitiel, c.-à-d. la contrainte élastique peut être diminué en libérant deux électrons et en formant une configuration d'haltère (oxygen dumbbell) d'oxygène neutre sur un réseau d'oxygène régulier. Cette configuration covalente est donc plus stable que l'état de charge négatif pour les positions de niveau Fermi dans le gap. Lorsque le SnO₂ est dopé avec le : Fe, Co, Mn, Nb, Zn, Cr et Cu, etc., à l'état négatif, l'atome excédentaire est nécessairement situé dans la région interstitielle en raison de la déstabilisation de la liaison covalente lors de l'addition d'électrons [302, 303].

Les travaux de recherche suggèrent que la concentration de charge maximale de SnO₂ dopé Cu se produit à 2 wt% de dopage et le photocourant maximum se produit à 3 wt%. La concentration maximale de SnO₂ dopé Mn se produit à 2 wt%, ce qui diminue avec l'augmentation de la concentration de dopant [302]. Il y a un effet spécifique de la paire de défauts Sn_i, V_O et Sn_i + V_O sur la structure électronique du SnO₂ non dopé. La correction de la bande interdite auto-consistant en ajoutant un U Colombien dans la GGA utilisant la DFT sur les orbitales O-2s résultats n occupation complète de l'état de l'écart de spin-up V_O^+ [304]. Plus tôt, il a été montré par les calculs du premier principe que V_{Sn} peut difficilement se former dans le SnO₂ en raison de son énergie de formation élevée, tandis que les Sn_i et V_O ont étonnamment faibles énergies de formation et une forte attraction mutuelle [68]. L'énergie de formation de défaut est donnée par [245] :

$$E_f = E_T^{def} - E_T^{per} - \sum_i \Delta n_i \mu_i + qE_F \quad (34)$$

où E_T^{def} et E_T^{per} , respectivement, indiquent l'énergie totale de la supercellule contenant un défaut d'état de charge q et celle de la supercellule cristalline parfaite. Δn_i est la différence dans le nombre d'atomes constitutifs de type i entre ces supercellules. μ_i et E_F sont les potentiels chimiques atomiques et le niveau Fermi, respectivement [305-307]. Les énergies de formation calculées obtenues à partir d'une combinaison de calculs LDA et LDA + U sont décrites par Janotti et al. [266]. V_O est un donneur profond, et le Sn_i est instable avec une énergie de formation très élevée si le niveau Fermi est positionné près de la CBM. Le SnO a encore plus d'énergie de formation et est une source improbable de conductivité dans le SnO_2 .

Le SnO_2 est un conducteur d'électron de type n prononcé en raison de ses lacunes d'oxygène, et la diffusion chimique de l'oxygène dans le cristal $SnO_{2-\delta}$ est une étape cruciale dans le changement global de la stœchiométrie du matériau [308]. Il implique le transport simultané d'oxygène V_O^{++} et d'électron. Avec la réaction d'échange de surface décrivant le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse dans le solide, elle constitue le processus d'incorporation de l'oxygène conduisant au changement global de la stœchiométrie. Dans tous les cas, les densités d'états des électrons sont calculées pour les états stœchiométriques et les états réduits. La formation de lacunes implique la création d'états autorisés près du haut de la bande de valence. À la lumière de l'analyse des lacunes, quatre recombinaisons de la bande de conduction et des niveaux de faible profondeur dans le massif aux niveaux de lacunes de surface se produiraient quatre valeurs énergétiques moyennes compatibles avec les bandes trouvées expérimentalement dans la précision de calcul comme 1.98, 2.20, 2.48 et 2.70 eV [309]. Les lacunes de l'oxygène sont des défauts courants du SnO_2 en massif et produisent un état donneur à environ 0.1 eV en dessous du CBM [225, 310, 311]. Mazzone et al. [221] ont discuté de la structure électronique du SnO_2 contenant des défauts du réseau cristallin. On considère que le réseau ne contient qu'une seule lacune isolée, ce qui pourrait réduire la stabilité de l'ensemble de la structure. Le spectre d'énergie d'un électron dans le terme E_b (voir Eq. (29)) est obtenu à partir d'une équation séculaire, qui indique que, en raison de la dépendance de la taille du spectre propre, une énergie de formation, spécifique d'une lacune d'oxygène ou de Sn, ni identifiés ni observés expérimentalement. Un autre point signalé par l'auteur est que le déplacement de la lacune de l'intérieur du grain à sa surface ne provoque aucun changement systématique de E_b (Eq. (29)) [312]. Les résultats obtenus par Ágoston et al. [278] ont examiné l'importance des sites vacants de l'oxygène comme défauts intrinsèques des donneurs. L'énergie de formation pour la vacance d'oxygène à l'état de charge q s'écrit comme [313] :

$$\Delta G_D^q = G_{def}^q - G_{host} - \mu_O + q(E_{VBM} + E_F) \quad (35)$$

où les énergies Gibbs de la supercellule avec (G_{def}^q) et sans (G_{host}) le défaut sont pris aux limites de température zéro et de pression zéro. E_{VBM} et E_F sont respectivement les positions du VBM et du potentiel chimique électronique.

Les énergies de formation des lacunes d'oxygène dans le SnO_2 sont calculées, et le résultat dans Fig. 20 révèle l'existence de défauts V_O^{++} et V_O^0 doublement positifs. Les résultats ont également révélé que les faibles énergies de formation prédites par les calculs fonctionnels-hybrides sont si faibles que pour les conditions de croissance riches en oxygène, les énergies de formation de vacance d'oxygène deviennent également négatives pour potentiel chimique

électronique à proximité de VBM. Une étude comparative des structures des bandes de SnO₂ (voir Fig. 13) et de Sn₁₆O₃₁ est présentée à la Fig. 21. On peut observer que pour le SnO₂ le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence sont situés au point G dans la zone Brillouin. Les pseudo-états les plus bas (de -20 à -16 eV) provenaient des orbitales O 2s [314].

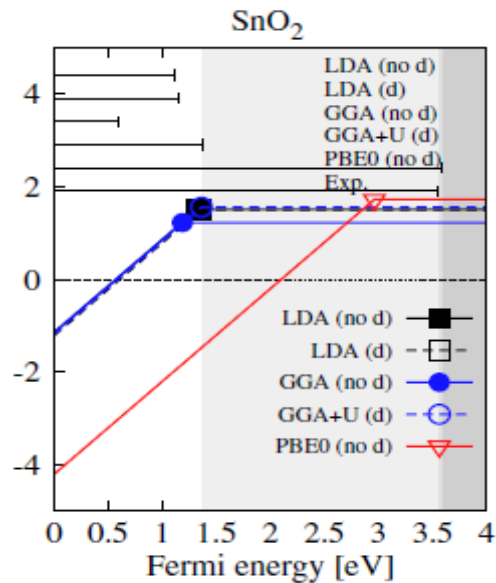


Figure 20 : Énergies de formation des lacunes d'oxygène dans le SnO₂ aux conditions de réduction. Les lignes avec des pentes positives et nulles se réfèrent à V_O^{++} et V_O^0 , respectivement. V_O^0 est le défaut neutre. V_O^+ est instable pour tous les matériaux. Les barres horizontales du haut montrent les énergies de gaps calculés et expérimentaux. Réf. [278].

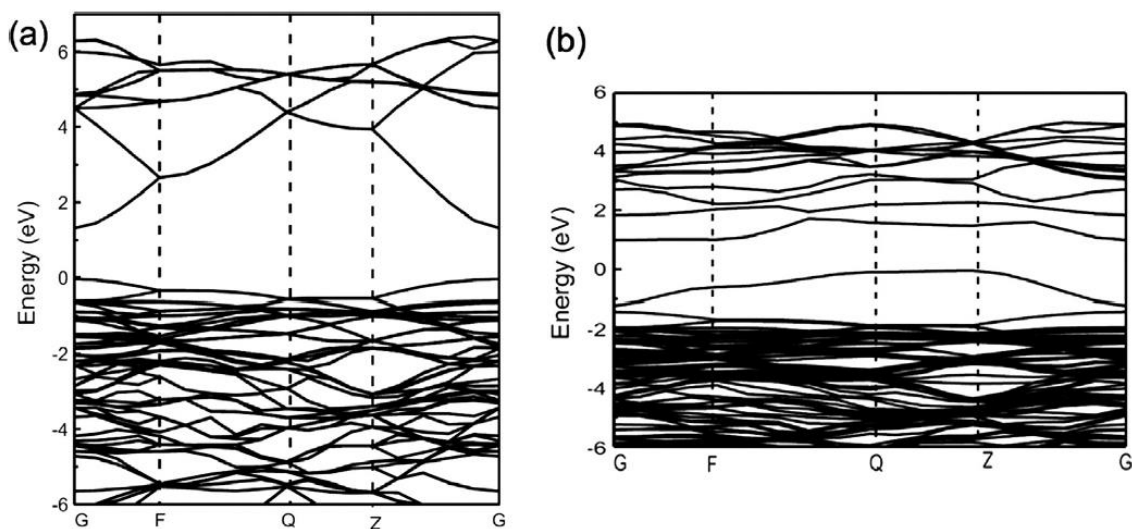


Figure 21 : Structure électronique de la bande (a) SnO₂ et (b) Sn₁₆O₃₁. Réf. [314].

Comparé à celui de SnO₂, une caractéristique significative de la structure de bande de Sn₁₆O₃₁ est que le niveau de Fermi se déplace vers le haut vers la bande de conduction, montrant un caractère typique de type n. La bande de valence la plus basse se compose principalement d'états O 2s, et la bande de valence supérieure se compose d'états O 2p, hybridés avec des états Sn 5p. La bande de conduction est également formée par les états Sn 5p et O 2p [287,314]. La

densité électronique totale des états (EDOS) pour les lacunes d'oxygène et les états chargés des amas de Sn en plus sont indiqués à la Fig. 22 avec la bande de valence maximale à 0 eV [243]. Le bas de la bande de conduction de Sn 5s est occupé par $2e^-$ pour Sn_{Sn}'' et $V_{\text{O}}^{++} + \text{Sn}_{\text{Sn}}''$. L'EDOS pour Sn_{Sn}'' est semblable à celui du SnO_2 en massif, sauf pour l'occupation des États à la CBM. Sn_{Sn}'' apparaît lorsqu'il y a une réduction de deux électrons d'un atome de Sn (IV) en Sn (II) par la réaction de défaut $\text{Sn}_{\text{Sn}}^x + 2e^- \rightarrow \text{Sn}_{\text{Sn}}''$. L'EDOS pour V_{O}^{++} montre un état vide séparé du CBM par 0.3 eV, qui est un mélange de caractère Sn 5s des ions Sn voisins de la vacance et de caractère O 2p des ions oxygène proches du défaut (voir Fig. 23).

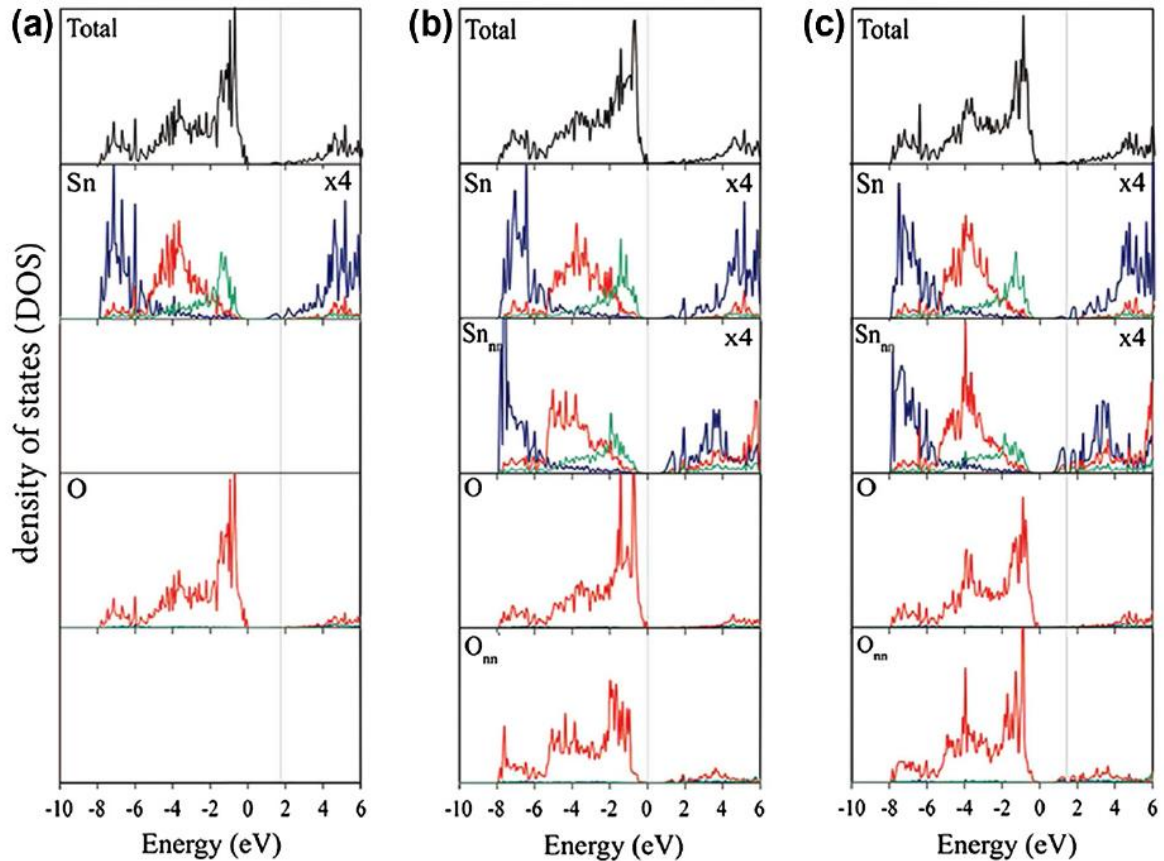


Figure 22 : Densité électronique totale et partielle des états (TDOS et PDOS) pour (a) Sn_{Sn}'' , (b) V_{O}^{++} et $V_{\text{O}}^{++} + \text{Sn}_{\text{Sn}}''$ dans le SnO_2 . Sn_{nm} et O_{nm} sont des atomes de Sn et d'oxygène voisins de la vacance. Réf. [243].

Dans un rapport, Zhang et al. [315] ont décrit, au moyen d'une étude de première principe, que pour le SnO_2 dopé Cu, les postes vacants d'oxygène sont plus enclins à se former sur les sites à proximité des défauts de Cu. Le DOS calculé a montré qu'on introduit plus de trous dans la bande de valence. Au niveau de Fermi, la forte hybridation divise les états minoritaires en deux pics pour le Cu et ses atomes d'oxygène les plus proches. En comparant le système avec les disponibilités en oxygène, les lacunes de Sn introduisent peu d'états locaux à la bande interdite et le système dopé conserve les caractéristiques du gap large.

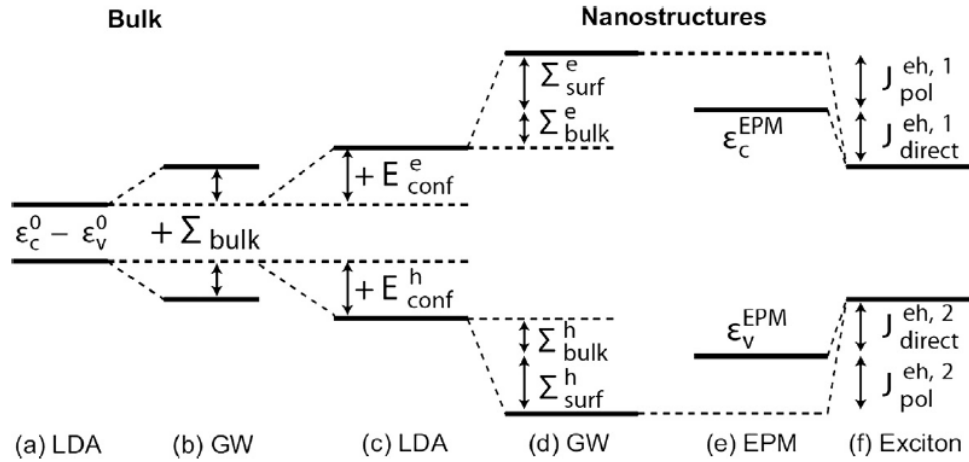


Figure 23 : Description qualitative de la position du CBM et du VBM dans différentes approches théoriques. Réf. [327].

Il est également constaté que les vides d'oxygène sont plus faciles à former sur l'enveloppe voisine la plus proche du défaut de Cu en raison de leur énergie de formation relativement plus faible. Dans un état riche en oxygène, l'énergie de formation de $\text{Cu}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{Sn}}$ est beaucoup plus faible que celle de $\text{Cu}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{O}}$ [315, 316]. Zhang et al. [317] ont observé que le dopage Zn introduirait des vides d'oxygène et de Sn, ainsi que des défauts de lacunes Sn se forment facilement à la distance la plus proche de l'atome dopant Zn. Toutefois, l'influence des positions sur l'énergie de formation des postes vacants de Sn est faible par rapport à celle des postes vacants en oxygène. L'énergie de formation pour la lacune de l'oxygène ou le Sn devient plus petite que celle ($8.790 + E_{\text{O}}$ eV pour V_{O} ou $15.931 + E_{\text{Sn}}$ pour V_{Sn}) sans dopage d'atome de Zn. Cela indique que le dopage de l'atome de Zn dans le système SnO_2 est bénéfique pour la formation de lacunes d'oxygène et de Sn [317]. Des études ont montré que l'énergie de formation des postes vacants de Zn change légèrement avec le niveau de dopage du zinc, et qu'il devient plus facile de former un lacunes de O (Sn) avec l'augmentation du niveau de dopage de Zn [246]. Les premiers calculs de Wei et al. [289] ont montré que pour le SnO_2 dopé Cr, sur toute la gamme du potentiel chimique de l'oxygène (μ_{O}), le V_{O} se forme plus facilement que le V_{Sn} . Par conséquent, bien qu'il puisse y avoir une variété de pressions d'oxygène dans le processus de croissance, la possibilité de formation de V_{Sn} devrait être faible.

5.4. États électroniques des nanostructures de SnO_2 :

Dans la présente revue, l'objectif fondamental est d'étudier et d'intégrer les études de l'écart (le gap) de bande photonique, la densité des états, l'exciton de SnO_2 , et d'étendre les concepts aux formes nanostructurales de SnO_2 [318]. Pour cela, les fonctions d'onde mono-particule (à une particule) $\psi(\mathbf{r})$ du réseau massif périodique tridimensionnel, du film périodique bidimensionnel (ou, puits quantique), fils périodiques unidimensionnels, ou points périodiques à zéro dimension sont étendus par un groupe de trois orbitales dimensionnelles-périodiques de Bloch prises au centre de la zone de Brillouin du solide massif sous-jacent. La

précision physique de cette représentation est naturellement la plus élevée pour les systèmes les plus proches de la référence d'où proviennent les fonctions de base (point C du solide massif tridimensionnel). Il diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la zone de Brillouin et que la dimensionnalité est réduite en séquence par rapport aux trois dimensions \rightarrow bidimensionnelle \rightarrow unidimensionnelle \rightarrow unidimensionnelle. Le modèle standard est utilisé avec succès pour décrire les caractéristiques spectroscopiques et le transport de nanostructures de grande dimension telles que les structures de puits quantiques bidimensionnelles et les dispositifs laser [319]. Son succès dans la description des nanostructures de dimensions inférieures telles que les points quantiques de dimension zéro nécessite une augmentation du nombre de fonctions de base ainsi qu'une augmentation ardue du nombre de paramètres ajustables. Zunger et al. [318] ont fait remarquer que pour les nanostructures colloïdales telles que le point quantique, la sphère, les cubes ou les disques, etc., les positions atomiques et les distances interatomiques à l'intérieur des points quantiques sont très proches des valeurs du solide massif étendu. Dans cette méthode, les points colloïdaux peuvent être traités simplement en positionnant les atomes aux endroits désirés en construisant la géométrie atomique, c'est-à-dire en spécifiant \mathbf{R} comme dans l'Eq. (23) [320,321]. Afin d'améliorer la description des niveaux d'énergie des nanostructures, le couplage interbande à l'intérieur d'un ensemble significatif de bandes du solide massif (bulk) est pris en considération. Les écarts de bande (les gaps) dépendent fortement non seulement de la taille, mais aussi de la forme. Si l'on considère un point quantique avec un nombre fixe d'atomes et des distances interatomiques fixes, mais les arrange dans des formes différentes, les calculs de pseudopotentiel montrent que l'écart de bande le plus grand peut être atteint en utilisant une boîte allongée [321,318]. La forme et la taille d'un point quantique déterminent le nombre d'états propres et leur dégénérescence.

Il existe 11 systèmes de coordonnées avec des lignes de coordonnées orthogonales [322,323]. Selon la symétrie du domaine, et aussi sur les conditions de limite, l'équation de Schrödinger peut, ou ne peut pas être simplifiée et résolue exactement dans le système coordonné, compatible avec la symétrie du point quantique. La solution a montré qu'il y a une augmentation rapide des énergies avec une excentricité croissante. Afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un super-réseau nanostructural, comme les nanofils, la méthode de la différence finie en coordonnées polaires cylindriques est appliquée. Le super-réseau de nanofils est modélisé en utilisant une barrière de potentiel infini à l'extérieur, où la fonction d'onde est zéro à l'extérieur de la structure et les conditions limites de Dirichlet sont utilisées à la surface (méthode \mathbf{kp} multibande) [324,325]. Le calcul de l'état fondamental nécessite l'entrée de la géométrie et la relaxation des positions atomiques pour minimiser les contraintes. La génération du pseudopotentiel empirique est la condition préalable pour la construction du potentiel cristallin total qui est par la suite utilisé dans l'équation de Schrödinger. La structure de bande de la plupart des semi-conducteurs peut être ajustée à haute précision en utilisant cette procédure donnant l'idée qu'un potentiel local $V_p(\mathbf{r})$ peut être utilisé comme un champ moyen pour décrire les nombreuses interactions complexes du corps électronique dans le cristal. La sortie pertinente des calculs de DFT est le potentiel local efficace d'écrantage, généralement donné en espace réel $V(\mathbf{r})$. Cependant, avant que le potentiel puisse être utilisé pour prédire quantitativement les propriétés des nanostructures, deux modifications sont nécessaires. La première est de réduire la limite d'énergie utilisée dans le calcul DFT à une valeur où la qualité

des fonctions de potentiel/onde n'est pas significativement détériorée mais, qui permet de gérer numériquement plusieurs milliers d'atomes. La deuxième modification est d'ajuster (refiter) le potentiel légèrement pour corriger pour les erreurs connus de la LDA (telles que GW, ou l'approche HSE03/HSE06), en ce qui concerne l'écart de bande du solide massif et les masses effectives, de la même façon que ce qui est discuté précédemment [57, 144, 209, 259]. Selon la grandeur du problème, les ensembles de base pour ψ_i sont donnés par le large ensemble de base de plan. L'avantage de la base d'onde plane est qu'elle peut être augmentée systématiquement et la matrice hamiltonienne peut être évaluée facilement. Un autre ensemble de base est utilisé pour les grandes nanostructures, comme les points quantiques auto-assemblés, et est construit à partir d'une combinaison linéaire d'états Bloch dans le massif comme décrit dans Eq. (23). Il est supposé que les solutions de l'équation de Schrödinger avec le pseudopotentiel empirique efficace sont entièrement corrélées aux fonctions propres des quasi-particules et les valeurs propres des quasi-particules. Comme on l'a vu brièvement, l'écart de bande (gap) sous-estimé dans la LDA est principalement attribuable à la description manquante ou incorrecte de l'auto-énergie (self-energy) $\Sigma_{bulk}^{e,h}$ du massif (bulk). En approximation GW, au niveau quasi-particule, la contribution de l'auto-énergie est prise en compte. Cependant, dans les nanostructures, le confinement quantique provoque l'ouverture du gap par un facteur, $E_{conf}^{e,h}$, qui dépend de la taille des nanostructures, de la structure de bande (masse efficace) des matériaux, du potentiel de déformation et des contraintes [326–330].

Niquet et al. [331] ont calculé l'énergie de l'écart de bande (gap) du nanofil semi-conducteur en fonction de leur rayon (1–20 nm) par TBA en même temps que la correction de l'énergie propre, qui résulte de l'inadéquation diélectrique entre les nanofils et l'environnement. Les corrections d'auto-énergie ouvrent considérablement l'écart de bande. La différence dans l'approche de calcul des écarts de bande du SnO₂ massif et nanofil ou point quantique est que pour ce dernier les écarts de bande ne dépendent pas seulement de la taille, de la géométrie et de la relaxation, mais aussi sur les liaisons pendantes des atomes de surface [332]. Garcia et al. [333] ont effectué un travail *ab initio* sur les propriétés des nanofils rutilés SnO₂ en utilisant le progiciel de simulation *ab initio* de Vienne (VASP) [334]. Le potentiel électronique d'échange-corrélation a été décrit dans la DFT et la GGA polarisés par le spin. Les fonctions d'ondes électroniques ont été décrites par une méthode PAW. Déterminer les lois de mise à l'échelle pour les propriétés des nanofils a été une tâche difficile, principalement en essayant de comparer les propriétés avec différentes facettes de surface, ou même avec les différentes directions de croissance. C'est parce que les nanofils ont généralement des facettes et n'ont pas un seul diamètre. Cependant, il n'y a pas de discussion sur un modèle unifié qui rassemble les nanofils d'un certain matériau avec tous les types de surfaces, facettes, et directions de croissance. La forme du fil est généralement étroitement liée à la structure cristalline des matériaux hôtes, et ainsi la nature atomiste rend la surface du fil facettée de différentes manières selon l'orientation du fil [335]. Pour les petits fils, le caractère atomistique devient critique pour déterminer les structures électroniques. À cet égard, des potentiels interatomiques ont été utilisés pour montrer que les lois de mise à l'échelle des nanofils pouvaient être bien décrites en termes de périmètres de fil respectifs [334]. L'approche fondée sur les premiers principes ne permet habituellement pas de produire une structure de bande électronique avec précision et, par conséquent, au-delà de l'approche LDA, c.-à-d. que la GW est plus sollicité pour prédire des structures de bande

électronique précises. Néanmoins, l'approche GW enregistre également une erreur de 100 à 200 meV dans l'énergie du gap, même pour les semi-conducteurs binaires [335]. Les calculs ont montré que les états de surface contrôlent les propriétés de la bande interdite pour les excitations des électrons et des trous. Il a également été déclaré que la passivation d'oxygène déplace essentiellement la bande de conduction vers le haut, élargissant ainsi la bande interdite. En outre, il conduit à des modifications des niveaux d'énergie les plus élevés occupés, avec des niveaux importants liés à l'oxygène p dans le haut de la bande de valence. Sur la base de la DFT dans le cadre de l'approche LDA, Deng et al. [332] ont calculé l'écart de bande pour les nanofils de SnO₂ de différentes tailles et les points quantiques. Les auteurs ont constaté que l'augmentation du gap entre les nanofils et le massif évolue comme $E_g \propto d^{-1/4}$ et entre le nanofil et le vrac comme $\Delta E_g^{dot} = 2.24/d^{1.26}$, où d est le diamètre effectif. Comme dans l'ensemble, dont il a été question précédemment, les calculs de l'IDI sous-estiment l'écart de bande. Cependant, l'écart relatif de l'écart de bande calculé par LDA ΔE_g par rapport au résultat PBE0 correspondant n'est que de 5 %.

Pour construire un nanofil idéal, ou un point quantique, et le point important est de traiter la liaison pendante d'une surface. La solution consiste à considérer un atome pseudo-hydrogène, ²H, qui passive les liaisons pendantes de la surface [336–338]. Afin de déterminer l'écart de bande électronique des points quantiques, les atomes de Sn de surface avec plus de deux liaisons pendantes et les atomes d'O de surface avec plus d'une liaison pendante sont enlevés. Par la suite, les atomes pseudo-hydrogène ^{4/3}H et ^{2/3}H sont utilisés pour passiver les liaisons de surface Sn et O, respectivement. Pour les nanofils, toutes les structures de construction sont périodiquement étendues le long de l'axe c et la face cristalline {100} de la structure rutile constitue les surfaces des nanofils. Le même schéma de passivation est utilisé pour terminer les atomes de Sn et d'O de surface [332]. Il a également été constaté à la fois dans la LDA et la PBE0 que les états de VBM et CBM des nanofils de SnO₂ et en points quantiques ont la plupart du temps p - et s -comme la symétrie de fonction d'enveloppe. La loi de mise à l'échelle est affectée par un certain nombre de facteurs tels que les cas où l'on procède (1) avec et sans la correction GW, (2) avec et sans l'énergie de liaison de l'exciton, (3) sans détailler l'état de passivation [339]. Garcia et al. [333] ont expliqué les structures de bandes électroniques des nanofils de deux familles (R49 et R69) et leurs états respectifs près du VBM et dans le CBM. Dans le texte, R49 représente la configuration finale détendue des simulations pour les nanofils avec des facettes de surface pures {110} et R69 représente ceux avec un mélange de surfaces {100} et {110}. Comme révélé à la Fig. 24, pour le nanofil non affecté, un grand nombre d'états qui restent dans le gap. L'incorporation d'atomes d'oxygène à la surface génère une distribution déséquilibrée entre les états de spin ascendant et descendant des électrons. Ainsi, la passivation réussie positionne les états de surface associés aux liaisons pendantes passivées, loin de la VBM et de la CBM. Bien que trouver la passivation optimisée puisse être difficile, un type approprié de passivation pourrait produire des structures de nanofils plus stables sur le plan énergétique [335]. Cependant, pour les petits nanofils, Schmidt et al. [340] ont constaté que la règle de mise à l'échelle $\Delta E_g^{wire} \propto d^{-2}$ est valide pour les fils de 2.13 nm et 1.80 nm, alors qu'elle échoue pour les fils de plus petite taille (1.32 nm). La rupture est attribuée à la contribution de la surface [332]. Zhao [341] et Bruneval et al. [342] ont étudié le nanofil de Si le long des directions [110] et [111] avec un diamètre allant jusqu'à 4.2 nm par

les calculs de premier principe. La dépendance de la taille et de l'orientation de l'écart de bande a été calculée en corrigeant l'LDA à l'aide de l'approximation GW. Il est observé que le confinement quantique devient important pour $d \approx 2.2$ nm. Pour les très petits fils, le CBM et le VBM dérivent des liaisons pendante de la surface, tandis que pour les fils relativement gros ($d > 1.35$ nm), les états de surface deviennent résonnants et, par conséquent, le CBM et le VBM sont comme ceux représentant le SnO₂ en massif (voir Fig. 25).

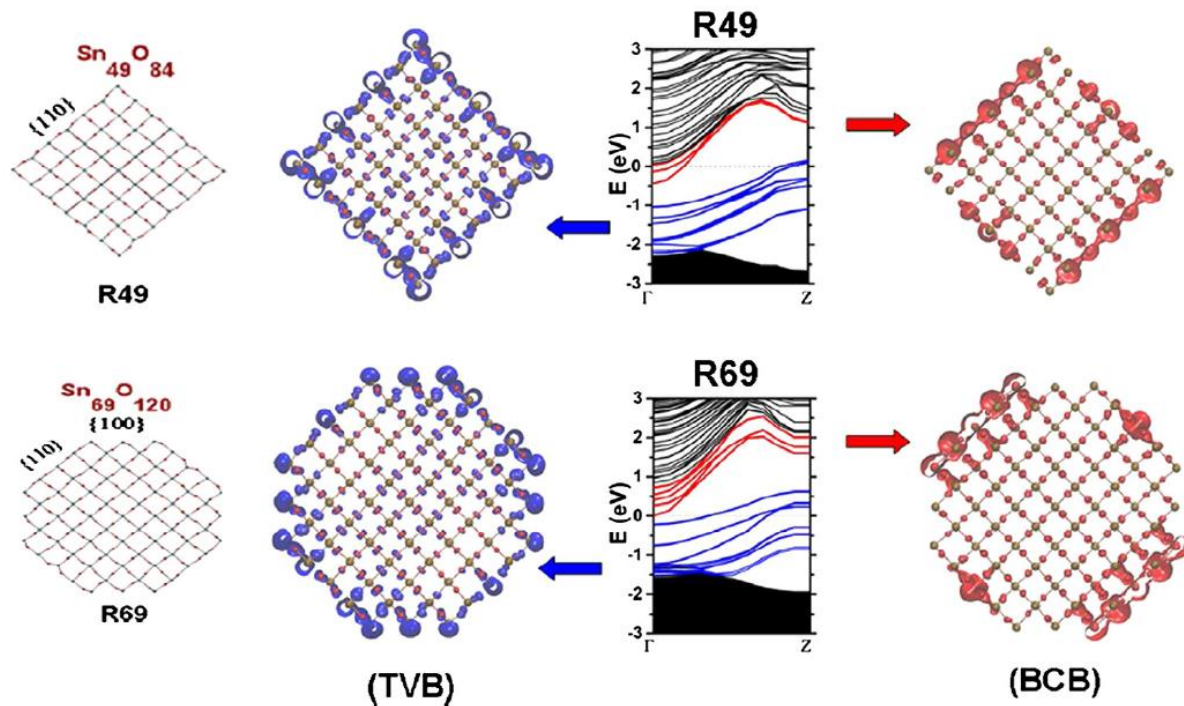


Figure 24 : Sections transversales des nanofils de SnO₂ optimisés de type rutile, déposés suivant la direction [001]. Les fils sont groupés en deux familles, selon les types de surfaces de facettes. Pour la famille des surfaces pures {110}, les fils sont étiquetés comme R49, tandis que pour la famille avec un mélange de {110} et {100} surfaces, il est étiqueté comme R69. Structure de bande électronique de nanofils de ces deux familles viz. R49 et R69 sont présentés. La figure montre les iso-surfaces de densité de probabilité pour les atomes de surface autour du haut de la valence band (TVB) et le bas de la bande de conduction (BCB) indiqués dans la somme des bande sur le Pack des points spéciaux $1 \times 1 \times 11$ de Monkhorst. Chaque iso-surface correspond à 1% de la probabilité maximale respective. Les régions ombrées dans la structure de bande électronique correspondent à des états de masse. Réf. [333].

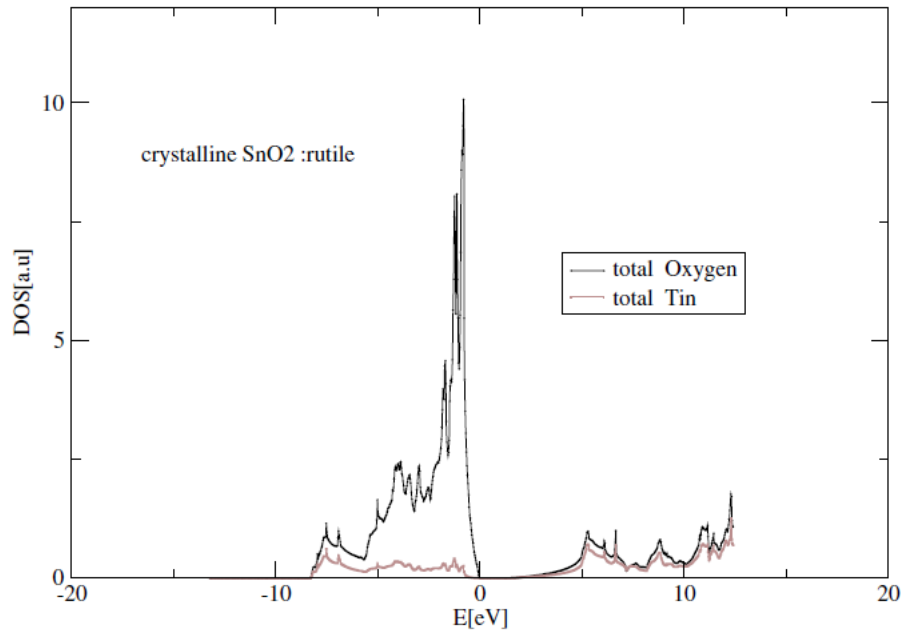


Figure 25 : Le tracé de la DOS du SnO₂ cristallin avec une maille rutile. Réf. [301].

6. Densité d'état (DOS):

6.1. Densité d'état (DOS) du SnO₂ massif :

La densité projetée des états (DOS) pour le SnO₂ en massif a été calculée aux structures optimisées avec des ensembles de base entièrement électroniques incorporant les fonctions d. Comme mentionné plus haut, 5p binaire SnO₂ appartient à une classe de matériaux qui combinent haute conductivité électrique avec la transparence optique, et donc approprié pour les applications optoélectroniques. Le calcul de la DOS explique les caractéristiques inhérentes des matériaux pour présenter ces deux caractéristiques des oxydes conducteurs transparents, à savoir. La transparence et la conductivité optiques. L'analyse suggère que la transition de l'écart de bande (gap) implique des excitations d'un état de type oxygène 2p à des états de bande de conduction de type Sn [78, 225, 227, 243, 254]. Mcleod et al. [343] ont utilisé la spectroscopie d'émission de rayons X (XES) et la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) pour analyser les positions relatives des états *s*, *p* et *d* du cation pour le SnO₂ binaire 5p. Les calculs sont effectués avec le code Wien2k [344], qui est basé sur l'onde plane linéarisée avec la méthode orbitale locale (LAPW + LO) avec des corrections relativistes d'échelle. L'auteur a utilisé la fonction Perdew–Burke–Enzerhof (PBE) GGA [62] pour calculer la densité des états à l'aide de la fonction Becke–Johnson (mBJ) GGA modifiée [263]. Comme expliqué par Mazzone et al. [301], le tracé DOS montre deux bandes principales situées à travers l'énergie de Fermi. Ces bandes, au-dessus et au-dessous de l' E_F , sont constituées par les états O 2*p* et Sn 5*p*, leur fond étant situé au point Γ et par les états O 2*p* et Sn 5*s*, respectivement. Deux configurations d'état fondamental (5*s*) cationique dans l'oxyde ont été étudiées, qui étaient partiellement occupées, et ont contribué (états O 2*p*) à la bande de valence supérieure. Les tracés DOS se composent de la bande principale atteignant -10 eV sous E_F et d'une bande plus profonde située à -22 eV. Un continuum de niveaux excités au-dessus de la E_F et de pics

secondaires à des énergies autour de 20 eV sont observés dans des amas de toutes tailles et formes.

On a constaté que la forme de la bande de valence était fortement influencée par la distribution des états cationiques. La DOS calculée était également soutenue par la spectroscopie de photoémission résonnante [345], la spectroscopie photoélectronique ultraviolette (UPS) [225,227], deux spectroscopie photonique [346,347], la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) [348,349] ou par spectroscopie photoélectronique à rayons X [350]. Moreno et coll. [349] ont calculé la DOS partiel du SnO₂ à l'aide d'EELS. L'auteur a montré que les échelles égales des axes verticaux de la DOS pour l'oxygène total et Sn et la contribution significative de O et Sn des deux côtés du niveau de Fermi, indiquant une nature covalente de SnO₂. De plus, toute la structure fine, composée des trois pics présents dans les premiers 10 eV, à des états hybridés avec principalement le caractère O 2*p* et Sn 5*s-p* [351–353]. L'analyse de la population effectuée par Moreno et al. [349] a révélé un haut degré de covalence et de transfert de charge. Les atomes d'oxygène ne sont donc pas entièrement ionisés en O²⁻ dans chaque cellule. Ces états par atome d'oxygène sont répartis en bandes allant jusqu'à 15–20 eV au-dessus de l'énergie Fermi, ce qui implique un caractère ionique assez faible. Le profil de densité de charge montre que la charge est concentrée le long de l'axe de la liaison Sn–O, et la DOS de O 2*p* projeté supporte l'observation [209]. Les schémas de contour de la densité de charge pour le SnO₂ ont été calculés par Mi et al. [354]. L'effet des interactions Sn–O et O–O a également été discuté dans les travaux de Barbarat et al. [227,351]. Il a été montré que la plage d'énergie où prédominent les états Sn (*p*) (–4 eV; –2 eV) montre les caractéristiques de liaison des interactions Sn–O qui deviennent alors des antiliants. Il y a des interactions O–O concomitantes de liaison et d'antiliants. La partie supérieure de la bande de valence est formée d'interactions Sn–O et O–O antiliantes. Il a donc été démontré que la partie inférieure de la bande de valence est liée et que la partie supérieure est antiliante. Robertson [225] a montré que si aucun champ de cristal d'anion n'est inclus, la bande de valence supérieure du SnO₂ se compose de quatre bandes plates dégénérées, à savoir. 2⁺, 3⁺ et 5⁺. L'inclusion de l'interaction O–O soulève les dégénérescences dans la bande de valence supérieure et rend l'état de la paire solitaire, 3⁺, le VBM. Le grand pic dans la bande de valence supérieure, dû principalement aux états paires isolés. Les états de 2⁺ et 3⁺ paires solitaires ont séparé symétriquement par 3 eV par rapport à leur énergie d'origine. Les autres états proches de cette énergie, qui sont des orbitales d'oxygène *p* de liaison minimale, sont repoussés dans un pic large. Il est discuté précédemment, les fonctionnels standards utilisées dans la DFT échouent à donner la bonne énergie de gap pour le SnO₂. Ainsi, des calculs précis de la structure de bande électronique ont été effectués dans le cadre d'une approche entièrement électronique, qui utilise la corrélation d'échange hybride fonctionnelle. Les affinités des électrons ont été étudiées avec des calculs pseudo-potentiels d'ondes planes. Une étude représentative du DOS en employant la fonctionnelle échange-corrélation B3LYP dans le cadre de la DFT montre un bon accord entre la théorie et l'expérience [144, 179, 248, 249]. En particulier, les auteurs ont trouvé une bande de valence large de 8.1 eV en accord avec les données expérimentales (7.5 eV rapportées dans la réf. [345]) et avec les calculs précédents des premiers principes (7.9 eV et 8.8 eV rapportés dans la réf. [355]). De nombreuses études théoriques ont porté sur l'approximation de la fonctionnel hybride et auto-consistent (self-consistent) GW pour les structures de bande des quasi-particules [63, 212, 236, 242, 243, 356, 357]. L'inspection de la DOS projeté révèle que le groupe de

bandes entre -6 et 0 eV dérive principalement des états O $2p$ et Sn $5p$ /Sn $4d$. Les bandes dans la région entre -8.3 et -6 eV dérivent d'une hybridation entre les états O $2p$ et Sn $5s$. La spectroscopie de photoémission [63, 225] a montré une longue paire supérieure correspondant au premier pic, tandis que le pic à -4.5 eV correspond à l'épaule de l'UPS, et finalement le pic inférieur a été trouvé à -8.5 eV. Ces valeurs correspondent presque aux valeurs calculées déclarées par Robertson [225]. L'épaule apparue à -4.2 eV est due à des transitions des états O (p) dans la bande de valence aux états Sn (s) dans la bande de conduction, se produisant au point près du point Γ dans les directions Γ -M et Γ -Z de la zone Brillouin (BZ). Le VB le plus haut dépasse du complexe VB seulement dans une petite région de la BZ. Son DOS associé est donc petit et devient presque impossible à distinguer de l'apparition du premier pic large à -1 eV qui dérive des VA autour de -0.71 eV (Γ) et en dessous. Les transitions directes avec une magnitude d'environ 8 eV se produisent de O (p)-états à Sn(s)-états où les bandes d'énergie correspondantes sont relativement parallèles, c.-à-d. au point A et au point M et près de ces points dans les directions A-Z, A-M et M- Γ de la BZ le point M et près de ces points dans la A-Z, Directions A-M et M-P de la BZ [225]. La signature des transitions entre les états O (p) et les états Sn (s) qui se produisent au point Z et au point Γ et près de ces points dans les directions Z-A, Γ -M et Γ -Z où de nombreuses transitions directes de cette ampleur sont trouvées. Le pic correspond aux transitions entre les états O (p) dans la bande de valence et les états Sn (s) dans la bande de conduction. Schleife [63] a constaté qu'un décalage de 3.56 eV est nécessaire pour aligner les spectres théoriques et expérimentaux. La large bande globale de 8.3 eV de la bande supérieure dans les spectres PE et celle calculée avec l'approximation GW correspondent bien et se situe entre les valeurs mentionnées dans l'ouvrage de Themlin [345] et de Gobby et al. [358]. Dans les travaux de Godinho et al. [243], il a été souligné que la bande de valence est principalement composée d'états O $2p$ et une densité significative d'états Sn $5s$ est observée dans le VB entre -8 et -6 eV. les états Sn $5p$ contribuent à la bande de valence de -6 à -2 eV. Dans la partie supérieure du VB de -5 à -1 eV, il y a une légère contribution des états Sn $4d$ en raison de la petite quantité de mélange entre les états Sn $4d$ et O $2p$ dans la VB inférieure à -21 eV [345, 349, 359]. Le VBM de symétrie Γ_3^+ , qui a également été confirmée par deux spectroscopie photonique [346]. Il existe des possibilités de Γ_1^+ , et Γ_3^+ , comme état final. Le résultat exclut le Γ_1^+ , ce qui entraîne l'attribution de la symétrie de Γ_3^+ à l'exciton le plus bas. Puisque la bande de conduction la plus basse est de symétrie Γ_1^+ , le Γ_3^+ a été déduit pour la symétrie de la bande de valence supérieure. Reimann et al. [347] ont fait remarquer qu'il existe deux nouvelles séries d'excitons (Fig. 26), qui correspondent à deux bandes de valence plus profondes (appelées B et C), qui ont toutes deux une parité égale. Ainsi, la bande de valence de SnO $_2$ a une forme différente de la plupart des autres oxydes métalliques. Les orbitales non liantes O $2p$ sont presque sans dispersion, ce qui donne lieu à un pic prononcé dans l'UPS au bord supérieur de la bande. Tous les ions Sn sont 4^+ sur la surface stoechiométrique; à mesure que l'O $_2$ est éliminé, suffisamment d'ions Sn deviennent 2^+ pour compenser la perte de charge négative sur les ions O [360]. Les spectres de photoémission sont utilisés pour suivre la stoechiométrie de la surface étudiée [361]. Les pics Sn $4d$ au niveau du cœur peuvent être ajustés en supposant deux doublets, l'énergie de liaison inférieure représente le Sn $^{2+}$ et les composants à l'énergie de liaison supérieure représentent l'état d'oxydation Sn $^{4+}$ du Sn.

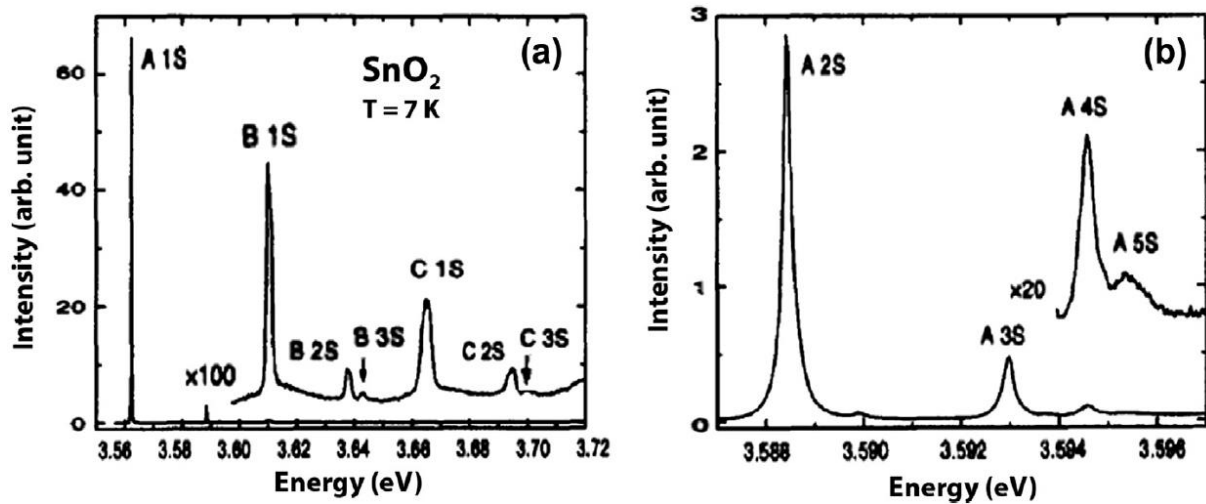


Figure 26 : Spectres à deux photons de SnO₂. (a) donne un aperçu des bandes A, B et C. (b) Les excitons avec $n = 2, 3, 4$ et 5 de la bande A. Réf. [347].

Nagasawa et Shionoya [362] ont montré que l'écart de bande de SnO₂ est directement interdit à $\bar{k} = 0$. L'auteur a suggéré trois possibilités pour le groupe de valence le plus élevé, à savoir. Γ_2^+ , le Γ_3^+ et Γ_4^+ en supposant Γ_1^+ comme une bande de conduction inférieure. Agekyan et al. [363] ont analysé la transition quadripolaire vers le premier exciton et ont déterminé la symétrie de Γ_3^+ pour la bande de valence supérieure, laquelle a ensuite été confirmée par Fröhlich et al. [346] Γ_4^+ est la deuxième bande de conduction pour le SnO₂. Cependant, une température de mesure supérieure à 100 K, la série d'excitons est surchargée par une queue exponentielle d'Urbach attribuée aux transitions d'une bande de valence Γ_5^- (directement autorisée pour $\vec{E} \perp \vec{c}$) sous la bande de valence supérieure Γ_3^+ . Pour $\vec{E} // \vec{c}$ le bord d'absorption est relativement large ayant une forme relativement indépendante de la température et aucun exciton n'est vu. L'apparition graduel du $\vec{E} // \vec{c}$ est attribué au fait que le $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ est triplement interdit pour $\vec{E} // \vec{c}$. Il a été suggéré que les transitions directes d'énergie la plus basse vers la bande de conduction pour $\vec{E} // \vec{c}$ se produisent à partir d'une bande de valence Γ_2^+ , plusieurs dixièmes d'un électron-volt en dessous des bandes Γ_3^+ et Γ_5^+ [364].

6.2. Densité d'état (DOS) des polymorphes de SnO₂ induits par la pression :

De nombreux auteurs ont entrepris des études détaillées de premier principe sur les états électroniques des phases de SnO₂ sous haute pression [144, 179, 249]. Les grandes lignes de la discussion suggèrent qu'à 0 pression (0 GPa) les bandes de valence sont essentiellement dominées par les états O 2s, avec une présence mineure des états Sn 5p et Sn 5s (discutés précédemment). Les autres bandes de valence sont essentiellement dominées par les états O 2p, en particulier dans la région proche du niveau de Fermi. Lorsque le SnO₂ rutile est comprimé de 0 à 33 GPa, les pics de la DOS dans les bandes de valence ont tendance à se déplacer vers l'énergie inférieure (voir Fig. 27). Par exemple, pour les orbitales O 2s, les deux pics sont

décalés de 16.57 à 16.73 eV et de 17.53 à 17.95 eV, respectivement. Les deux pics les plus élevés des orbitales O 2p sont décalés de 0.92 eV à 0.87 eV et de 4.14 eV à 4.15 eV, respectivement. Dans la bande de conduction, avec l'augmentation de la pression, les pics des orbitales Sn 5s et Sn 5p sont légèrement élargis et les intensités sont légèrement diminuées [178].

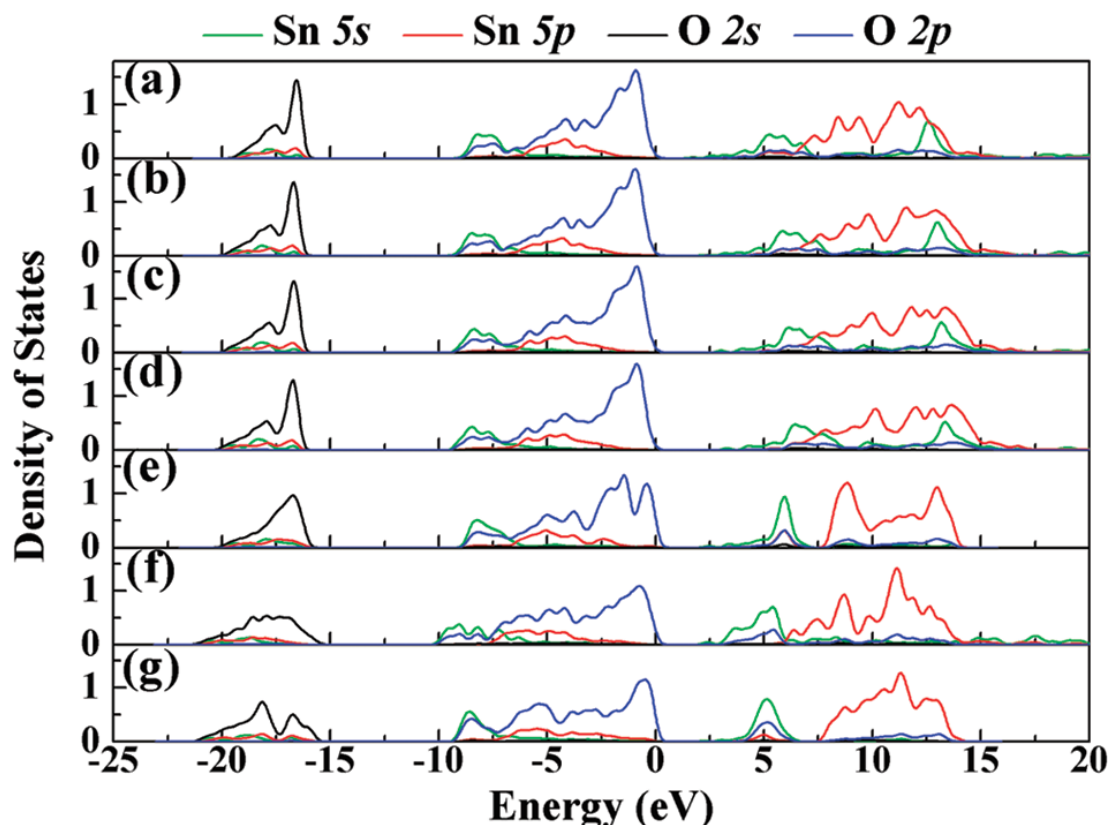


Figure 27 : Densité d'états (DOS) de O 2s, O 2p et Sn 5s, Sn 5p : (a) phase rutile ($P4_2mnm$) à 0 GPa; (b) phase rutile ($P4_2mnm$) à 17 GPa; (c) phase rutile ($P4_2mnm$) à 24 GPa; (d) phase rutile ($P4_2mnm$) à 33 GPa; (e) phase pyrite ($Pa\bar{3}$) à 17 GPa; (f) phase fluorite ($Fm\bar{3}m$) à 24 GPa; (g) phase cotunnite ($Pnam$) à 33 GPa. Réf. [178].

La DOS des structures rutile ($P4_2mnm$), pyrite ($Pbcn$), fluorite ($Fm\bar{3}m$) et cotunnite ($Pnam$) à la pression de transition de phase est représenté à la Fig. 28. Dans les bandes de valence des quatre phases, les orbitales O 2s et O 2p sont légèrement élargies et les intensités légèrement diminuées. En dessous de 15 eV, il y a une légère contribution des états Sn 5s et Sn 5p. Les orbitales de Sn 5s sont dominantes au bas de la bande de conduction et le pic le plus élevé à 12.59 eV a fortement diminué lorsque la pression atteignait 24 GPa (type fluorite, $Fm\bar{3}m$). En outre, pour les orbitales Sn 5p, les pics près du niveau Fermi deviennent étroits. De plus, les hybridations entre Sn 5p et O 2p ainsi qu'entre Sn 5s et Sn 5p au-dessus de l'énergie Fermi sont affaiblies [249, 144, 178]. À partir de la densité d'états projetée (PDOS), l'hybridation des orbitales atomiques entre les états O 2s, O 2p, Sn 5s et Sn 5p indique les interactions covalentes entre eux. On voit que les bandes de conduction proviennent des états s

et p de l'atome de Sn avec leur fond situé au point Γ , et les bandes de valence supérieures sont principalement dues aux états Sn p et O p .

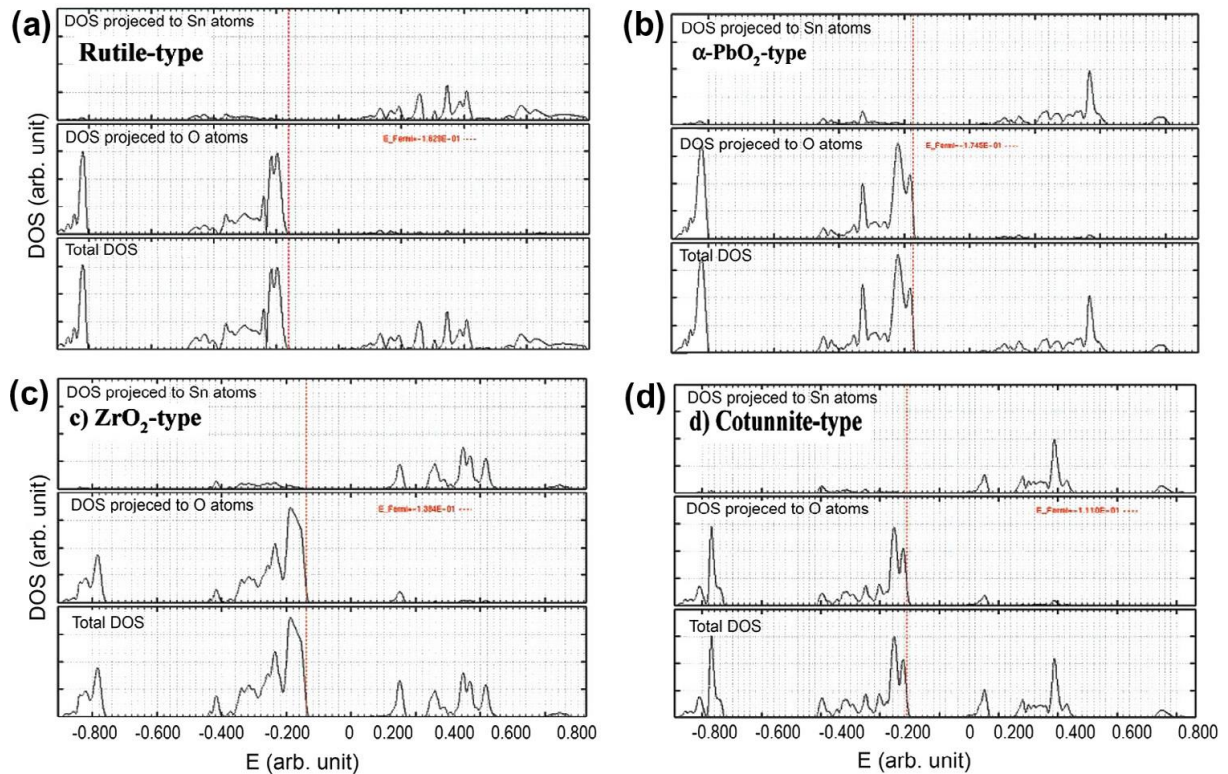


Figure 28 : PDOS des polymorphes de SnO₂. (a) de type rutile ($P4_2mm$), (b) de type $\alpha - PbO_2$ ($Pbcn$), (c) de type ZrO₂ ($Pbca$) et (d) de type cotunnite ($Pnam$). Réf. [144].

6.3. Densité d'état (DOS) de SnO₂ dopé :

Il est discuté dans la section précédente que les éléments du groupe III tels que Al, Ga et In agissent comme des dopants accepteurs dans le SnO₂ [267], tandis que Cu, Mn, Fe, Zn, etc. sont les atomes donneurs [315,365]. Les impuretés des donneurs créent des vides d'oxygène sur les sites les plus proches des défauts des donneurs. P, As et Sb comme dopants dans le SnO₂ s'incorporent de préférence sur les sites Sn et agissent comme des donneurs [269, 274]. N par contre s'intègre sur le site O et agit comme accepteur très profond [269, 282-285, 366]. L'analyse de la densité d'états totale projetée (TDOS et PDOS) a révélé que le niveau de Fermi traverse à la fois les états de spin majoritaires et minoritaires. Un petit pourcentage de trous sont formés dans la bande de valence. On constate également que les états $3d$ des atomes donneurs (Cu, Mn, Fe, Zn, etc.) et les états $2p$ des pics d'atomes d'O au niveau Fermi, indiquent une hybridation $p-d$. Par rapport à la DOS du système sans lacunes d'oxygène, le niveau de Fermi est déplacé à un niveau supérieur en raison de la nature du donneur de V_O. Les États locaux sont introduits dans le gap et un caractère semi-métallique émerge. En raison de la levée du niveau Fermi, la majorité des états de l'orbite $3d$ de l'atome donneur et de l'orbite $2p$ de O sont complètement poussés au niveau Fermi et seuls les états minoritaires culminent au niveau de Fermi. Un autre point à noter est que, en raison de la nature acceptrice de V_{Sn}, le niveau de

Fermi est déplacé à un niveau inférieur pour le système dopé avec des lacunes de Sn. En comparaison avec les DOS sans lacunes de Sn, plus de trous sont introduits dans la bande de valence [267]. Lu et al. [365] ont remarqué que pour le SnO₂ dopé Mn, plus la substitution Mn est large, plus l'amélioration de l'interaction entre les états Mn 3*d* et le Sn 5*p*, ou O 2*p* est grande. Avec l'augmentation du dopage, la bande de conduction se déplace progressivement vers la bande de valence. Zhang et al. [317] ont mentionné que les lacunes de Sn se forment facilement à la distance la plus proche de l'atome de Zn dopé. Cependant, l'influence des positions sur l'énergie de formation des lacunes est faible par rapport à celle des lacunes d'oxygène. Pour le SnO₂ dopé F, l'augmentation de la concentration de dopage F augmente la densité des états électroniques au niveau Fermi. La principale bande d'énergie se compose de trois bandes. La bande de basse énergie est composée des états 2*s* de l'oxygène. La large bande de valence comprend les états hybrides O 2*p*-Sn 5*s*, 5*p* formant trois sous-bandes avec les états non hybrides O 2*p*-Sn 5*s*, O 2*p*-Sn 5*p* et O 2*p*. La bande de conduction se compose principalement des états Sn 5*s* (bande inférieure) et Sn 5*p* (bande supérieure) avec un mélange relativement faible des états oxygène 2*s* et 2*p* [293].

Le TDOS de ce système a révélé une interaction de type ionique relativement forte entre les ions Sn et F. Le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction, résultant en l'apparition d'électrons en mouvement libre. Comme l'ont mentionné Xu et al. [200], il y a un chevauchement important entre les états F 2*p* et les états Sn 2*s* et Sn 2*p*. L'existence de pics très résonnants indique le transport des électrons des atomes de Sn vers les atomes de F et leur participation à la liaison ionique entre les atomes de Sn et de F. Une image représentative de TDOS et PDOS d'une feuille SnO₂ avec une seule lacune de Sn est donnée à la Fig. 29 [286]. Le PDOS d'un seul des atomes d'oxygène est montré comme les trois autres atomes d'oxygène autour de la lacune affiche le même comportement. La structure électronique près du niveau de Fermi est dominée par les orbitales d'oxygène *p*, mais il y a une petite contribution des orbitales *p* et *s* de Sn sous le niveau de Fermi, où les états d'oxygène s'hybrident avec les états de Sn. D'autre part, l'analyse PDOS montre que pour un seul oxygène vacant SnO₂ (Sn₁₆O₃₁) (voir Fig. 29) [314], la bande de valence la plus basse se compose principalement d'états O 2*s*, et la bande de valence supérieure se compose principalement des états O 2*p* fortement hybridés avec les états Sn 5*p*.

La bande de conduction est principalement formée par les états Sn 5*p* et O 2*p*. Dans le haut de la bande de valence, quelques niveaux d'impuretés apparaissent, qui proviennent principalement des états Sn 5*p* et O 2*p*. Le haut de la bande de valence provient des bandes σ de liaison (Sn 5*s* O 2*p*), tandis que les bandes σ antiliantes correspondantes contribuent à la formation du bas de la bande de conduction. En raison de la forte hybridation avec Sn 5*p* et O 2*p*, la bande de valence est élargie, conduisant à la contraction de l'écart de bande (gap) [314]. Pour SnO₂ dopé N, la DOS de valence est dominée par les états O 2*p*. Le bas de la bande de conduction inoccupée se compose des états Sn 4*s*, 4*p* et O 2*p*. Le bas de la bande de conduction inoccupée se compose des états Sn 4*s*, 4*p* et O 2*p*. Le remplacement d'un atome d'O par un atome d'N introduit des trous dans les états O 2*p* de la bande de valence, qui s'associe aux spins localisés N 2*p* par une interaction *p*-*p* [282, 366].

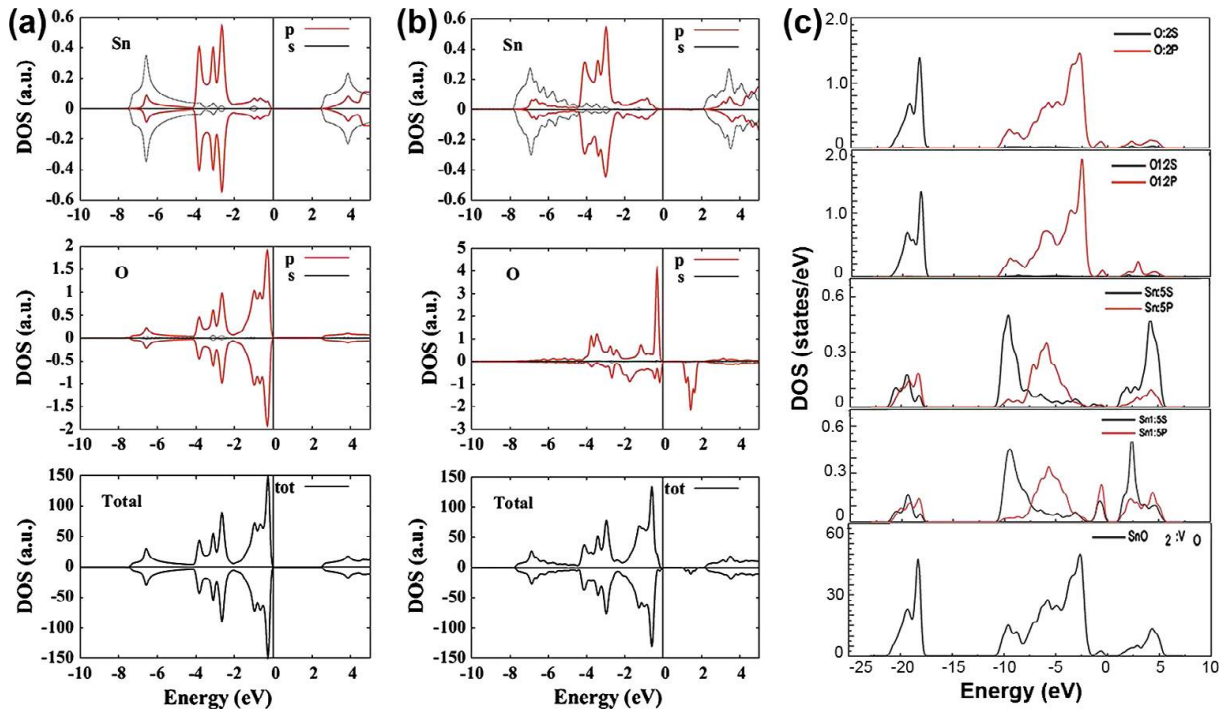


Figure 29 : La densité totale et projetée des états (a) purs et (b) avec un seul Sn vacant (b) feuilles de SnO₂. Les lignes pleines et pointillées montrent les orbitales *p* et *s* des atomes d'O/Sn. Les lignes pleines épaisses dans le panneau inférieur montrent la densité totale des états. L'énergie de Fermi (E_F) est réglée à zéro. (c) montre Le PDOS et TDOS de Sn₁₆O₃₁, O1 et Sn1 représentent l'atome d'oxygène et l'atome de Sn autour de la lacune d'oxygène, respectivement. Réf. [286, 314].

6.4. La densité d'états (DOS) des nanostructures de SnO₂ :

La densité d'états (DOS) est une quantité très utile quand on veut comprendre les spectres optiques. Pour un seul électron confiné dans une boîte, l'énergie croît de façon quadratique sans dépendance directionnelle dans l'espace *k*. La DOS bidimensionnel reflète la quantification des niveaux sans dépendance énergétique. Cependant, il dépend du nombre de niveaux et est donc une somme des contributions des niveaux discrets apparaissant à la suite de la quantification. Dans les structures unidimensionnelles, comme le nanofil et les nanotiges, les électrons sont libres de se déplacer dans une direction, et sont confinés dans les deux autres directions. Comme il est décrit, une excellente description des propriétés vibratoires du SnO₂ peut être obtenue par des calculs basés sur la DFT. Bien qu'une extension de la même aux nanostructures nécessite un potentiel empirique pour décrire un système en équilibre thermodynamique, où les atomes sont positionnés dans la configuration d'énergie la plus basse. Comme lors des discussions précédentes, le calcul de la DOS pour les nanostructures est basé sur les fonctions d'onde d'une mono-particule $\psi(\mathbf{r})$ de masse périodique tridimensionnelle, qui est élargi par trois-orbitales de Bloch dimensionnelles-périodiques choisies à partir du centre de la zone de Brillouin du solide massif. Pour l'échantillonnage de la DOS sur les nanostructures SnO₂, la zone de Brillouin est définie après le point *k* de Monkhorst-Pack dans

la GGA [218,367]. Mazzone et al. [301] ont décrit la DOS du nanocristallin SnO₂ avec des formes et des tailles variables. La taille des amas varie d'environ de 10 à 100 atomes et le rapport entre le nombre d'atomes de Sn et d'oxygène (Sn/O) varie entre 0.43 et 0.57 dans les amas sphériques. Pour les amas en colonnes, le rapport Sn/O est constamment égal à 0.5. Les calculs de DFT sont basés sur la configuration électronique de Sn : $5s^25p^24d^{10}$ et O : $2s^22p^4$, avec les rayons de coupure du pseudo-potential du noyau égaux à 1.90 et 1.55 a.u, respectivement. L'évaluation de la DOS du cristallin SnO₂ est basée sur le programme WIEN97 [368]. L'analyse a fait ressortir qu'un continuum de niveaux excités au-dessus de l'énergie Fermi et de pics secondaires aux énergies ~ -20 eV sont observés dans des amas de toutes tailles et formes. La structure de la DOS à petites tailles montre des pics séparés, qui rappellent les niveaux d'énergie de l'atome isolé, tandis que des bandes plus compactes sont formées pour l'amas avec un plus grand nombre d'atomes [301].

Chen et al. [218] ont choisi l'approche DFT pour un film symétrique et stoechiométrique le long des plans [100] à l'aide de la méthode du pseudo-potential ainsi que de la correction de gradient et de la fonction de potentiel PBE. L'opérateur de coupure est choisi pour être 1.81 eV, de sorte que l'énergie de gap calculé de l'échantillon, libre de la densité de lacune d'oxygène (x) et de la densité interstitielle (y), est proche de la valeur expérimentale. La DOS obtenu est représenté sur la Fig. 30. On voit que le CBM et le VBM sont situés au bord inférieur du pic A et au bord supérieur du pic B, respectivement. En ajoutant des vides d'oxygène intérieurs et des interstitiels de surface, les principales caractéristiques de la structure de la bande changent comme ci-dessous CBM, il semble y avoir un niveau de défaut profond dans la zone C et au-dessus VBM, un nouveau pic (D) émerge [218]. La présence d'atomes de surface dans les nanostructures modifie la forme de la bande de conduction en introduisant des états électroniques liés au Sn proches du minimum de la bande de conduction.

Selon la spectroscopie d'absorption des rayons X près de la structure de bord (XANES) des nanostructures de SnO₂ par Kucheyev et al. [5], ces états supplémentaires sont dus à une carence en oxygène et sont attribués à une reconstruction de surface de SnO₂. En fait, l'analyse de la Fig. 30 a montré que l'intensité du pic D, par rapport à B, augmente rapidement à mesure que la densité de lacunes d'oxygène (x) augmente. En ajoutant des atomes d'O supplémentaires à la surface, la structure devient plus compliquée et l'intensité relative du pic D au pic B diminue [218]. Deng et al. [332] ont décrit le préluce à la simulation par ordinateur pour le calcul des états électroniques des nanocristaux et des nanofils de SnO₂ (décrit précédemment, voir la section 5.4).

Pour cela, le SnO₂ rutile massif a été construit avec un atome de Sn au centre. Ensuite, une sphère de rayon r a été choisie et tous les atomes en dehors de la sphère ont été enlevés. Ensuite, les atomes de Sn de surface avec plus de deux liaisons pendantes et les atomes d'O de surface avec plus d'une liaison pendante ont été enlevés. Dans le cas des nanofils, toutes les structures construites sont périodiquement étendues le long de l'axe c , et la face cristalline de la structure rutile constitue les surfaces des nanofils. Il a été mentionné qu'un point important et crucial est la conception de la méthode pour traiter les liens pendants d'une surface.

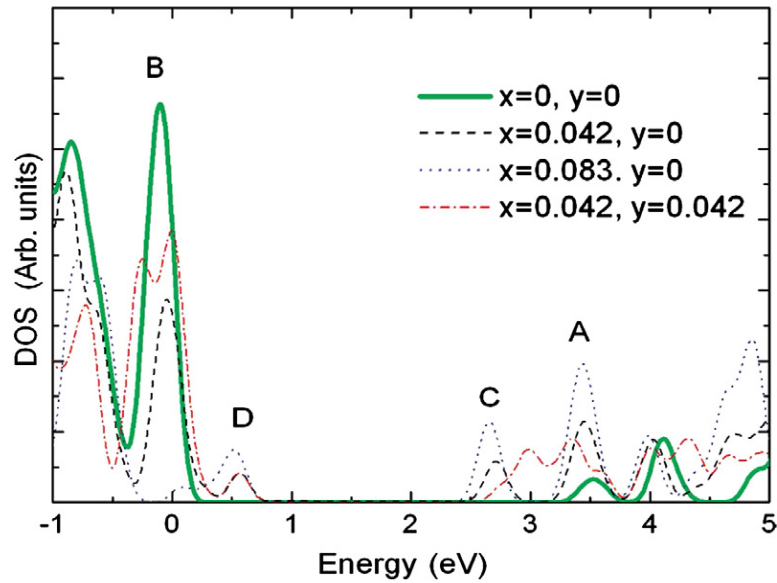


Figure 30 : Densité d'états calculée des films de SnO_2 le long de la direction [110] avec différentes densités interstitielles (x) et d'oxygène (y). Réf. [218].

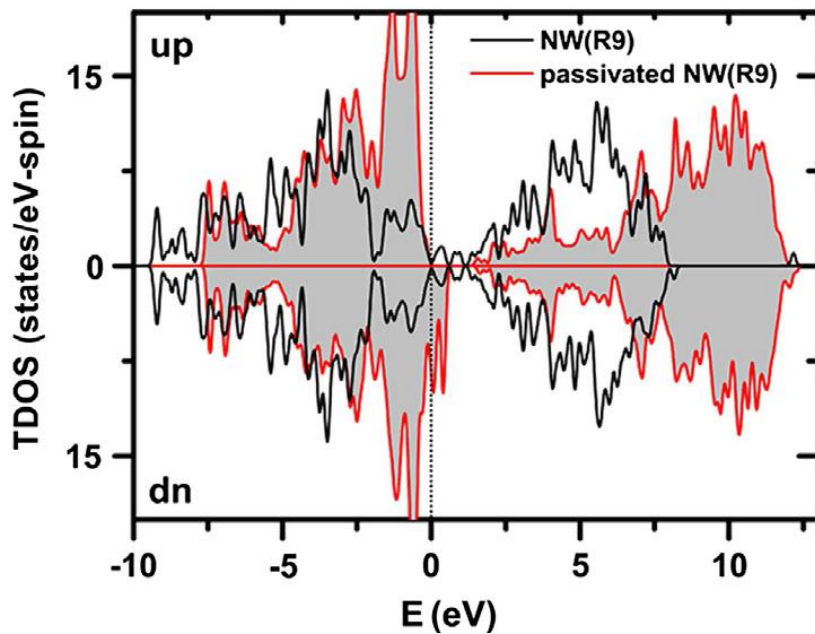


Figure 31 : Densité électronique totale des états pour les nanofils non affectés et passivés, respectivement Sn_9O_{12} et Sn_9O_{20} . La figure montre la contribution des nanofils passivés d'oxygène (région ombragée) et non affectés (lignes noires solides), pour les contributions électroniques de spin-up et spin-down. L'énergie de Fermi est définie à $E = 0$ eV. Réf. [333].

Garcia et al. [333] ont montré que l'incorporation d'oxygène dans les surfaces nanométriques passivait les états électroniques de surface. Les calculs sur SnO_2 ont été effectués en utilisant VASP [334]. La fonction d'onde électronique a été décrite par la méthode PAW. La DOS a été évalué à l'aide du potentiel électronique d'échange-corrélation au sein du DFT-GGA. Fig. 31 montre que la passivation d'oxygène a essentiellement déplacé les bandes de conduction vers

le haut, ouvrant un gap énergétique. En outre, la passivation conduit à une modification des niveaux d'énergie les plus élevés occupés, avec des niveaux importants liés à l'oxygène p dans le haut de la bande de valence (voir aussi Fig. 24).

De la discussion ci-dessus sur l'hybridation et la structure de la DOS, il est conclu que les grains sphériques semblent être plus stables que les structures unidimensionnelles.

7. Surface :

L'oxyde d'étain (SnO_2) est connu pour son application dans les capteurs de gaz, comme catalyseur d'oxydation et comme conducteur transparent. Les activités de surface sont cruciales pour diverses propriétés chimiques et physiques qui font de SnO_2 un matériau important pour ces applications. En outre, la croissance et la forme des nanostructures dépendent particulièrement de l'énergie thermodynamique de la surface et la croissance se produit dans une tentative de minimiser l'énergie. Dans la présente section, les surfaces stoechiométriques et non stoechiométriques, la reconstruction, l'énergie de surface et la densité des états sont discutées.

L'oxygène chimisorbé sur le Sn, qui est l'étape initiale de la formation d'oxyde, peut modifier ses structures électroniques. La clé pour comprendre divers aspects de la surface de SnO_2 est la double valence de Sn. La double valence facilite une transformation réversible de la composition de la surface à partir de surfaces stoechiométriques avec des cations Sn^{4+} en une surface réduite avec Sn^{2+} . La carence conduit à des centres actifs dans le processus chimique de surface. Les lacunes d'oxygène et d'autres imperfections de surface introduisent des états électroniques localisés, souvent avec le niveau d'énergie se trouvant profondément dans la bande interdite (gap) par la formation des états de surface dérivés de Sn $5s$. Il modifie également la densité des états, la densité de charge électronique et la fonction de travail. Les faces de croissance naturelles de SnO_2 sont les faces $\{110\}$, $\{101\}$ (équivalent à $\{011\}$), ainsi que les faces $\{100\}$ (équivalent à $\{010\}$). Cependant, le plan $\{110\}$ du SnO_2 rutile est la face la plus étudiée car elle est thermodynamiquement la plus stable. La phase rutile de SnO_2 se fend bien le long des surfaces $\{110\}$ et $\{100\}$ et ces plans sont également les surfaces cultivées naturellement [369, 370]. Dans la phase rutile cristalline de SnO_2 , le schéma de quatre surfaces principales, à savoir, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{101\}$ sont montrés à la Fig. 32.

Les surfaces de SnO_2 sont représentées par différentes plaques périodiques tridimensionnelles, constituées de couches de $3-11 \text{ O} (\text{Sn}_2\text{O}_2) \text{ O}$, avec une couche de vide entre elles. Dans toutes les plaques, la couche centrale Sn_2O_2 est maintenue fixe dans la géométrie de masse, tandis que tous les autres atomes se détendent dans l'optimisation de la géométrie. Les principales caractéristiques de chaque surface, en commençant par la surface $\{110\}$ montrée à la Fig. 32a [371]. Il porte un Sn cinq- et six fois coordonné. Dans le polyèdre de coordination du Sn coordonné quintuplement, il manque un oxygène apical et l'oxygène équatorial se trouve dans le plan de surface. Pour les cations Sn six fois coordonnés, l'oxygène équatorial est situé dans un plan formé par les surfaces $\{110\}$ et $\{001\}$, donnant lieu à des rangées d'oxygène coordonné deux fois dans la direction $[001]$. La structure résultante est formée par des couches alternées ($\text{O} (-2)-\text{Sn}-2\text{O}_2(+4)-\text{O} (-2)$) avec une charge nulle et la surface n'a pas de dipôle net. La surface $\{100\}$ est représentée à la Fig. 32b. Dans cette surface tous les atomes de Sn sont cinq fois coordonnés. Un oxygène apical manque et le plan d'oxygène équatorial est tourné de

45° par rapport à la surface normale, de sorte que l'oxygène de pont est également trouvé. La surface résultante peut être considérée comme une structure stratifiée (O (-2) MSn (+4) MO (-2)) dans laquelle une couche est tournée 90° par rapport à la précédente. La surface {101} est montrée à la Fig. 32c. Dans cette surface, tous les Sn sont cinq fois coordonnés, avec un manque d'oxygène équatorial.

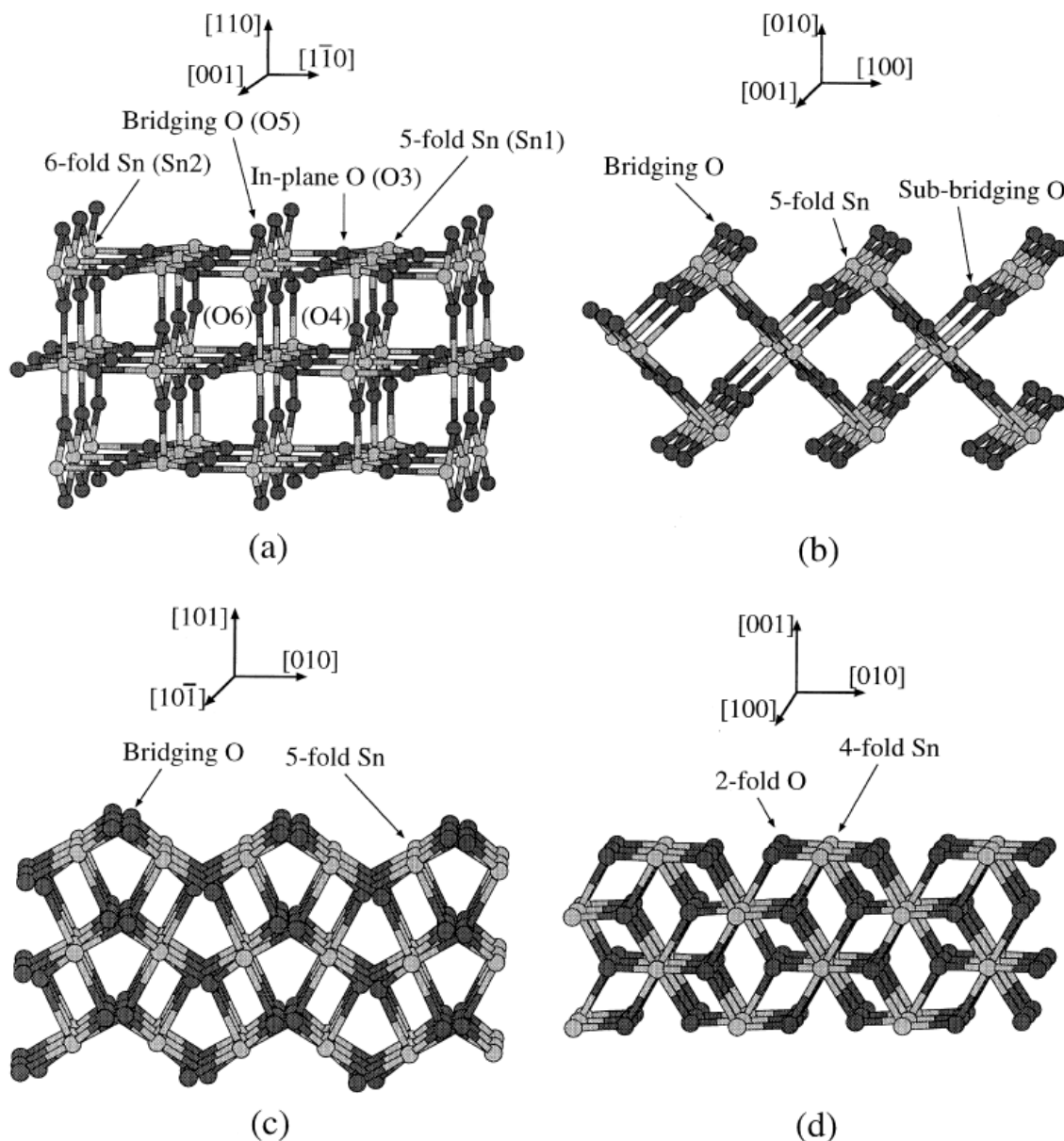


Figure 32 : Les faces de croissance naturelle sont {110}, {100} (équivalent à {010} en rutile), ainsi que {101} (équivalent à {011} en rutile). Réf. [4].

L'orientation de l'octaèdre tronqué par rapport à la surface change au fur et à mesure que l'on progresse dans la direction [101]. Les octaèdres sont rejoints par leurs sommets à travers l'oxygène, parce qu'il y a une légère différence entre les longueurs de liaison équatoriale et apicale on peut trouver deux rangées d'oxygène dans la direction [101] se trouvant au-dessus et au-dessous du plan Sn. C'est parce que ces atomes d'oxygène sont liés à un Sn comme un oxygène équatorial et comme un oxygène apical à l'autre. Les couches sont dans ce cas mieux

formulées comme (O₂(4-)-Sn₂(8+)-O₂(4-)). Enfin, la surface {001} est montrée dans la Fig. 32d [372]. Ici, tous les cations Sn sont coordonnés par quatre et tout l'oxygène par deux. Le plan équatorial est perpendiculaire à la surface et les deux oxygène au-dessus du plan Sn sont absents. La surface résultante est assez plate et sa structure de couche est formée par des plans (SnO₂(0)) [371]. La surface stœchiométrique contient tous ses ions O de pontage et contient tous les ions Sn⁴⁺ dans le plan de surface, ainsi que le plan « compact », d'où tous les ions O de pontage ont été retirés, et donc tous les ions Sn de surface sont 2⁺. Bien que la structure à l'état de surface de ces deux arrangements soit différente, aucun nouvel état électronique n'apparaît dans le gap du massif et les états de surface chevauchent le gap du massif [373]. Les électrons des ions Sn²⁺ sur la surface compacte sont localisés et ne contribuent pas à la conductivité de la surface. Maintenant, si tous les ions O de pontage ont été enlevés, une réduction supplémentaire de la surface augmente la conductivité. Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non stœchiométrie dans le SnO₂ est l'absence d'oxygène plutôt que le Sn interstitiel [243, 374-376]. Par ailleurs, en supprimant ultérieurement O et/ou Sn dans la même périodicité de surface, toutes les autres terminaisons peuvent être créées : Sn₂O₃, Sn₂O₂, Sn₂O₁, Sn₂, Sn₁O₄, Sn₁O₃, Sn₁O₂, Sn₁O₁, et enfin Sn₃O₄ et Sn₂O₅.

La plupart des études scientifiques de surface de l'adsorption moléculaire sur la surface de SnO₂ ont porté sur les changements de la conductivité électrique de surface qui peuvent être utilisés comme activité de détection de gaz, un sujet qui sera discuté en détail. En fait, des études montrent que la transition de la phase de surface de SnO₂ {110} est contrôlée par la concentration d'oxygène disponible à la surface [377,378,32,379,380]. L'énergie de formation des lacunes (vacancies) a été calculée comme suit [371,381] :

$$E_{vf} = E_{vac} + \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{st} \quad (36)$$

où E_{vac} , E_{O_2} et E_{st} sont, respectivement, l'énergie totale du plan contenant la lacune, la molécule d'O₂ polarisée de spin isolée, et celle du plan stœchiométrique. La réduction de la surface consiste principalement à combler les lacunes d'oxygène. Lorsque l'oxyde est réductible, l'électron réduit la surface des oxydes métalliques. Abee et al. [382] ont analysé, (1) une surface stœchiométrique parfaite, (2) une surface partiellement réduite par élimination de l'oxygène de raccordement et (3) une surface totalement réduite par une élimination de la ligne d'O et la réduction par élimination des atomes d'oxygène dans le plan. La supercellule stœchiométrique se compose de 18 atomes et la supercellule réduite se compose de 16 atomes. Qualitativement, dans la limite de l'approximation purement ionique, le cristal de SnO₂ est composé d'ions Sn⁴⁺ et O²⁻. Il est donc prévu que dans SnO₂, les ions Sn²⁺ interagissent moins avec les atomes d'oxygène en raison de la diminution de la nature ionique. Les électrons de valence contribuent aux liaisons pendantes occupées, qui sont associées aux calculs de densité de charge et de structure de bande. La surface {110} de SnO₂ est composée de différents types d'atomes. À la surface stœchiométrique il y a une coordinance cinq fois, et six fois en massif comme les atomes de Sn, tandis qu'à la surface réduite les atomes de Sn six fois coordonnés se transforment en une coordinance quatre.

Sur le plan qualitatif, on peut s'attendre à ce que des relâchements des ions de surface à l'intérieur et à l'extérieur soient associés. L'occupation des ions d'oxygène de surface devrait demeurer pratiquement inchangée. Dans le cas d'une surface réduite (qui comprend les ions Sn^{2+}), la contribution de Sn occupée peut être augmentée, puisque les états d'oxygène inoccupés ont une énergie relativement élevée. La vue latérale des surfaces stœchiométriques (a) SnO_2 {110} et {101} est représentée à la Fig. 33 [248,369]. Les surfaces défectueuses sont obtenues en enlevant les atomes d'oxygène dans les positions indiquées sur la Fig. 33 [383].

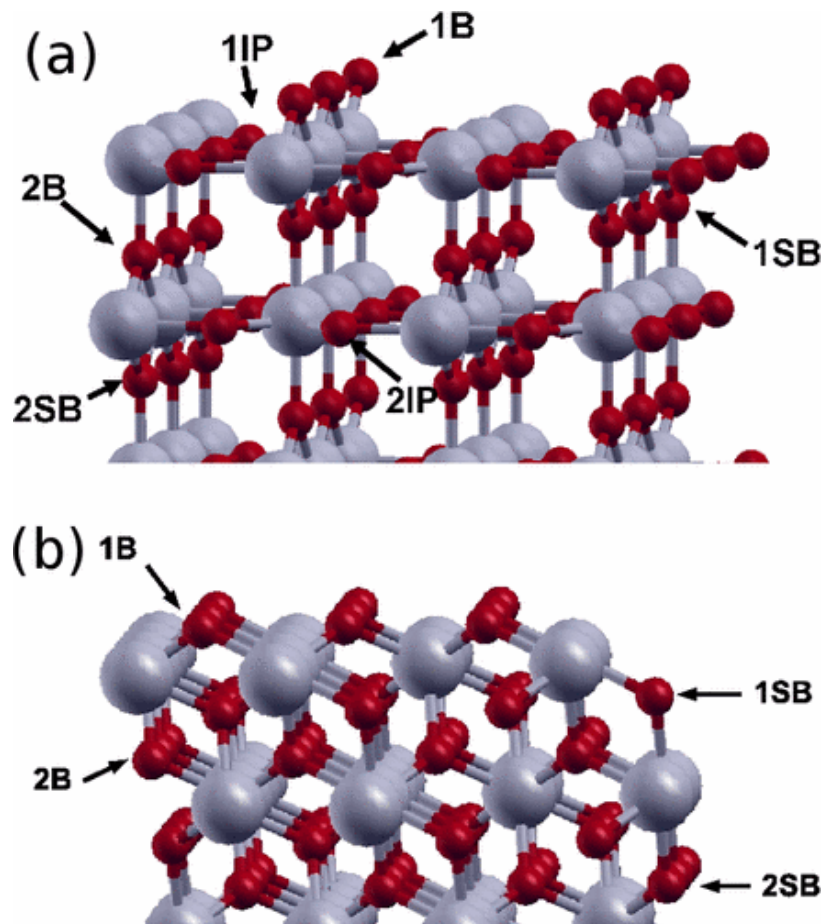


Figure 33 : Vue latérale des surfaces stœchiométriques (a) SnO_2 {110} et (b) SnO_2 {101}. Les grandes sphères (grises) représentent l'atome Sn et les petites sphères (noires) représentent les atomes d'oxygène. Réf. [248].

La surface {110} de la cellule unitaire se trouve dans le plan formé par les $[\bar{1}10]$ et $[001]$ directions comme illustré dans la figure. Le vecteur unité-cellule de surface le plus court est le long de la direction de masse $[001]$ et le plus long le long de la direction massive $[\bar{1}10]$. Les plans équatoriaux de l'octaèdre des atomes d'oxygène autour du Sn_6 sont perpendiculaires à la surface. Cela donne lieu à des chaînes d'atomes d'oxygène à double coordination, parallèles à la direction massive $[001]$. Des rangées d'atomes d'Oxygène triplement coordonnés se trouvent dans le plan des atomes de Sn reliant les chaînes d'atomes de Sn coordonnés six et cinq fois. La structure de la surface est déterminée par le relâchement de tous les atomes des première et deuxième couches jusqu'à ce que l'arrangement le plus stable soit atteint [228]. Un certain

nombre de méthodes telles que la TBA [224], la LDA [371,381], et le modèle Shell [379,384], ont été employées pour calculer les énergies de surface de SnO₂. Cependant, les calculs théoriques utilisant la fonctionnel standard dans la DFT ne donnent pas l'énergie correcte.

Des calculs précis de la structure de bande électronique ont été effectués dans le cadre d'une approche entièrement électronique, qui utilise la fonctionnelle hybride corrélation-échange. Pour le calcul de la structure électronique de surface, Rantala [385] et Viitala et al. [386] effectuent à la fois des calculs de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (MMCL) et de pseudopotentiels d'ondes planes (PPSP) au niveau de la DFT-GGA. Il est suggéré que les énergies de surface sont principalement régies par des effets géométriques et coulombiennes, plutôt que par la nature électronique des cations. Godin et al. [224] ont modélisé la surface de SnO₂ par plaques de six couches atomiques épaisses, infinies et périodiques dans des directions transversales au plan de surface. On a supposé que la surface propre de SnO₂ avait (1×1) symétrie. La structure de bande de la surface stoechiométrique de SnO₂ est indiquée à la Fig. 34. L'énergie de référence est le niveau de vide. La comparaison avec la structure de bande de SnO₂ en massif (voir Fig. 13) met en évidence que le bandes de surface apparaissent à l'intérieur de l'espace de bande interdite.

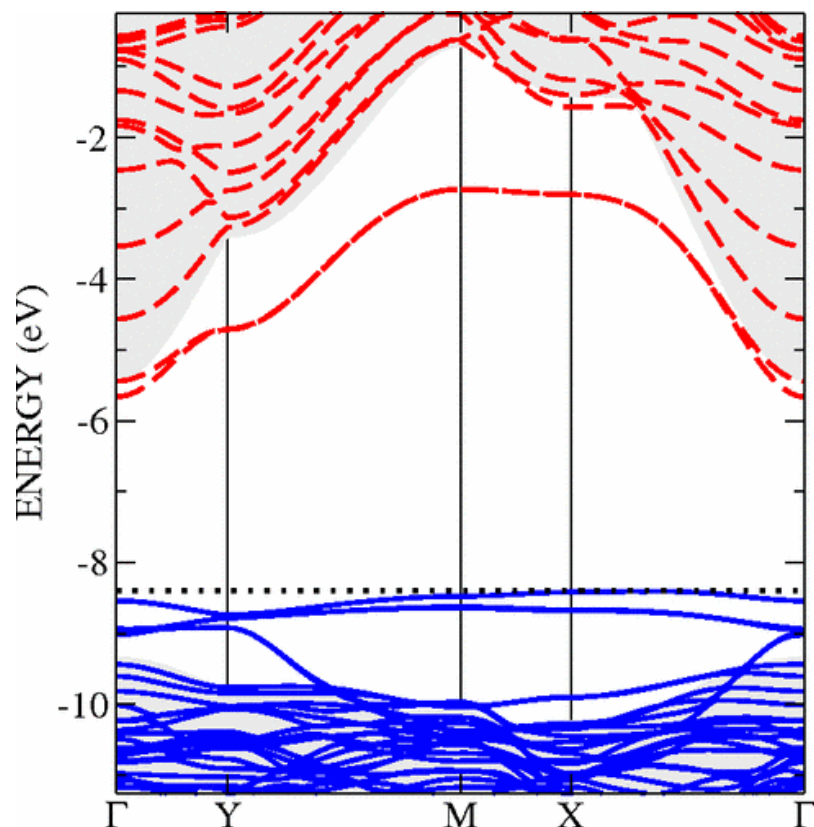


Figure 34 : Structure de bande de la surface stoechiométrique de SnO₂ {110}. L'énergie de référence est le niveau de vide. Le dernier état occupé est à 8.4 eV et est indiqué par une ligne pointillée. La région ombragée correspond à la structure de la bande projetée du massif. Réf. [248].

La densité d'états (DOS) projeté montre que la bande de valence supérieure se compose principalement d'états p localisés sur les atomes d'oxygène de pont externes. Le fond de la bande de conduction se compose principalement d'orbital s localisé sur l'atome de Sn dans le plan. la surface stœchiométrique présente un écart de bande au point Γ de 2.41 eV [224,383,387,388].

La Fig. 35 montre la structure de la bande d'une surface de SnO₂ non stœchiométrique {110} où soit un pont (figure de gauche) ou un atome d'oxygène dans le plan (figure de droite) a été supprimé. L'élimination des atomes d'oxygène de liaison entraîne une forte dispersion au VBM, qui a maintenant un caractère quatre fois Sn5s et Sn5p. Il existe des différences substantielles en ce qui concerne la surface stœchiométrique. Si l'oxygène de raccordement le plus exposé est éliminé, une bande dispersée se forme à l'intérieur du gap. Cependant, si la lacune se trouve dans les positions de sub-surface, le niveau à l'intérieur du gap ressemble plus étroitement au SnO₂ massif, avec une petite bande dispersée placée à environ 1 eV au-dessus de la bande de valence supérieure, comme le montre la Fig. 35 à droite [248]. L'énergie supplémentaire détenue par les atomes de surface est décrite comme l'énergie de surface, S_{Γ} est l'énergie requise pour créer une unité de surface est définie comme $S_{\Gamma} = (\partial G / \partial A)_{nb,T,P}$, où A est la surface. Il est mentionné précédemment, pour la structure cristalline de SnO₂ rutile, la séquence de l'énergie de surface par plan cristallin est {110} {100} {101} {001} [389]. Ainsi, {110} est la surface la plus stable correspond aux prévisions expérimentales et théoriques antérieures [4,355]. D'un point de vue électrostatique, cette surface est probablement la plus stable parce qu'elle a la plus faible densité de liaisons pendantes.

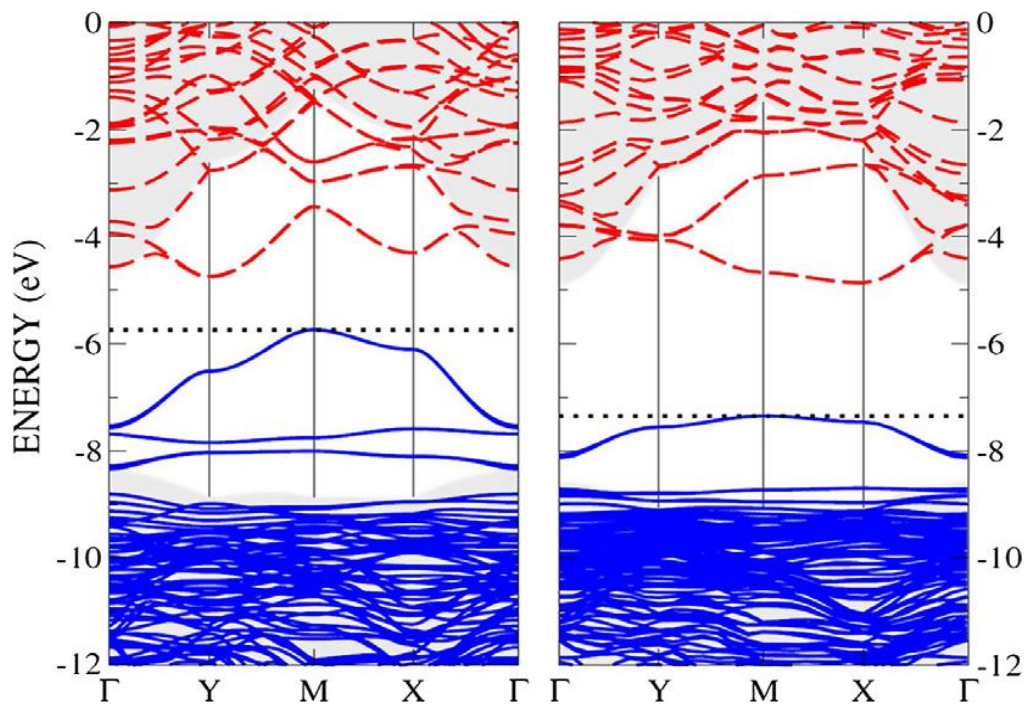


Figure 35 : Structure de la bande de la surface de SnO₂ {110} avec une vacance d'oxygène aux positions de pontage les plus extérieures (figure de gauche) ou dans le plan (figure de droite). L'énergie de référence est le niveau de vide. La région ombragée correspond à la bande de masse projetée structure. Réf. [248].

La surface stœchiométrique {110} n'a pas de charge nette et est non polaire. Le fait de terminer la surface {110} par une unité neutre de charge non polaire complète, produit des cations de surface coordonnés cinq fois et six fois en nombres égaux, Sn₅ et Sn₆, respectivement [228]. Le **Tableau 6** donne l'énergie calculée des différentes surfaces stœchiométriques détendues. Le tableau montre que bien que le modèle GGA et le modèle Shell prédisent que {110} est le plus stable et {001} le moins stable des quatre surfaces, pourtant l'ordre des deux autres surfaces, à savoir, les surfaces {100} et {101} ne sont pas les mêmes. La surface {001} peut être décrit comme des surfaces de type I, qui se compose de piles de plans neutres de charge avec chaque plan retenant la stœchiométrie SnO₂, et n'ont donc pas de contreparties non stœchiométriques. Cependant, toutes les autres surfaces stœchiométriques, c'est-à-dire. {100}, {101} et {110}, appartiennent à la surface de type II [390,391], qui se compose de sandwichs neutres répétables (O–Sn–O ou O–Sn₂O₂–O) et, par conséquent, ont moment de dipôle perpendiculaire nulle à la surface [391]. Leurs contreparties non stœchiométriques, c'est-à-dire les surfaces O- ou Sn-terminées {100}, {101} et {110}, ont des moments dipôles normaux non nuls mais égaux et opposés sur les deux côtés des plaques, ce qui s'annulerait exactement l'un l'autre à travers le vide. Les énergies de surface pour (Sn⁴⁺) stœchiométrique et (Sn²⁺) réduite sont indiquées à la **Fig. 36**, qui indique que les énergies de surface de {110} sont plus petites que celles de {101}.

Surface	B3YLP [393]	GGA [371]	LDA [379,384]	GGA [373]	GGA [394]
{110}	1.20	1.04	1.03–1.40	1.01	1.21
{100}, {010}	1.27	1.14	1.66–1.65	–	1.29
{101}, {011}	1.43	1.33	1.55	1.42	1.60
{001}	1.84	1.72	2.36	–	–

Tableau 6 : Valeurs calculées pour les énergies de surface des surfaces stœchiométriques en (J.m⁻²). Les différentes approximations de la fonction DFT sont données. Réf. [4].

Par conséquent, toutes ces surfaces pourraient être évaluées dans leurs plaques périodiques sans qu'il soit nécessaire de corriger les dipôles. La stabilité de surface est évaluée par l'énergie de surface, S_{Γ} , qui est souvent définie comme :

$$S_{\Gamma} = \frac{1}{2A} (E_{tot,surf} - E_{tot,bulk} + P\Delta V - T\Delta Q) \quad (37)$$

où A est la surface définie dans la plaque, $E_{tot,surf}$ est l'énergie totale de la surface d'une plaque, et $E_{tot,bulk}$ est l'énergie totale de la contrepartie massive, qui se compose du même nombre d'atomes. ΔV est la variation de volume due à la relaxation de la surface, qui est normalement petite et peut être ignorée. ΔQ est principalement le changement d'entropie vibratoire dû à la création de surface à partir d'un cristal parfait. Le terme $T\Delta Q$ tend à abaisser l'énergie libre de surface à mesure que T augmente, mais les changements qui en résultent dans l'ordre relatif des énergies de surface sont souvent négligeables. Suivant les travaux de Xu et al. [392], l'énergie de surface de SnO₂ sous équilibre thermodynamique, S_{Γ} peut être écrit à partir d'Eq. (37) comme :

$$S_{\Gamma} = \frac{1}{2A} (E_{tot,surf} - N_{Sn}\mu_{Sn} - N_O\mu_O) = \frac{1}{2A} [E_{tot,surf} - N_{Sn}\mu_{SnO_2,bulk} + (N_{Sn} - \frac{N_O}{2})\mu_{O_2,gas}] \quad (38)$$

où μ_i est le potentiel chimique élémentaire et N_i le nombre d'atomes correspondants dans la supercellule de surface. Pour une surface stoechiométrique de SnO_2 ($N_O = 2N_{Sn}$), l'énergie de surface doit être indépendante de μ_{O_2} , tandis que pour une surface non stoechiométrique ou défectueuse ($N_O \neq 2N_{Sn}$), l'énergie de surface devient une fonction linéaire de μ_{O_2} avec une pente positive pour le cas pauvre en oxygène, ou une pente négative pour le cas enrichi en oxygène. L'énergie de surface en fonction de la température, T , et oxygène pression partielle, P_{O_2} , comme :

$$S_{\Gamma} = \frac{1}{2A} (E_{tot,surf} - N_{Sn}\mu_{SnO_2,bulk}) + (N_{Sn} - \frac{N_O}{2}) [\mu_{O_2}^o(0K) + \Delta H_{O_2}(T) - T\Delta S_{O_2}(T) + kT \ln P_{O_2}] \quad (39)$$

la dépendance de la température de $E_{tot,surf}$ et le SnO_2 s'annulerait essentiellement les uns les autres sur le calcul de l'énergie de surface et donc, peut être approché par les calculs de DFT à 0 K. La contribution majeure pour la dépendance de la température de l'énergie de surface provient des termes énergétiques de O_2 , parmi lesquels $\Delta H_{O_2}(T)$ et $\Delta S_{O_2}(T)$ peut être référé à des valeurs mesurées expérimentalement [392]. Le calculé l'énergie pour les différentes surfaces est présentée dans le [Tableau 6](#).

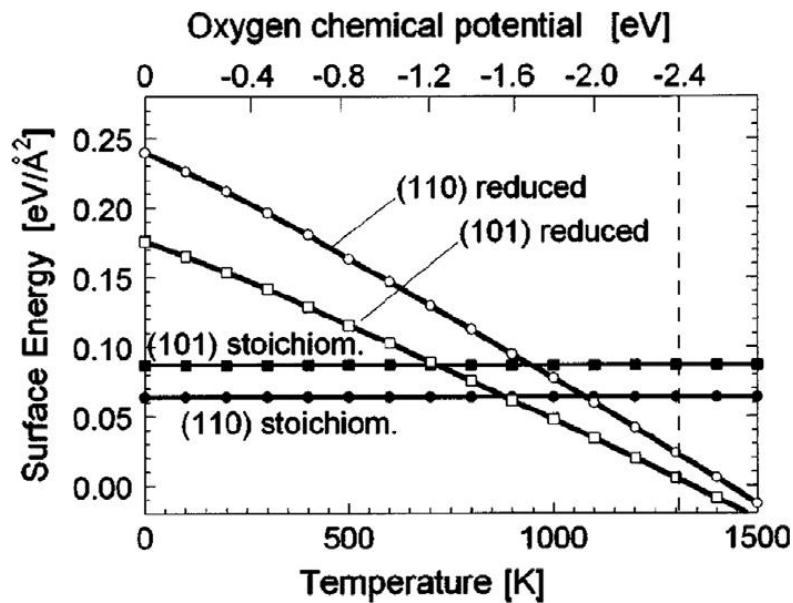


Figure 36 : Dépendance de l'énergie de surface à la température ou au potentiel chimique de l'oxygène à une pression d'oxygène de 1027 atm. La ligne verticale à un potentiel de 22.4 eV indique la décomposition du SnO_2 en Sn et O_2 à une température d'environ 1300 K. Réf. [373]. Les surfaces SnO_2 à indice bas avec des terminaisons idéales du solide massif ont révélé que la surface {110} est la plus stable, suivie par {100}, {101} et {001} [391]. La sensibilité à l'oxygène des surfaces SnO_2 est pratiquement due à la valence variable des atomes de Sn, qui

permettent à ce matériau de réagir activement avec l'oxygène adsorbé de l'air ambiant [392,395]. Les états d'oxydation des surfaces stabilisées sur le potentiel chimique de l'oxygène ont également été évalués à l'aide de la DFT. Le diagramme d'équilibre thermodynamique de la surface {110} qui révèle clairement la fin des changements de stoechiométrie au réduct ou oxydé, avec le changement du potentiel d'oxygène [396]. Cependant, les travaux de Bergermayer et al. [373] révèlent qu'à l'exception des surfaces stoechiométriques Sn₂O₄ et réduites Sn₂O₂ {110}, toutes les autres terminaisons de surface présentent des énergies de surface plus importantes que ces deux cas. Donc, sauf pour ces deux terminaisons de surface, toutes les autres sont moins stables [373,397]. Les surfaces {110} de SnO₂ avec un électron excédentaire est trouvé pour influencer les énergies de surface et les relaxations de surface considérablement par rapport à la surface correspondante sans charge supplémentaire. Les calculs de DFT ont montré que l'effet est prononcé dans les cas de surfaces oxydées, où différentes adsorptions d'oxygène (O, O₂ et O₃) ont tendance à capter la charge. Sur la surface stoechiométrique, ces espèces d'oxygène sont adsorbées par polarisation de spin.

Dans le cas de surfaces stoechiométriques et faiblement oxygénées avec adsorbats, l'accumulation de charge est qualitativement similaire au cas du SnO₂ en massif avec une quantité considérable de la charge excédentaire enrichie autour des atomes de Sn [248,398]. Une accumulation de charge prononcée est observée autour des atomes de Sn de surface sous-coordonnés des surfaces stoechiométriques et oxygénées déficientes {110} [398]. Dans le cas des surfaces SnO₂, les espèces mono-oxygénées (réagissant comme O⁻) sont intéressantes et sont responsables de réponse sensible importante de SnO₂ [399]. La surface de SnO₂ peut être considérée comme composée de sites Lewis-acides et de sites basiques. Les sites acides de Lewis étant les ions Sn exposés et les sites basiques les groupes hydroxyles de surface ou les ions oxyde. De faibles concentrations d'acide Brønsted peuvent également être détectées par adsorption d'ammoniac et par observation des bandes d'absorption attribuées à la cétone, à l'acide formique, à l'acide acrylique, à l'acroléine, etc. [400,401].

La Fig. 37 montre la densité électronique totale des états (TDOS) près du niveau Fermi des surfaces stoechiométriques et réduct SnO₂. Comme le montre la figure, la densité des états occupés dans l'intervalle de bande d'une surface réduite de SnO₂ {110} s'étend jusqu'au niveau de Fermi. La comparaison de la densité électronique partielle des états (PDOS) pour Sn²⁺ et Sn⁴⁺ dans les trois amas réduits de couches est également montrée dans la Fig. 37 (diagramme de gauche B) montre un changement de la TDOS pour le groupe réduit de trois couches lorsqu'une molécule d'O₂ s'adsorbe dans les deux formes du type latéral (O₂ se trouve à plat sur la surface) et du type extrémité (O₂ se tient droit sur la surface) sur la surface SnO₂ réduite. Des études montrent également qu'il y a une augmentation significative de l'intensité du Sn²⁺ (5s) au pic à 2.3 eV, ce qui indique un changement important des états électroniques du Sn²⁺ avant et après l'adsorption de la molécule O₂. Ceci corrobore les travaux de Robertson et al. [225] qui montrent les courbes de distribution d'énergie (EDC) de SnO₂ en vrac, ainsi que celle de la face {110} avec une terminaison d'oxygène de transition. Trois caractéristiques distinctes peuvent être clairement identifiées dans la bande de valence EDC. Le résultat pour le SnO₂ en massif est cohérent avec la DOS théorique du SnO₂ massif rapporté [225].

La densité d'états (DOS) pour la surface stoechiométrique et réduite est représentée à la Fig. 38. En ce qui concerne la surface {110} élargie locale la DOS intégrée sur un groupe d'atomes de surface et de sub-surface. Pour les énergies de liaison entre 1.5 et 3 eV, les

résonances d'oxygène localisées affectent fortement la DOS. Pour la DOS et l'EDC, la bande de valence culmine à 6.9 eV (la valeur en massif culmine autour de 7.7 eV) [345]. La différence résulte de la suppression des interactions $\text{Sn}5s\text{-O}2p$ lorsqu'une surface est créée [383,388]. On constate que dans le cas de la surface stœchiométrique, les électrons de type p des atomes d'oxygène de liaison contribuent aux états nouvellement occupés les plus significatifs au sommet de la bande de valence. D'autre part, dans le cas de la surface réduite, les états du gap occupés se situent plus nettement au-dessus du VBM en massif. Les densités d'électrons pour la surface réduite ont été trouvées à environ 2 eV au-dessus du VBM au point Γ . Il a été révélé que les états de l'écart de bande (gap) de la surface réduite sont un mélange de types quadruple de $\text{Sn } s$ et de p pour la plupart, contenant également une légère contribution $\text{O-}p$. Les atomes d'O dans le plan sont relativement fortement liés aux atomes de Sn de surface coordonnés cinq fois et leur interaction avec les ions Sn^{2+} s'avère être principalement de nature ionique [402,403].

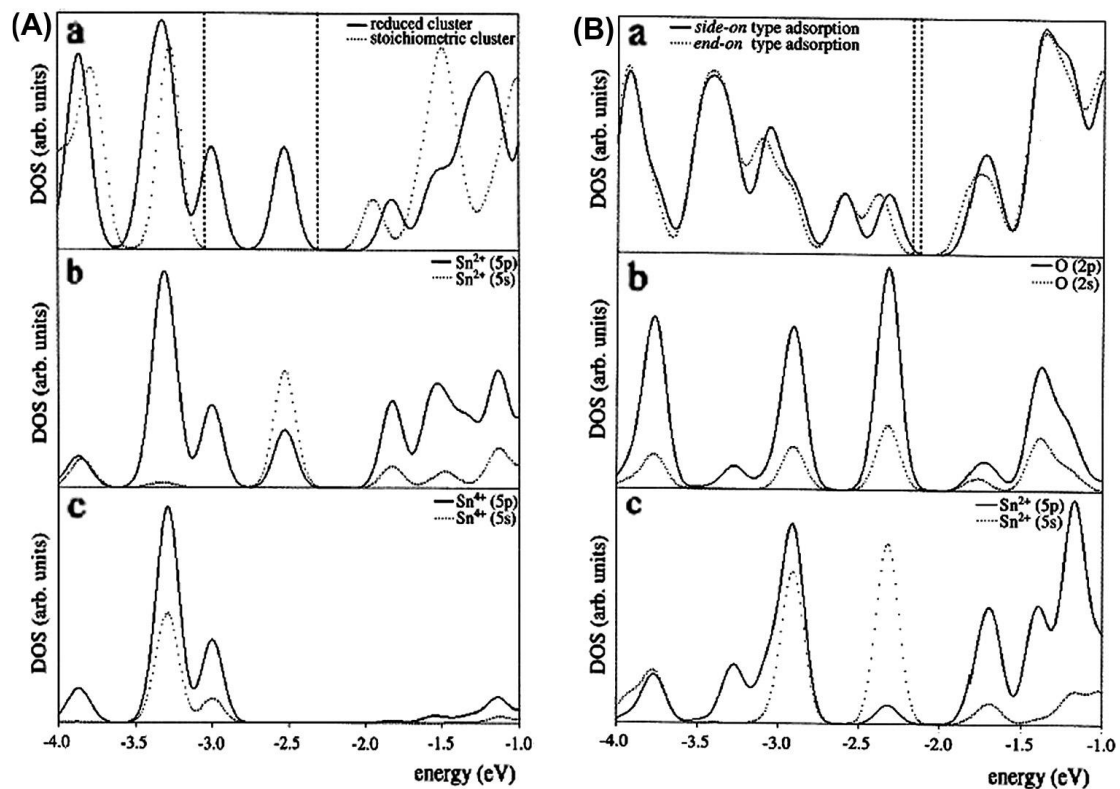


Figure 37 : Panneau de gauche (A) : (a) La densité électronique totale des états (TDOS) pour les amas stœchiométriques à trois couches et les amas réduits ; et (b) la densité électronique partielle des états (PDOS) pour Sn^{2+} et (c) PDOS pour Sn^{4+} , du groupe réduit à trois couches. Les lignes pointillées marquent les énergies des États les plus occupés. Panneau de droite (B) : (a) TDOS pour l'adsorption de type latéral et de type final de la molécule d' O_2 sur les amas réduits à trois couches. PDOS pour (b) l'atome d'oxygène du type latéral adsorbé O_2 (b) et (c) pour Sn^{2+} (c) sur l'amas réduit à trois couches. Les lignes pointillées marquent les énergies des États les plus occupés. Réf. [397].

Les formes générales des DOS des différentes surfaces obtenues à partir des valeurs propres d'un électron aux trois points \mathbf{k} par l'approximation du pseudopotentiel d'onde plane (PWPP) pour le noyau atomique correspondent bien aux autres travaux [217]. La largeur de bande de valence en massif est inférieure à 8 eV et correspond bien à l'expérimental 7.5 eV. Pour les surfaces, il est un peu plus grand, environ 9-10 eV. En cas de surfaces réduites, les états du gap apparaissent en raison de l'élimination de l'oxygène de raccordement. Les états du gap forment une bande avec une dispersion relativement forte dans la direction de l'axe c . La description de ces bandes exige plus de points \mathbf{k} ou l'extension correspondante de la cellule unitaire dans l'approche LCAO décrite par Rantala et al. [383,388,395].

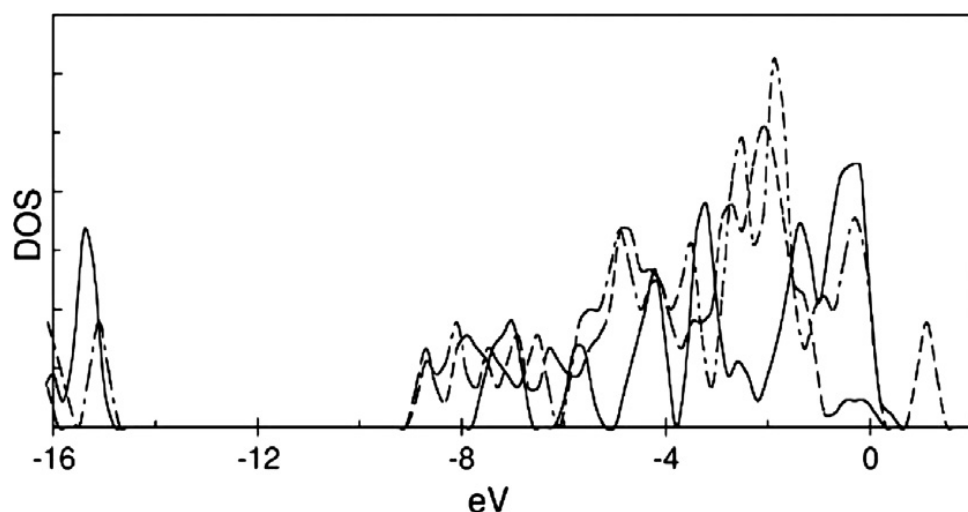


Figure 38 : Une densité représentative des états (DOS) du SnO₂ en massif (lignes pleines) et du réduit (pointillé) et stoechiométrique (pointillé) sont montrés. Réf. [395].

Ainsi, la charge nette sur la molécule O₂ attribuée au transfert de charge sous forme de Sn²⁺ ($5s$) de la surface à l'orbite inoccupée de $2p\pi^*$ de la molécule O₂ est plus grande dans le cas d'une adsorption de type latéral (-0.66 par molécule) que dans le cas d'une adsorption de type final (à la limite) l'adsorption (-0.58 par molécule). L'énergie d'adsorption pour le type latéral de 25.7 kcal/mol le rend énergiquement plus stable que le type final (à la limite) à 16.5 kcal/mol sur l'amas réduit à trois couches [397]. Des calculs similaires ont été rapportés dans les travaux de Matti et coll. [355]. Des calculs similaires ont été rapportés dans les travaux de Matti et al. [355]. Lorsqu'une molécule est adsorbée à la surface, les électrons peuvent être transférés à cette molécule si les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses du complexe adsorbé se trouvent sous le niveau de Fermi. D'autre part, les électrons sont donnés au solide si les orbitales les plus occupées se trouvent au-dessus du niveau Fermi du solide. Ainsi, l'adsorption moléculaire peut entraîner une charge nette à la surface causant un champ électrique. La répartition de la densité de charge dans la zone d'épuisement peut être déterminée en résolvant l'équation unidimensionnelle de Poisson [217] :

$$\rho(r) = e[p(z) - n(z) + D^+(z) - A^-(z)] = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{d^2V}{dz^2} \quad (39)$$

où e est la charge élémentaire, p et n sont les densités des porteurs de charge, c.-à-d. le nombre de trous et d'électrons et D^+ et A^- sont les densités des donneurs et des accepteurs chargés individuellement et ϵ_r est la constante diélectrique du matériau. La description générale de la variation de la conductivité due à la flexion de la bande de liaison de surface $e\Delta V_s$ peut être exprimée comme suit :

$$\Delta\sigma = e[\mu_n \int n(z) - n_b dz + \mu_p \int p(z) - p_b dz] \quad (40)$$

où μ_n et μ_p sont la mobilité des électrons et des trous, et n_b et p_b sont les densités d'électrons et de trous en massif (bulk), respectivement. Pour les matériaux fortement de type n, comme le SnO₂, la concentration du trou peut être négligée [4, 404-406]. Le pliage (flexion) de la bande modifie la conductance en surface (sheet conductance) de la surface de la couche du matériau. Dans les cas particuliers de le contrôle des gaz réducteurs et comburants, pour lesquels le SnO₂ trouve sa majorité d'applications, l'adsorption de l'oxygène présente un intérêt particulier. En général, la réduction des gaz augmente la conductivité du matériau de détection de gaz SnO₂, tandis que l'inverse est observé pour les gaz oxydants [4]. Smart et al. [407] ont montré que les changements de charge de surface peuvent être utilisés pour suivre les changements de flexion de la bande causés par la réaction de surface, les processus d'adsorption ou les modifications des semi-conducteurs [408].

8. Nanostructures : synthèse et morphologie :

La capacité de manipuler la forme et la taille d'un matériau permet aux chercheurs d'adapter ses propriétés mécaniques, chimiques, magnétiques et électroniques. Comme la taille se réduit au régime quantique, les caractéristiques jusqu'ici inconnues d'un matériau dans la dimension de nano-échelle offrent des possibilités pour une application meilleure et plus récente dans de nombreux domaines de la science. Les arrangements physiques et chimiques des réseaux atomiques, la production de matériaux façonnés à l'échelle micro et nanométrique et la capacité de concevoir des molécules visant à des fins spécifiques ouvre une nouvelle ère de la science moderne. Une nouvelle branche de la science est envisagée, qui puise largement ses connaissances dans le conglomérat d'autres branches existantes de la science, à savoir la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie. La nanotechnologie rassemble les meilleures idées de toutes les fraternités scientifiques et tisse ces idées pour offrir de nouvelles possibilités pour l'avenir. ***La nanotechnologie concerne les matériaux dont au moins une dimension tombe à l'échelle du nanomètre.*** Ces matériaux, en raison de leur plus petite dimension, possèdent une grande fraction d'atomes de surface par unité de volume [409,410]. Cependant, à cette échelle, les caractéristiques de surface, telles que les défauts et les désordres, deviennent également tout à fait distincts et jouent un rôle important dans la détermination des propriétés physiques ou chimiques des nanomatériaux [411,412]. Il a été discuté dans la section précédente que la distribution atomique dans les facettes de surface modifie l'énergie d'un plan particulier de SnO₂ (voir le [Tableau 6](#)). Les atomes adsorbés sur la surface et les défauts créés dans le plan réduit peuvent également changer l'énergie de surface. En conséquence, à une dimension réduite, la surface et l'énergie de surface augmentent de plusieurs ordres de grandeur. Ces

grandes énergies de surface rendent une surface particulière thermodynamiquement instable, et donc, à son tour, la surface s'ajuste pour se débarrasser de cette énergie supplémentaire. Pour une surface donnée, l'énergie de surface peut être réduite par la relaxation de la surface, ou (ii) par la restructuration de la surface en combinant des liaisons pendantes de surface en de nouvelles liaisons chimiques tendues, ou (iii) par adsorption chimique ou physique d'espèces chimiques terminales à la surface en formant des liaisons chimiques ou de faibles forces d'attraction telles que les forces électrostatiques ou de Van der Waals, et enfin, (iv) par ségrégation de la composition ou enrichissement des impuretés à la surface par diffusion à l'état solide. Les techniques permettant d'obtenir des nanostructures de tailles et de formes diverses peuvent être catégorisées selon une approche ascendante et descendante.

Dans l'approche ascendante, la nanostructure croît à partir de son plus petit élément en ajoutant soigneusement des blocs unitaires, tels que des atomes, des ions ou des molécules afin d'obtenir des structures plus grandes. Cao et al. [409] font remarquer que l'approche ascendante est principalement motivée par la réduction de l'énergie libre de Gibbs, de sorte que les nanostructures finales sont dans un état plus proche d'un état d'équilibre thermodynamique. Le problème avec l'approche descendante est l'imperfection de la structure de surface qu'elle provoque pendant le processus. Par exemple, les nanofils fabriqués par lithographie ne sont pas lisses et peuvent contenir beaucoup d'impuretés et de défauts structuraux. Les nanostructures produites par une approche descendante présentent très probablement un stress interne. Par conséquent, l'approche ascendante est plus favorisée et recherchée, car elle permet un contrôle facile, un bon rapport coût-efficacité, moins de défauts et une homogénéité dans la composition chimique. Dans une tendance générale de nanostructures semi-conductrices comprennent (A) nanotiges, nanofils, nanoceintures et nanotubes (alignés et aléatoires), (B) nanosphères et nanocubes (creux et dense), (C) pyramides, tétrapodes, nanoflocons et nanofeuilles. Dans l'approche ascendante, les structures unidimensionnelles sont généralement obtenues par synthèse basée sur des modèles, méthode solvo/hydrothermale, dépôt thermique, croissance a-peur-liquide-solide, croissance vapeur-solide, croissance solution-liquide-solide et les techniques de filage électrostatique [87,109,115,116,413-421]. La sphère creuse et le cube creux, les nanostructures hiérarchiques, les flocons et les feuilles sont produites par la synthèse basée sur un modèle, la synthèse chimique, l'assemblage cristallin auto-orienté, la technique de microémulsion d'huile dans l'eau et le traitement colloïdal [95,117,132,422-436]. Une brève note sur diverses techniques populaires et efficaces pour faire croître des nanostructures est présentée dans la section ci-dessous.

8.1. Dépôt thermique :

Les techniques d'évaporation thermique sont généralement conduites dans un four à tubes. Dans ce processus, les matières de source condensées ou en poudre sont vaporisées à une température élevée et la vapeur qui en résulte se condense sous certaines conditions, comme la température, la pression, l'atmosphère, les substrats pour former les produits désirés [437-441]. Divers travaux ont été mis en évidence sur les voies de synthèse et le mécanisme probable pour développer des nanostructures visant à diverses applications. Les étapes incluses sont les suivantes : (1) la création d'un évaporant à partir du matériau source [437], (2) le transport de l'évaporant de la source au substrat (habituellement recouvert d'or), et (3) condensation de

l'évaporant sur le substrat pour former les nanostructures désirées. Pour obtenir le contrôle et la forme désirés, l'énergie cinétique des ad-atomes, le débit du gaz porteur [442], la diffusion du gaz pendant le transport de l'évaporant, l'énergie augmentée appliquée aux nanostructures pendant la croissance, l'épaisseur du revêtement métallique et la distance source-substrat sont des paramètres de choix [443,444]. Un diagramme schématique du four horizontal typique et des différentes zones de chauffage est présenté à la Fig. 39. Dans ce processus, la chaleur est introduite dans le matériau source pour créer un panache de vapeur qui est transporté par le gaz porteur vers les substrats métalliques en général. À leur arrivée au substrat, les atomes, les molécules et les amas de molécules se condensent et chevauchent les gouttelettes métalliques, qui agissent comme catalyseur, pour former des nanostructures unidimensionnelles. Les états physiques et chimiques des nanostructures unidimensionnelles telles que les nanofils et les nanocintures, ainsi que la composition, l'impureté, le niveau de dopage, la concentration des défauts, la structure cristalline, la direction de croissance, et la nature des facettes détermine les propriétés des nanostructures [445]. Le dépôt thermique a favorisé l'évaporation–condensation, la vapeur–liquide–solide (VLS) et la vapeur–solide (VS) pour aider efficacement les chercheurs à obtenir des nanostructures unidimensionnelles à l'aise et avec un meilleur contrôle [92,414,446].

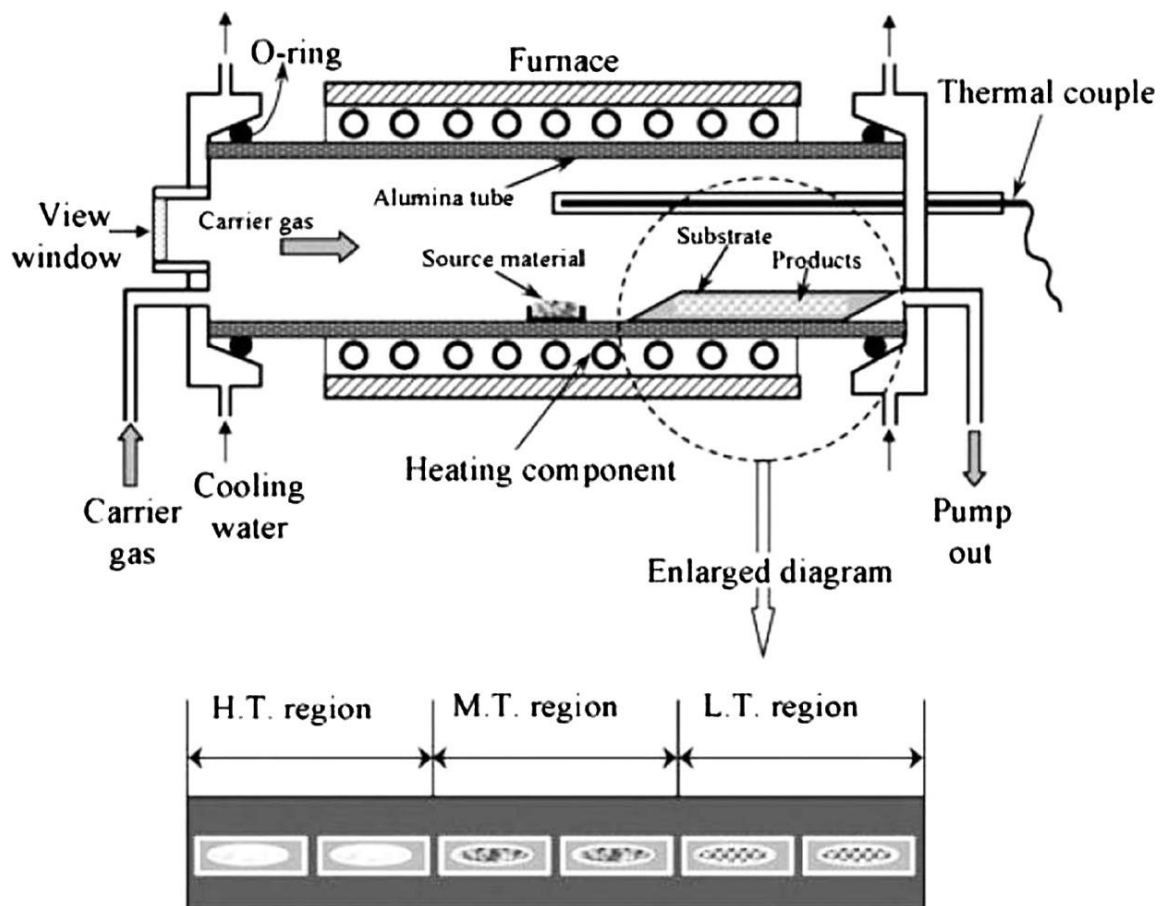


Figure 39 : Schéma d'un four de chauffage horizontal et de différentes zones de chauffage : haut (H.T.), moyen (M.T.) et bas (L.T.). Réf. [4].

8.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Les techniques physiques de dépôt en phase vapeur (PVD) englobent un ensemble de techniques de vide pour le dépôt de couches minces de différents matériaux sur divers substrats par des processus physiques [447]. Il s'agit essentiellement d'une technique de vaporisation qui implique le transfert de matière au niveau atomique. En général, les étapes en cause peuvent être catégorisées comme suit : **(a)** l'évaporation : qui comprend (i) l'évaporation thermique (ii) l'évaporation par faisceau d'électrons et (iii) l'épitaxie par jet moléculaire, **(b)** la pulvérisation : peut-être catégorisée par (i) la pulvérisation à courant continu (ii) pulvérisateur radiofréquence (iii) pulvérisateur par magnétron, **(c)** dépôt d'ions et **(d)** dépôt laser pulsé.

La technique PVD peut être utilisée pour déposer un grand nombre de matières inorganiques et organiques grâce à un processus respectueux de l'environnement. Bien qu'il s'agisse principalement d'une technique de revêtement à couche mince, il existe néanmoins des rapports substantiels sur la production de nanostructures de SnO₂ par cette technique [448].

8.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Dans un procédé typique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils. Les précurseurs sont d'abord vaporisés, puis transportés vers le substrat par des gaz porteurs. Les atomes désirés sont libérés du précurseur à la surface. Là, ils peuvent interagir avec d'autres atomes pour établir des sites de liaisons fortes, entraînant la nucléation et la croissance des nanostructures [449,450]. Le dépôt chimique en phase vapeur peut être classé dans les groupes suivants : **(a)** métal organique CVD, **(b)** basse pression CVD, **(c)** plasma amplifié CVD, **(d)** couche atomique CVD, **(e)** plasma à pression atmosphérique CVD. La vapeur se condense à l'état solide au contact direct du substrat. La vapeur peut également se condenser au contact direct avec une particule de catalyseur comme l'or (Au) et ensuite former le solide. Le mécanisme de formation de nanostructures est la vapeur-liquide-solide, la vapeur-solide, l'auto-catalyse et la croissance assistée par l'oxyde seront discutées plus tard. Lorsque la vapeur est transportée, dans la région à haute température du four, elle peut atteindre une sursaturation, puis refroidir et se précipiter sous forme de nanostructures [451,452]. Pour permettre à la croissance anisotropique de former des aiguilles (whiskers) ou des nanofils, le rapport de suspension des espèces à condensation doit être maintenu en dessous d'une certaine valeur critique, au-dessus de laquelle la croissance bidimensionnelle, voire isotrope se produit. Ainsi, un faible rapport de sursaturation est nécessaire pour la croissance anisotropique, tandis qu'un rapport de sursaturation moyen conduit à la croissance de cristaux en vrac. À des rapports de sursaturation élevés, la nucléation homogène en phase vapeur entraîne la formation de poudre [453].

8.4. Croissance vapeur-liquide-solide (VLS) :

Wagner et Ellis [454] ont proposé le mécanisme de croissance des nanofils par catalyseur métallique vapeur-liquide-solide (VLS) pour la croissance des aiguilles (whiskers) en silicium en 1964. C'est peut-être l'une des techniques les plus efficaces et les plus largement utilisées pour développer des nanostructures unidimensionnelles. Dans cette technique, les nanofils

croissent sur des substrats revêtus de métal [414,455]. Le catalyseur métallique forme des gouttelettes d'alliage liquide à haute température, qui absorbe les composants en vapeur. Les gouttelettes d'alliage sursaturées entraînent la précipitation du composant vapeur à l'interface liquide-solide. Ainsi, dans le VLS, un précurseur de phase vapeur est utilisé pour sursaturer un catalyseur liquide dont une forme unidimensionnelle de phase solide est saillie. Il a été démontré que le rapport d'aspect de cette structure unidimensionnelle peut être obtenu en ajustant la taille des particules métalliques qui agissent comme modèles de croissance pour la morphologie unidimensionnelle observée. Il a été postulé que la croissance des nanofils étant contrôlée par diffusion le long de l'interface liquide-solide, ce qui entraîne la rétention du modèle ou matrice de croissance (particule d'alliage) [454]. Étant donné que la structure et la taille de la pointe restent constantes pendant la croissance des nanofils, il est possible de fabriquer des nanofils de différents diamètres simplement en appliquant des catalyseurs métalliques de taille appropriée [455]. La plupart des nanofils semi-conducteurs qui croissent par le mécanisme VLS montrent généralement une croissance préférentielle dans une direction particulière afin de minimiser l'énergie de surface [456]. Cependant, il existe des facteurs cinétiques qui peuvent affecter l'orientation du nanofil [444,457]. Comme l'ont mentionné Choi [445] et Lu et al. [458], dans le VLS il y a une exigence de catalyseur de métal. Bien que tous les métaux ne peuvent pas fonctionner. Pour qu'un catalyseur aide à la croissance unidimensionnelle, il doit former un liquide avec un composant de la phase solide. De plus, la limite de solubilité du composant catalyseur en phase liquide doit être beaucoup plus élevée que dans la phase solide. La pression de vapeur d'équilibre du catalyseur sur l'alliage liquide devrait être telle qu'elle aiderait à la croissance. Ainsi, en général, les métaux nobles et de transition fonctionnent bien avec le mécanisme VLS. Parce que l'adsorption, la dissolution, le mélange, la diffusion et la précipitation dans la phase liquide sont des processus thermodynamique, le diagramme de phase du métal-substrat peut se référer à la température de croissance minimale qui doit être supérieure au point *eutectique* du système. Il a été trouvé par Wang et al. [413] les formations de forme des nanofils et nanoceintures de SnO₂ dépendent de la taille des gouttelettes, c'est-à-dire que le fil est favorable lorsque la taille de la gouttelette est inférieure à 90 nm et que la courroie est favorable lorsque la taille de la gouttelette est supérieure à 90 nm. Les énergies interfaciales vapeur-solide, vapeur-liquide et liquide-solide jouent un rôle clé dans la forme des gouttelettes. Thermodynamiquement, le rayon minimum d'une gouttelette liquide stable sous un certain degré de sursaturation est donné par [459,460] :

$$r_m = \frac{2S_{\Gamma_{LV}}V_L}{R_N T \ln \sigma} \quad (41)$$

où $S_{\Gamma_{LV}}$ est l'énergie d'interface liquide-vapeur, V_L est le volume molaire liquide, R_N est la constante de gaz, T est la température et $\sigma = (p - p_0)/p_0$ est le degré de sursaturation (ici p et p_0 sont respectivement la pression de vapeur ambiante réelle et la pression de vapeur d'équilibre thermique du solide). Selon cette équation, l'utilisation d'un catalyseur plus petit nécessite un degré plus élevé de sursaturation. Cependant, le potentiel chimique du composant dans le catalyseur d'alliage métallique devient élevé à mesure que la taille du catalyseur diminue en raison de l'effet Gibbs-Thomson :

$$\Delta\mu = \frac{2S_{\Gamma}}{r} \quad (42)$$

où $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique de l'espèce composant dans la gouttelette liquide, S_{Γ} est l'énergie de surface et r est le rayon de la courbure de la gouttelette. Ainsi, l'obtention d'une nanostructure unidimensionnelle de plus petit diamètre est difficile en raison des limites thermodynamiques associées à l'utilisation d'un nanocatalyseur. Zanotti et al. [461] ont observé que la phase Sn liquide est profondément corrélée avec la procédure de croissance. Les nanofils se développent généralement dans un plan parallèle, et se développent à une courte distance des substrats et cette distance est équivalente à quelques fois la voie libre moyenne des atomes de Sn. De cette façon, la proximité de la phase liquide d'alimentation donne un taux de transfert qui est beaucoup plus élevé que celui obtenu sur de plus grandes distances. Il a donc été conclu que le taux de croissance diminue avec la distance croissante des gouttelettes et que les nanofils croissent jusqu'à la consommation totale de Sn liquide. Il a été remarqué que selon le taux de croissance du nanofil, ou ruban le flux molaire J_{growth} de la source est nécessaire pour assurer le bilan de masse. Le flux massique peut être calculé comme suit :

$$J_{diff} = - \frac{D_{\eta}[p(1)-p(0)]}{RTl} \quad (43)$$

où D_{η} est le coefficient de diffusion, P_{Sn} la pression de vapeur Sn et l la distance entre la source et la zone de condensation. Comme un flux de gaz inerte est utilisé pendant la croissance, un flux de dérive est également considéré. Cette valeur est donnée par :

$$J_{drift} = \frac{(P_{Sn}v_d)}{(V_n P_{tot})} \quad (44)$$

où v_d est la vitesse de dérive, V_n est le volume molaire et P_{tot} est la pression totale. Il est entendu que dans le processus physique normal de transport de vapeur $J_{diff} \ll J_{drift} \ll J_{growth}$, le transport de masse ne peut pas maintenir une croissance stable des nanofils sur une grande surface [459,460]. De petits angles de contact entre la gouttelette et le solide conviennent mieux à la croissance de grandes surfaces, tandis que de grands angles de contact entraînent la formation de nanostructures plus petites (rayon diminué) [462,463]. Wang et al. [413] ont calculé la taille selon l'évolution morphologique en termes de thermodynamique de nucléation, de cinétique de croissance et de thermodynamique de transition morphologique. Considérant la croissance de nanofil provient des noyaux en forme de colonne, le mécanisme de croissance est un processus des précurseurs de réaction d'extraction du catalyseur Au saturé, la différence d'énergie de Gibbs d'un noyau de forme de colonne est exprimé comme

$$\Delta G = -\Delta g_v \pi r^2 L + \pi r^2 (\delta + \delta'') + 2\pi r L \delta \quad (45)$$

où δ et δ'' sont les énergies d'interface noyau-germe(nucleus)-vapeur et noyau-germe-liquide, et r et L sont le rayon et la hauteur du noyau-germe (nucleus) comme le montre la Fig. 40. La $\Delta g_v = -R_N T / V_n \ln(P/P_e)$ est la différence d'énergie de Gibbs par volume unitaire, dans laquelle T , R et V_n sont la température, la constante de gaz et le volume molaire, et P et P_e sont les pressions partielles dans l'équilibre thermique coexistant avec le liquide de composition

dans une surface plane. Il est bien connu que l'énergie libre de surface des noyaux-germes et la concentration des précurseurs de réaction jouent un rôle clé dans la croissance des noyaux, dans laquelle l'énergie libre de surface se compose de l'énergie de surface et de l'énergie des contraintes [464-467].

Une fois la nucléation effectuée, l'augmentation du volume est soutenue par l'approvisionnement continu des précurseurs de réaction extraits du catalyseur Au saturé. Le mécanisme d'approvisionnement conduit à la croissance du rayon et de la hauteur des nanostructures unidimensionnelles. La direction de croissance des nanostructures dépend du substrat utilisé [437,468,469]. Par conséquent, les additifs de volume des nanofils le long de la radiale et axiale sont donnés comme :

$$\frac{1}{4}L(t)d(t)\frac{\partial d(t)}{\partial t} = A\frac{1}{4}P_{ar}d(t)^2 \quad (46)$$

$$\frac{1}{4}d(t)^2\frac{\partial L(t)}{\partial t} = 2A\frac{1}{4}P_{aa}d(t)^2 \quad (47)$$

où d et L sont le diamètre et la longueur (qui sont la fonction du temps) des nanostructures unidimensionnelles, et :

$$P_{ij} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right)}{\sum_{ij} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right)} \quad (48)$$

où $\Delta E_{ij} = \Delta E_{Sij} + \Delta E_{Tij}$, $i, j = a, r$. k_B est la constante de Boltzmann et T est la température de croissance. Si le gain en énergie libre est ΔE_{ij} dans chaque cas, on suppose que la taille radiale de la nanostructure unidimensionnelle est suffisamment grande pour rendre l'énergie de surface ΔE_{Sij} beaucoup plus petite que l'énergie de souche ΔE_{Tij} . Samuelson et al. [470] ont suggéré un mécanisme de réaction de surface pour analyser la croissance par VLS technique. Cheyssac et al. [471] ont décrit une situation dans la technique VLS, où une réduction du nombre d'atomes dans l'amas métallique abaisse la température de fusion, et la sphère est exposée de façon critique à la taille ou à l'effet de courbure. Très récemment, Wang et al. [472] mettent en évidence les principales caractéristiques interfaciales du contrôle morphologique et de la composition des réseaux de nanofils semi-conducteurs.

8.5. Croissance Vapor-Solide :

Par contre, le mécanisme vapeur-solide (VS) désigne le processus lorsque des nanofils sont formés directement à partir de la phase vapeur en l'absence d'une gouttelette de catalyseur métallique [473]. Bien que le mécanisme exact de ce processus reste inconnu, il existe quelques rapports sur la croissance réussie de nanostructures unidimensionnelles à travers ce processus. Zhou et al. [474] ont synthétisé des nanorubans SnO₂ sur des substrats Si par évaporation thermique de poudres SnO dans un tube d'alumine horizontal à 1000 °C pendant 8 h.

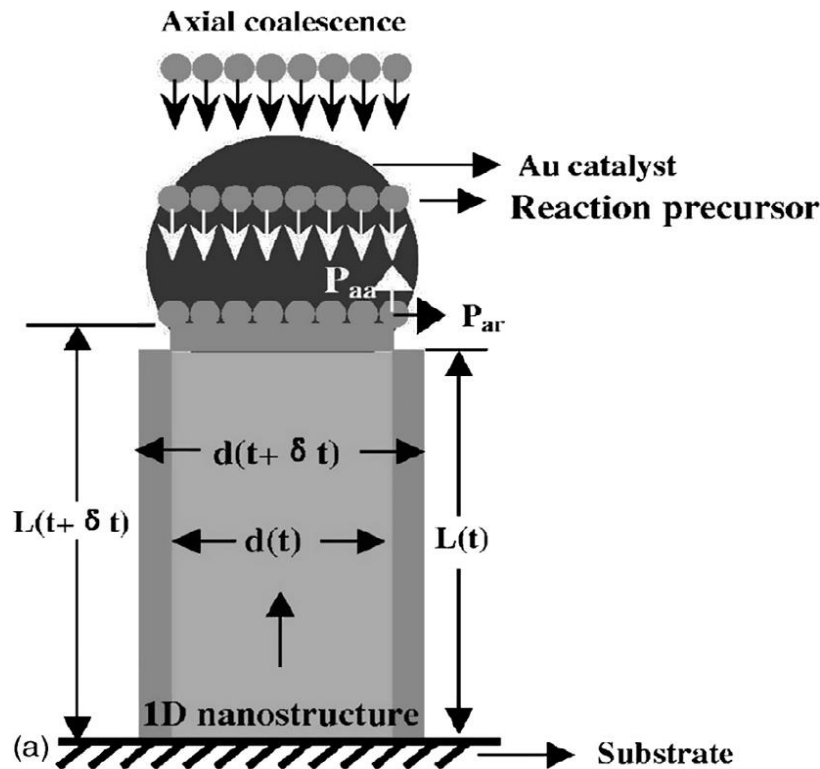


Figure 40 : Le mécanisme de croissance schématique de la nanostructure unidimensionnelle est montré. La section radiale du nanofil ou de la nanoceinture est marquée. Réf. [413].

Mcguire [475] et Sun et al. [476], où des nanoceintures comme la morphologie ont été obtenues par évaporation thermique de poudres d'oxyde dans un tube d'alumine. La croissance VS est basée sur le modèle de Sears [191,477]. Selon ce modèle, les atomes sont impactés sur une surface par évaporation et condensation. Ces fines particules agissent comme des centres de nucléation. Dans une croissance VS, la direction de croissance préférentielle est déterminée par l'énergie de surface, tandis que la morphologie est déterminée par la cinétique de croissance. La surface avec l'énergie inférieure tend à croître plus grand et plat, formant les surfaces d'enceinte des nanostructures. La deuxième force motrice de la croissance VS est la polarisation spontanée. Une surface polarisée est le site préféré pour les atomes ou molécules nouvellement arrivés. Les matériaux qui ont une polarisation spontanée, comme le ZnO, montrent en effet une croissance unidimensionnelle le long de la direction de polarisation. Contrairement à la VLS, où la croissance du cristal a toujours lieu à une interface solide / liquide, la croissance VS-régi procède à l'interface de vapeur et de cristal solide.

8.6. Croissance assistée par l'oxyde :

La technique de croissance assistée par l'oxyde a été utilisée dans la production de nanostructures de SnO₂. Dans cette méthode, le catalyseur n'est pas nécessaire pour la croissance de nanostructures unidimensionnelles. Dans ce mécanisme, la phase vapeur de l'oxyde métallique est générée par évaporation thermique, qui est la composante clé. On a constaté que la précipitation, la nucléation et la croissance des nanostructures se produisaient

toujours à proximité des régions plus froides du four. Cela suggère que le gradient de température a fourni la force motrice de la croissance des nanostructures [478]. La large distribution de taille des nanostructures unidimensionnelles est le résultat du gradient de température. Les précurseurs sont situés au centre du four tubulaire, qui est la région la plus chaude. Plus le substrat est éloigné du précurseur, plus la zone de croissance est froide. Les nanofils monodispersés de plus petit diamètre croissent sur les substrats les plus chauds tandis que les nanofils polydispersés de plus grand diamètre croissent sur des substrats de plus en plus froids. À des températures élevées du substrat, la croissance rapide des nanofils commence immédiatement après la formation des nanocristaux. Pour réduire la température du substrat, les nanocristaux se développent latéralement avant que la croissance verticale des nanofils ne commence [453].

Selon la théorie classique de la nucléation, l'équation de vitesse pour la densité de nucléation hétérogène à l'état stable N_{st} peut être exprimée comme [479,480] :

$$N_{st} \propto k_B T \cdot \exp\left(-\frac{W_{het} + \Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (49)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température de croissance, où W_{het} est la barrière thermodynamique de nucléation, c'est-à-dire l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs due à la formation d'un noyau-germe stable de taille critique, et ΔG_D est l'énergie d'activation libre de transfert des nucléoles précurseurs, Sn et O. Dans ce processus, la diffusion de la phase gazeuse et la diffusion de surface contribuent au transport de masse. Ainsi, à des températures plus élevées, les adaptateurs mobiles de Sn sont impliqués dans le processus de diffusion de gaz, où dans la région de température plus basse domine le processus de diffusion de surface. La force motrice thermodynamique de la cristallisation, ΔG_v , est directement liée à la barrière thermodynamique de la nucléation, $W_{het} \propto 1 / (\Delta G_v^2)$. Par conséquent, la valeur de W_{het} est plus grande dans la région de température supérieure. Cependant, le volume de nanofil pour la diffusion de surface de l'adatom dans la région de basse température pour la croissance de nanofil améliorée ou sans catalyseur est :

$$\pi R^2 \frac{dL}{dt} = \gamma_T R^2 + \gamma_S R \quad (50)$$

où dL/dt est le taux de croissance, L est la longueur du nanofil, R est le rayon et γ_T et γ_S sont les constantes temporelles indépendantes liées aux différentes contributions à la croissance. Le flux d'adatoms entrant en contact avec le haut du fil est proportionnel à sa surface supérieure ($\gamma_T R^2$). Le flux de diffusion du flanc du fil vers le haut est proportionnel à son périmètre ($\gamma_S R$).

8.7. Nanostructures de SnO_2 :

Dès 1984, Nagano et al. [481] ont signalé la croissance des aiguilles (whiskers) de SnO_2 avec des « globules » à la pointe. Il a été suggéré que l'atome Sn était le principal constituant du globule, ce qui était essentiel pour la croissance par le mécanisme VLS et considéré comme étant fondu pendant le processus de croissance. Le Zn, le Cu et d'autres métaux détectés comme impuretés dans les aiguilles (whiskers) ne semblaient avoir aucun effet appréciable sur la

croissance des aiguilles, bien que la diminution de la pression partielle de l'oxygène dans le gaz ambiant ait favorisé la croissance des aiguilles. Il a été suggéré que Sn (l) était formé selon : $2\text{SnO}(\text{g}) = \text{Sn}(\text{l}) + \text{SnO}_2(\text{s})$. En 1987, Iwanaga et al. [482] ont signalé une croissance des moustaches SnO_2 droites et courbées par oxydation du Sn. Les aiguilles droites ont montré une croissance préférentielle le long des directions [011], [100] et [111]. Les aiguilles courbées sont composées de deux éléments cohérents. Les aiguilles de SnO_2 ont toujours une surface (011) sur laquelle la masse triangulaire isocèle est déposée. Cependant, un effort très renouvelé pour accroître la variété des nanostructures unidimensionnelles n'a été entrepris qu'au cours de la dernière décennie. Leite et al. [483,484], et d'autres auteurs [485] ont décrit la croissance des nanorubans de SnO_2 par un processus contrôlé de réduction carbothermique. Les nanorubans ont une forme bien définie, avec une largeur typique de l'ordre de 70 à 300 nm. La croissance des structures de type nanoruban a été attribuée au processus VS. Très récemment, Wang et al. [486] ont obtenu des nanostructures SnO_2 en forme de plaque et de chrysanthème déposés sur un seul substrat de silicium par évaporation carbothermique assistée par catalyseur d'Au–Ag de SnO_2 et de poudres de carbone actives (CVD thermique). Les nanograminées de SnO_2 ont été synthétisées par évaporation thermique au catalyseur métallique de graphite et de poudre de SnO_2 [487]. Liu et al. [488,489] ont signalé la préparation de matrices carrées orientées de SnO_2 . La solution précurseur a été préparée en dissolvant le Sn(II)-2-éthylhexanoate dans l'éthanol absolu. La solution résultante a ensuite été pompée dans un nanomizer spécialement conçu, où la solution précurseur a été mélangée avec de l'oxygène de haute pureté, produisant un brouillard microscale dans une flamme. Le processus, qui est une technique de combustion CVD a été utilisé à 950 °C et 1150 °C pendant 30 min et 60 min. Les quatre surfaces périphériques ont été déterminées pour être les plans 110 et les cristaux tubulaires a augmenté le long de la direction [001]. La Fig. 41 montre la morphologie du fil SnO_2 et du tube obtenue par la technique CVD. Une étude systématique a montré que la taille latérale du tube tel que synthétisé dépend essentiellement de la température de synthèse. Les largeurs transversales moyennes étaient de 50, 100, 200 et 450 nm pour les tubes SnO_2 synthétisés à 850 °C, 950 °C, 1050 °C et 1150 °C, respectivement. Qin et al. [490] ont démontré la croissance libre du cube comme les structures SnO_2 par la technique CVD. L'auto-organisation spontanée des tiges adjacentes en cubes est favorisée par l'attachement orienté par coalescence le long des faces cristallographiques communes. Les surfaces latérales des nanocubes sont les plans (110), tandis que leurs axes cubiques sont suivant la direction [001]. Dans le cas contraire, ce procédé a également été utilisé pour la fabrication de nanoparticules, de revêtements denses et de films poreux aux morphologies variées [488,491,492].

Une technique de combustion très différente pour produire un nanofil cristallin unique a été proposée par Cai et al. [493]. Un mélange de poudre de SnO, Cu_2O et d'aluminium (Al) a été enflammé dans une chambre de combustion à une température de réaction d'environ 1500 °C $<T < 3500$ °C. La croissance de caractéristiques similaires à la fibre est attribuée au VLS ou au mécanisme VS, où des gouttelettes liquides seront formées, et les molécules réactives dans la vapeur sont transportées et précipitées sur la gouttelette, après quoi le cristal se développe en fibre. Par contre, Maestre et al. [494] ont étudié la croissance des tubes à la surface du SnO_2 fritté.

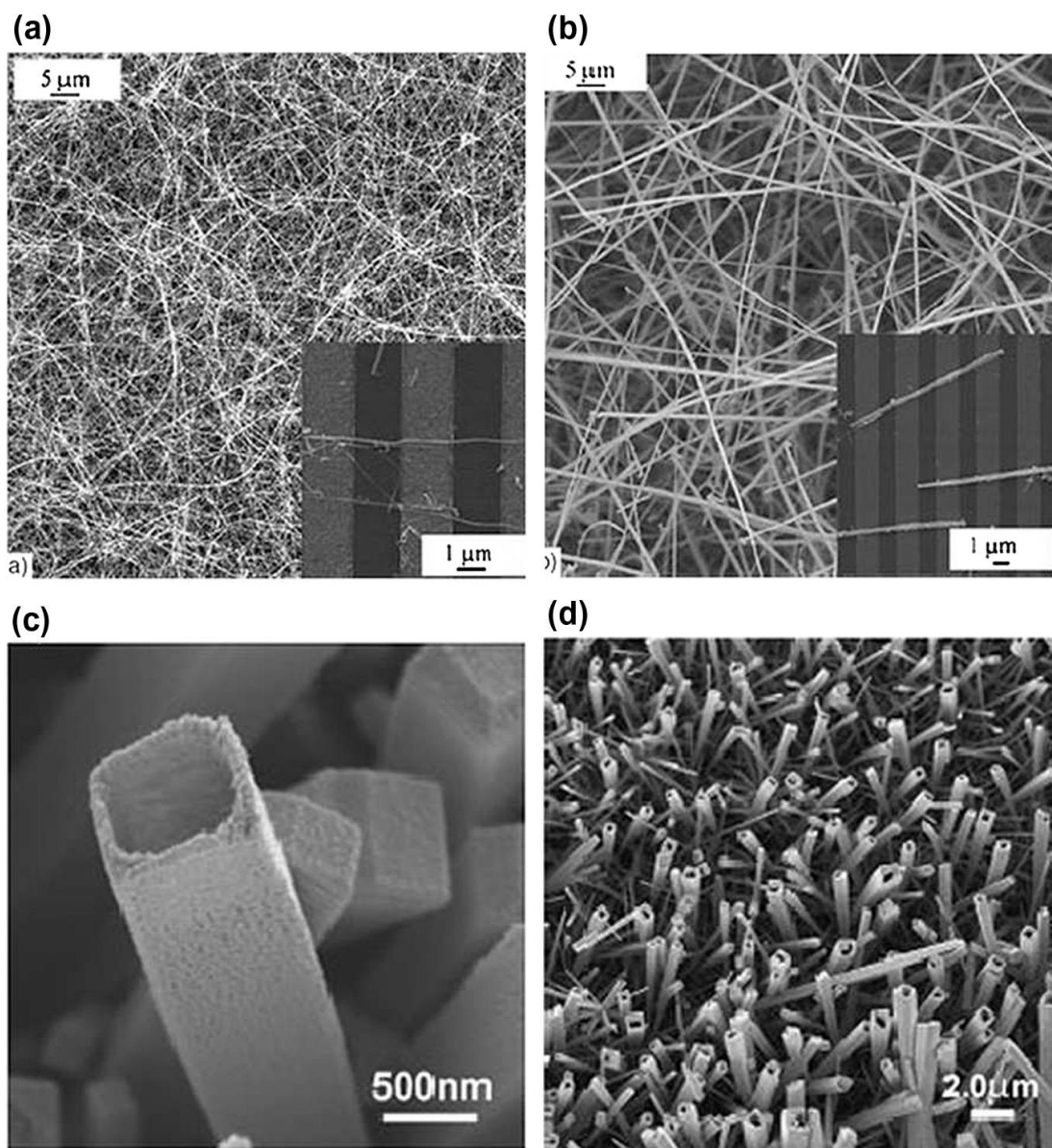


Figure 41: Nanofils de SnO_2 cultivés sur des particules Au de taille moyenne (a) 70 et (b) 1000 nm et (c et d) nanotubes de SnO_2 orientées verticalement. Réf. [489].

Dans ce travail, la poudre de SnO_2 disponible dans le commerce a été compactée sous une charge de compression de 2 tonnes pour former des disques d'environ 7 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les échantillons ont ensuite été frittés dans un air statique ou sous l'air ou l'écoulement d'argon à des températures comprises entre 1000 °C et 1500 °C. Les dimensions transversales des tubes, ainsi obtenues sur la surface de l'échantillon, s'étendent généralement de plusieurs microns à des centaines de nanomètres. Calestani et al. [441] ont fait croître avec succès des nanofils de SnO_2 et des nanoceintures en utilisant la méthode CVD à faible coût directement sur de grandes surfaces (100 mm²) sur des substrats Al_2O_3 , SiO_2 et Si. Les nanocristaux ont été distribués dans un enchevêtrement très uniforme dans le plan de croissance sur une épaisseur déposée d'environ 0.3 mm. Les dimensions latérales variaient de 50 à 700 nm et la longueur obtenue était de plusieurs centaines de micromètres. Dai et al. [101, 495] ont discuté de la synthèse du transport en phase vapeur à des températures élevées d'environ 1050

à 1150 °C, en concertation avec le contrôle des débits d'entraînement et des mélanges réactifs [442]. Les nanofils, nanorubans et nanotubes de SnO₂ Rutile ont été cultivés dans un tube d'alumine double concentrique avec de l'azote très pur (débit de 100 sccm) s'écoulant sur un creuset d'alumine contenant la source de Sn/SnO ou les mélanges de SnO. La direction de croissance des nanofils SnO₂ structurés rutiles est le long [101]. Les nanoceintures SnO₂ ont également été synthétisées à 1350 °C [469]. Chaque nanoceinture est uniforme en largeur et en épaisseur, et les largeurs typiques des nanoceintures de SnO₂ sont de l'ordre de 50 à 200 nm. Il a été indiqué que la nanoceinture de SnO₂ croît le long de [101] et qu'elle est entourée de facettes cristallographiques {010} et {101}. Les nanoceintures ont été recueillies dans la région à haute température de 800-950 °C [496,92]. Les nanofils de SnO₂ ont également été obtenus par ablation d'une cible de Sn métallique avec un laser Nd:YAG sous atmosphère O₂/Ar [497], ou par simple oxydation de la vapeur de Sn à 900 °C [498].

Il a été mentionné dans la section précédente que (a) la formation de forme dans la croissance unidimensionnelle de nanostructure SnO₂ dépend de la taille, (b) la taille optimale des nanoceintures est deux fois plus grande que celle des nanofils et (c) les rapports des fils et des courroies dans le total des nanostructures synthétisées sont de 63 % et 37 %, respectivement [413]. La croissance de SnO₂ sous les formes : nanowhisaker, nanobelts et nanowires par oxydation thermique à la température 800-1000 °C, avec et sans film d'or (VLS et VS, respectivement) comme catalyseur a été discutée par plusieurs auteurs [96,499-513]. À une température de croissance plus élevée, les gouttelettes d'Au se divisent en minuscules nanoparticules. Ces gouttelettes d'Au agissent comme centre de nucléation secondaire sur les surfaces de nanofil, qui se développent ensuite par le processus VLS [443,444]. Toutefois, Yanagida et al. [514] ont signalé une augmentation de la croissance de l'oxyde VLS par le carbone. Il est entendu que la présence de couches de carbone prédéfinies sur le substrat améliore fortement la croissance du VLS. Il est suggéré qu'à une température de croissance élevée, les nanoceintures sont produites par la combinaison du VLS et du mécanisme VS

La croissance sélective du nanofil et de la nanoceinture a été obtenue à partir d'un mélange de TiO₂ et de la poudre source de Sn. La poudre source a été placée à l'extrémité d'un tube à essai de quartz et des plaquettes Au (4 nm)/Si(111) ont été utilisées comme substrats de croissance et placées près de l'extrémité ouverte du quartz. La température cible a été fixée à 1100 °C à une vitesse de 20 °C.min⁻¹. La température du substrat a été fixée à 800 °C [414]. La Fig. 42 montre une morphologie représentative du nanofil unidimensionnel.

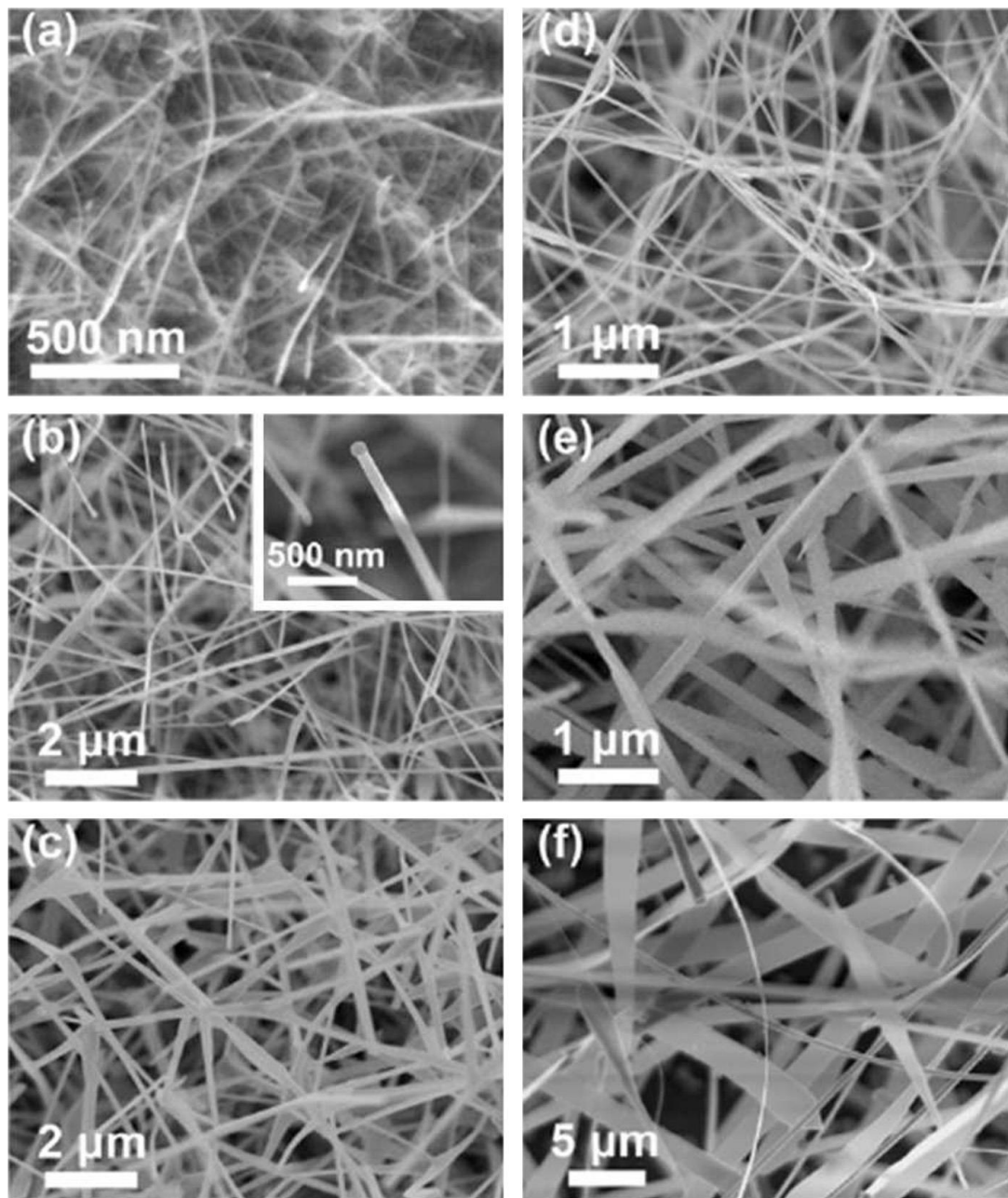


Figure 42 : Images microscopiques de nanofils SnO₂ (a–c) et de nanoceintures (d–f). L’inset en (b) montre une gouttelette de catalyseur sphérique sur la pointe du nanofil. Réf. [414].

Hu et al. [468] ont signalé une croissance assistée par l’oxyde du nanoruban de SnO₂ et de la ceinture par oxydation rapide à grande échelle de la poudre élémentaire de Sn et de Fe (NO₃)₃ à 1080 °C. Des images microscopiques électroniques de la morphologie obtenue sont montrées à la Fig. 43. La nucléation et la croissance de SnO₂ sont attribuées au SnO volatil qui est transporté à la zone de dépôt par le gaz porteur et subit ensuite une réaction de décomposition pour induire la nucléation et la croissance de nanorubans. Le processus d’évaporation thermique est très sensible à la pression partielle d’oxygène [515]. L’oxygène influence non seulement la volatilité des matières premières et la stœchiométrie de la phase vapeur, mais aussi la formation des produits [496,516]. En général, une pression partielle d’O₂

plus élevée favorise la croissance de nanofils plus épais et de nanoceintures plus larges. L'auteur a souligné que la croissance des nanoceintures SnO₂ nécessite normalement une pression d'oxygène plus élevée que celle requise pour la croissance des nanofils. Klamchuen et al. [515] ont démontré que lorsque la pression partielle de l'oxygène environnant est relativement faible, l'oxygène agit principalement comme source d'oxygène, favorisant la croissance du VLS. Pour des pressions partielles d'oxygène relativement élevées (P_{O_2}), la croissance VS émerge, supprimant la croissance des nanofils. Le résultat est résumé à la Fig. 44(a). La formation de nanofils a lieu lorsque P_{O_2} a augmenté d'un minimum de 10^{-5} Pa et le taux de croissance a été trouvé maximum à la pression $\sim 10^{-2}$ Pa.

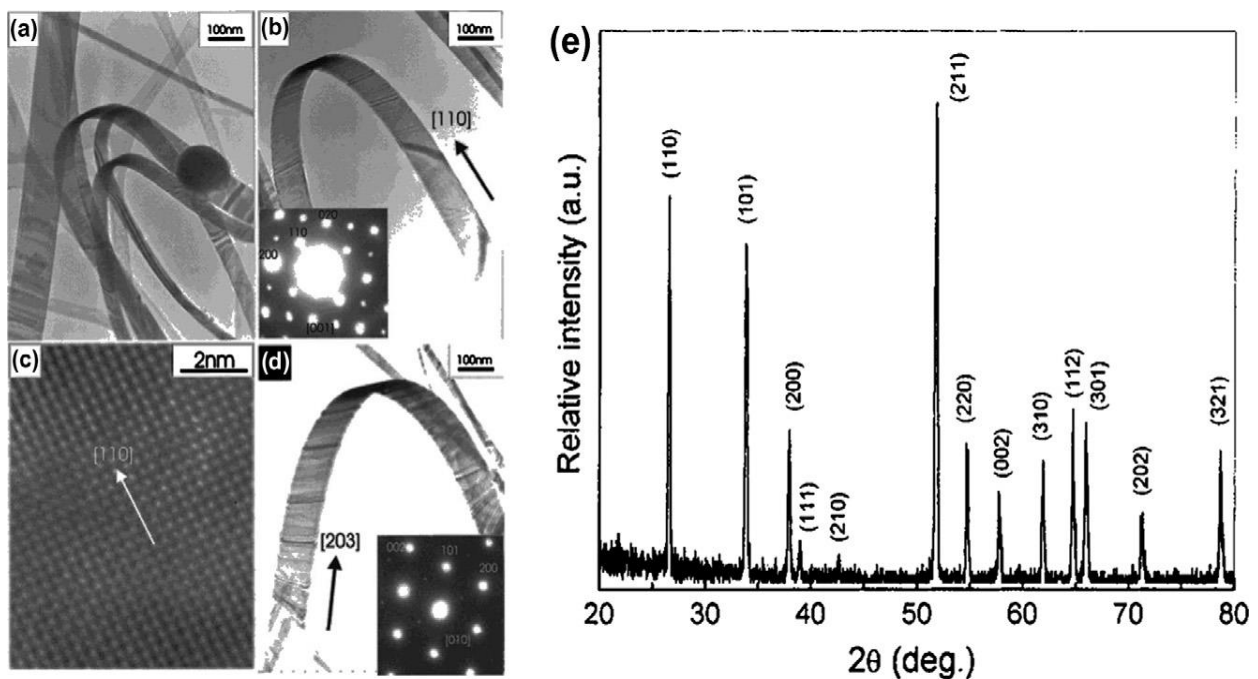


Figure 43 : (a–d) Images microscopiques électroniques à transmission (TEM) du nanoruban de SnO₂ montrant la direction [110] de la croissance. (e) Le schéma de diffraction des rayons X (XRD) de l'échantillon SnO₂ obtenu. Réf. [468].

Ainsi, la capacité de fournir des adatoms dans le catalyseur métallique joue un rôle crucial sur la croissance du VLS. Fig. 44(b) montre que la taille du nanofil au fond a augmenté avec l'augmentation de P_{O_2} tandis que la taille de la pointe est restée presque constante, ce qui indique la présence d'un rétrécissement. Cela indique l'apparition d'une croissance latérale en VS des nanofils au-dessus de 10^{-2} Pa de P_{O_2} . Dans le cadre de cette observation, dans un article très intéressant, Lilach et al. [442] ont montré qu'il est possible de contrôler précisément la structure globale des nanofils SnO₂ par impulsion modulant le débit du gaz porteur dans lequel l'oxygène (un des réactifs) est entraîné. Il a été constaté que (voir Fig. 45) les longueurs des segments correspondent précisément avec la durée des impulsions.

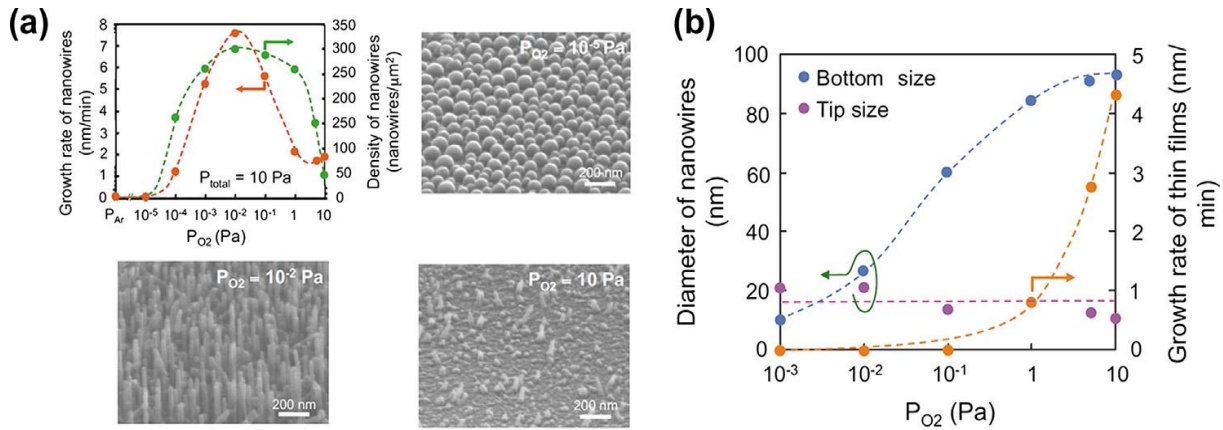


Figure 44 : (a) Le taux de croissance (nm/min), la densité (nanofils/ μm^2) et les images microscopiques électroniques à balayage d'émission de champ (FESEM) des nanofils de SnO_2 avec la pression partielle d'oxygène P_{O_2} avec la pression totale constante 10 Pa sont montrés. (b) Tailles à l'extrémité et au fond du nanofil et le taux de croissance VS des films minces lorsque les variations de P_{O_2} sont montrés. Réf. [515].

C'est-à-dire avec une séquence d'impulsion 7:(3), dans laquelle le flux d'argon a été poursuivi pendant 7 s puis interrompu pendant 3 s, les nanofils avec des segments épais de longueurs égales périodiquement séparés par des segments de plus petite épaisseur qui croissent à l'un des deux angles caractéristiques par rapport à la direction de croissance des segments plus épais. Avec une impulsion activé de 35 s, et 5 s hors impulsion, soit 35:(5), l'observation qualitative est similaire à la situation de 7:(3), mais avec des segments proportionnellement plus longs. On a observé que lorsque le flux de gaz porteur est désactivé, (i) les nanostructures continuent de croître mais, avec des largeurs réduites, plus la période d'arrêt est longue, plus le segment mince est long et (ii) la direction de la croissance change d'environ 45° par rapport à la direction de la croissance du segment plus épais.

Wang et al. [413] ont travaillé sur les détails des nanofils et des nanoceintures et ont constaté que les deux sont essentiellement les mêmes pendant la période de croissance. La différence d'énergie libre de Gibbs entre les noyaux de fils et les noyaux-germes de ceinture (belt), est donnée comme, $\Delta G = V\Delta P + \delta\Delta A$, où ΔP est la différence de pression négligeable entre les noyaux de nanofils et de nanobandes. V est le volume du nanofil ou de la nanocourroie. δ est la différence d'énergie de surface entre les noyaux de nanofils et les noyaux de nanocourroie. ΔA est la différence de surface entre les noyaux de nanofils et les noyaux de nanoceintures. Il a été conclu que la transition de forme des noyaux-germes de fil vers les noyaux-germes de courroie ou ceinture est probable car l'énergie de Gibbs des noyaux-germes de nanofil est plus grande que celle des noyaux-germes de nanocourroie quand $\Delta G < 0$. Mais, $\Delta G > 0$, quand $d_1 < 120 \text{ nm}$, ce qui implique que la transition de forme des noyaux-germes de nanofil aux noyaux-germes de nanocourroie n'est pas attendue thermodynamiquement.

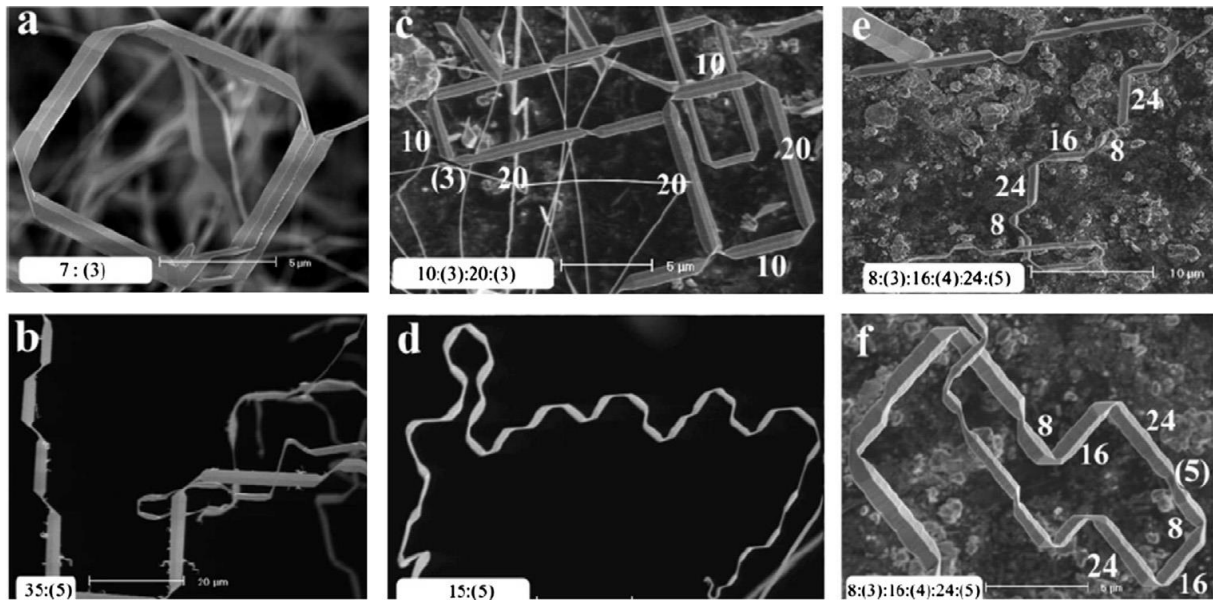


Figure 45 : Images microscopiques électroniques à balayage d'émission de champ (FESEM) des fils segmentés cultivés dans diverses conditions de flux pulsé. Les images sont prises directement à partir du creuset d'alumine. Les chiffres indiquent la durée des impulsions marche et arrêt en secondes. La longueur des segments est codée par la durée de l'impulsion. Réf. [442].

Yang et al. [517] ont fait remarquer que, pour minimiser l'énergie d'interaction électrostatique entre les charges polaires, la nanoceinture dominée par les surfaces polaires tend à se replier, entraînant la formation de nanocycles monocristallins, nanoressorts et nanospirales. Les nanostructures de SnO_2 ont été synthétisées par un procédé à vapeur solide dans un four à tubes horizontal à 800 à 1100 °C. Les structures obtenues sont indiquées à la Fig. 46.

Les nanostructures obtenues sont faites de SnO_2 tétragonal avec les surfaces polaires {011} orientées vers le centre. Le processus de formation a été analysé à partir du modèle d'interaction de la charge polaire. Il a été constaté que les nanoceintures SnO_2 tendent à se plier alors qu'elles se développent longitudinalement. En conséquence, de nombreuses spirales de SnO_2 se sont formées sur le substrat. La croissance de l'anneau, du ressort et des spirales peut être comprise sur la base des surfaces polaires du SnO_2 rutile-structuré. Si les charges sur les surfaces latérales {011} ne sont pas compensées pendant la croissance, le moment de dipôle net à travers les surfaces latérales et l'énergie de surface ont tendance à diverger avec une augmentation de la longueur de la nanoceinture. D'autre part, l'énergie électrostatique due au moment du dipôle peut être minimisée ou neutralisée lorsque la nanoceinture roule pour former un anneau ou une structure en spirale.

La minimisation de l'énergie totale apportée par l'énergie de polarisation électrostatique et l'énergie de déformation élastique détermine la morphologie finale de la nanoceinture SnO_2 , ce qui entraîne la formation de l'anneau ou la multiplication de la spirale en boucle. Curieusement, on peut obtenir un produit semblable à une disquette en utilisant des poudres SnO ou SnO_2 sous une pression plus élevée (500 à 600 Torr) comparativement à $\sim 3 \times 10^4$ Pa utilisées pour le système de nanoceintures [496,518]. Le diamètre typique des disquettes est de 8 à 10 μm .

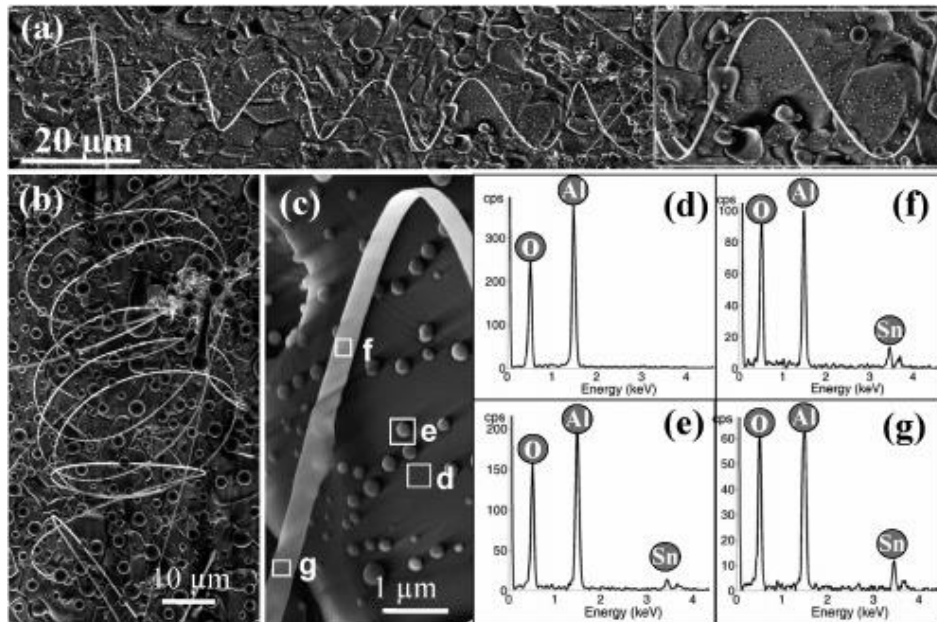


Figure 46 : Le SnO_2 : Champ d'émission microscopique électronique à balayage (FESEM) image de SnO_2 (a) nanoressort. (Inset) Une image agrandie du nanoressort, (b) nanospirales. (c) Une image FESEM à grossissement plus élevé du nanoressort indiquée en (a). (d–g) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) acquis à partir des zones marquées respectivement par d, e, f et g dans le panneau c. Réf. [517].

On a constaté que la température du substrat (la température du substrat diminue habituellement en fonction de la distance par rapport à la position des matériaux de base : plus la distance est grande, plus la température du substrat est basse) a une influence importante sur la morphologie et la structure de phase des nanostructures d'oxyde. Sous la disquette et au fond des substrats produit en bloc de SnO_2 est obtenu. La taille caractéristique est d'environ 10-50 μm . Cependant, en élevant la température de la source à 1100 $^\circ\text{C}$ et en augmentant la pression à $6-8 \times 10^4$ Pa, on a obtenu une structure semblable à la dendrite dans la région à basse température. La branche principale a généralement un diamètre de 150 à 250 nm [519]. Les structures dendritiques, ramifiées, inclinées, en zigzag, en forme de V et en bec comme SnO_2 sont régulièrement obtenues dans différentes conditions de synthèse [519-527]. La structure en zigzag avec une largeur et un angle uniformes, comme indiqué à la Fig. 47, a été synthétisée en oxydant Sn à la température ambiante entre 820 et 950 $^\circ\text{C}$ [528-531]. La structure est formée en changeant les directions de croissance de $[101]$ à $[10\bar{1}]$. Étant donné que la différence d'énergie de surface entre $\{101\}$ et $\{10\bar{1}\}$ est faible, une légère fluctuation des conditions de réaction (pressions partielles des réactifs, température, etc.) peut faire croître le cristal de $\{101\}$ à $\{10\bar{1}\}$.

Les nanostructures en zigzag ou en forme de V se développent radialement à partir de minuscules sites de nucléation dans la paroi du creuset. Une seule courbe se développe généralement sur la base d'une nanoceinture en pré-croissance. Au début, l'espèce de vapeur favorise le dépôt dans les rainures angulaires et entraîne par la suite quelques marches d'atomes.

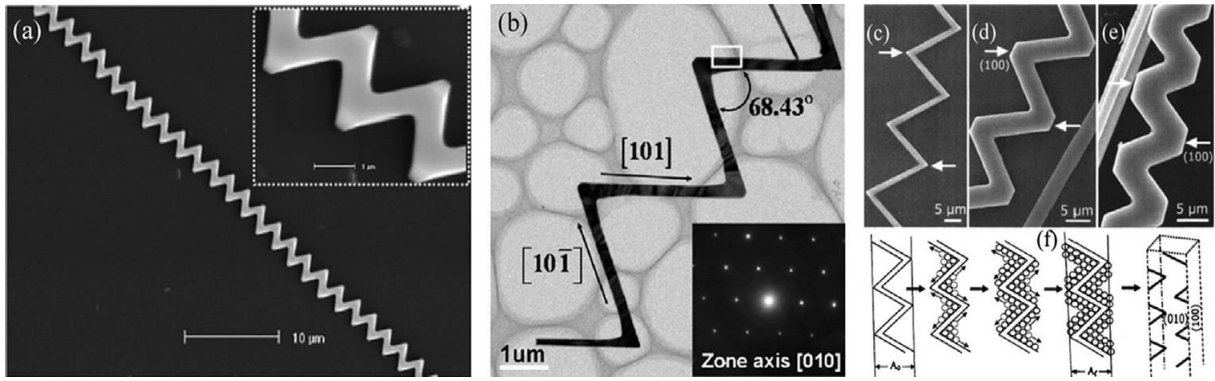


Figure 47 : Images au microscope électronique (FESEM) de SnO₂ en zigzag. **(a)** Image à faible grossissement de l'échantillon avec zigzag plus de la moitié du total. **(b)** Image à fort grossissement d'une structure en zigzag bien périodique avec un angle d'environ 68° ; le médaillon est une image focalisée sur une partie du zigzag. Réf. [528].

Les espèces nouvellement arrivées s'agencent continuellement aux marches parallèles à la surface latérale et s'arrangent elles-mêmes pour maintenir l'équilibre thermodynamique [524,532]. Habituellement, le fil cristallin comme nanostructure ne sont pas des fils cylindriques, mais une forme à facettes qui se compose de certains plans cristallographiques à faible indice. On soutient que la formation de nanostructures en forme de fil pourrait être contrôlée par la cinétique pendant la croissance des cristaux. La probabilité de nucléation bidimensionnelle à la surface d'un fouet a été établie comme suit :

$$P_N = B \exp\left(\frac{\pi S_\Gamma^2}{k_B^2 T^2 \ln \alpha}\right) \quad (51)$$

où P_N est la probabilité de nucléation, B est constant, S_Γ l'énergie de surface de l'aiguille (whister) solide. k_B est la constante de Boltzmann, la température absolue T , et α est le rapport de sursaturation déterminé par un $\alpha = p/p_0$, où p est la pression de vapeur réelle et p_0 la pression de vapeur d'équilibre correspondant à la température T . Ainsi, plus l'énergie de surface est faible, plus la probabilité de nucléation est grande. D'autre part, un atome adsorbé sur une surface à faible énergie a une faible énergie de liaison et une forte probabilité de désorption. La concurrence et la coordination des deux processus sont responsables de la formation des plans de cristaux à faible indice englobant les nanostructures. Par conséquent, la température et le rapport de sursaturation sont deux facteurs de traitement dominants qui aident à la formation nanostructurale en alternant les directions de croissance entre $[101]$ et $[\bar{1}01]$ (voir Fig. 48). La structure de surface et la charge de ces nanoceintures SnO₂ rutilés zigzag ont été étudiées à l'échelle atomique [533].

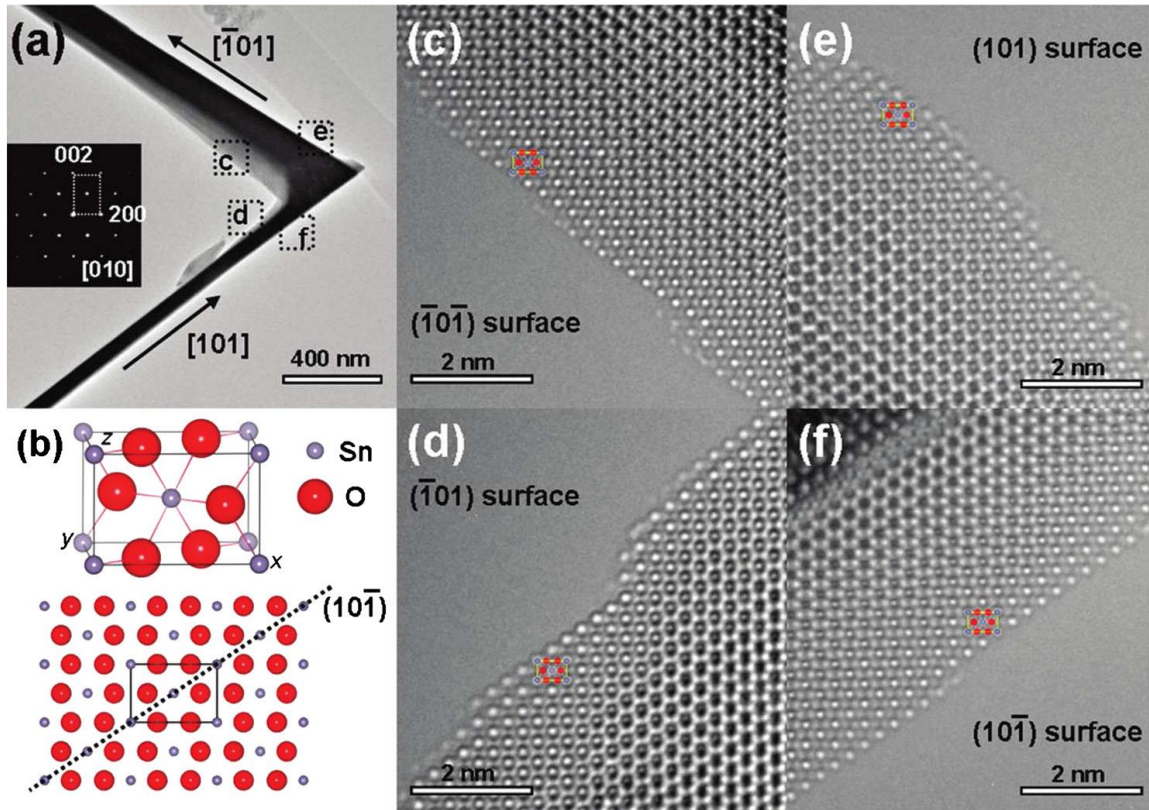


Figure 48 : (a) Images microscopiques électroniques à transmission (TEM) de nanoceinture en zigzag SnO₂. (b) Schéma de la structure rutile de SnO₂ avec projection le long [101] plans de cristal. (c–f) les images haute résolution des quatre 101 surfaces. Réf. [533].

Les surfaces latérales du coin sont équivalentes aux plans $\pm\{101\}$ et $\pm\{10\bar{1}\}$ parallèles à l'orientation de l'observation. Les quatre surfaces de type 101 sont déduites pour se terminer par la couche atomique Sn, qui est la structure dite réduite. L'énergie de surface, S_{Γ} est définie comme l'énergie de surface excédentaire par unité de surface d'une face cristalline particulière comme $S_{(hkl)}$ [371,384]. Pour la formation de facettes A d'orientation $(h_1k_1l_1)$, et d'énergie (par unité de surface) S_{Γ}^A , sur une surface B d'orientation $(h_2k_2l_2)$, et d'énergie S_{Γ}^B selon le signe de l'énergie de formation :

$$\Delta G = S_{\Gamma}^A(h_1k_1l_1)\cos\theta - S_{\Gamma}^B(h_2k_2l_2) \quad (52)$$

où θ est l'angle entre les plans A et B. Le facteur $\cos\theta$ tient compte de la surface si des facettes ont été formées. Si l'expression ΔG est positive, la surface A n'est pas thermodynamiquement stable, et la croissance des facettes B sur A est possible. D'autre part, si elle est négative, les facettes B ne peuvent pas être formées [521]. En fait, comme l'ont conclu Lu et al. [533], la surface terminale de Sn n'est pas une surface polaire, étant stable électrostatiquement. Ainsi, $\{101\}$ surface n'est pas une surface polaire et donc la nanostructure en zigzag est une structure très stable. La croissance du nanofil de jonction est décrite schématiquement à la Fig. 49 [519].

Après le changement du SnO en SnO₂ et en espèces de Sn, des gouttelettes de Sn liquides sont formées et absorbées des espèces de SnO₂ et de Sn. Les nanofils SnO₂ se précipitent et grandissent alors que la goutte est saturée. Certaines espèces de Sn sont transportées en aval par le flux de gaz porteur et entrent en collision et adhèrent à la surface nouvellement formée de nanofils SnO₂ formant des nanogouttelettes de Sn. Ces nanogouttelettes de Sn absorbent également les espèces de SnO₂ et de Sn et catalysent la croissance des premiers nanofils ramifiés. Pour les nanogouttelettes de Sn adhèrent à la surface des nanofils de la première branche, il peut catalyser la deuxième croissance de nanofils de la branche. La croissance de multiples jonctions de nanofils SnO₂ ramifiés se termine lors du refroidissement.

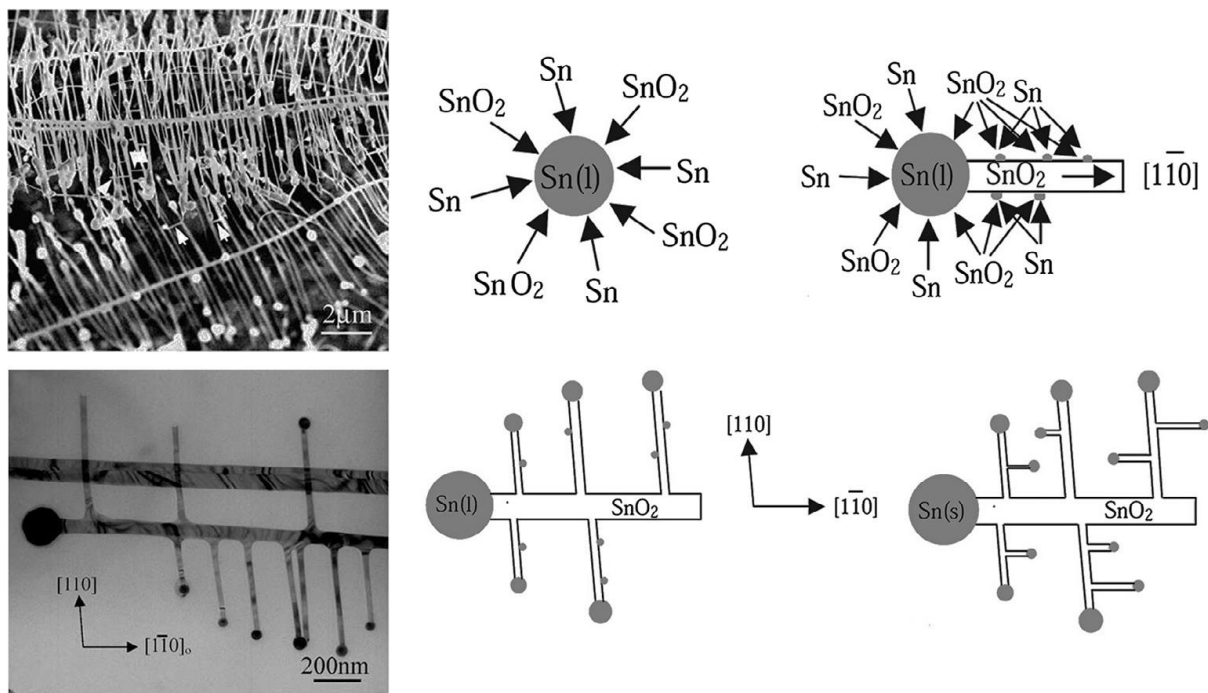


Figure 49 : Schéma d'un mécanisme VLS auto-catalytique décrivant le processus de croissance de la nanojonction de SnO₂ ramifiée multiple. Réf. [519].

Huang et al. [41] ont signalé l'utilisation de plasma pour modifier la microstructure des couches minces de SnO₂ déposées par CVD (PECVD) à amplification plasmatique. Après le traitement plasma, des nanotiges monodimensionnelles SnO₂ uniformes ont été produites à partir de films bidimensionnels. Des images microscopiques ont montré [101] un axe de zone parallèle au grand axe de la tige nanométrique, indiquant la direction de croissance [101] préférée des nanotiges SnO₂. Récemment, des nanotiges uniformes en forme d'aiguille de 5 à 15 nm de diamètre et de 160 à 300 nm de longueur ont été déposées avec succès sur la plaquette Si/SiO₂ par la PECVD [534,535]. Les images microscopiques électroniques sont montrées à la Fig. 50.

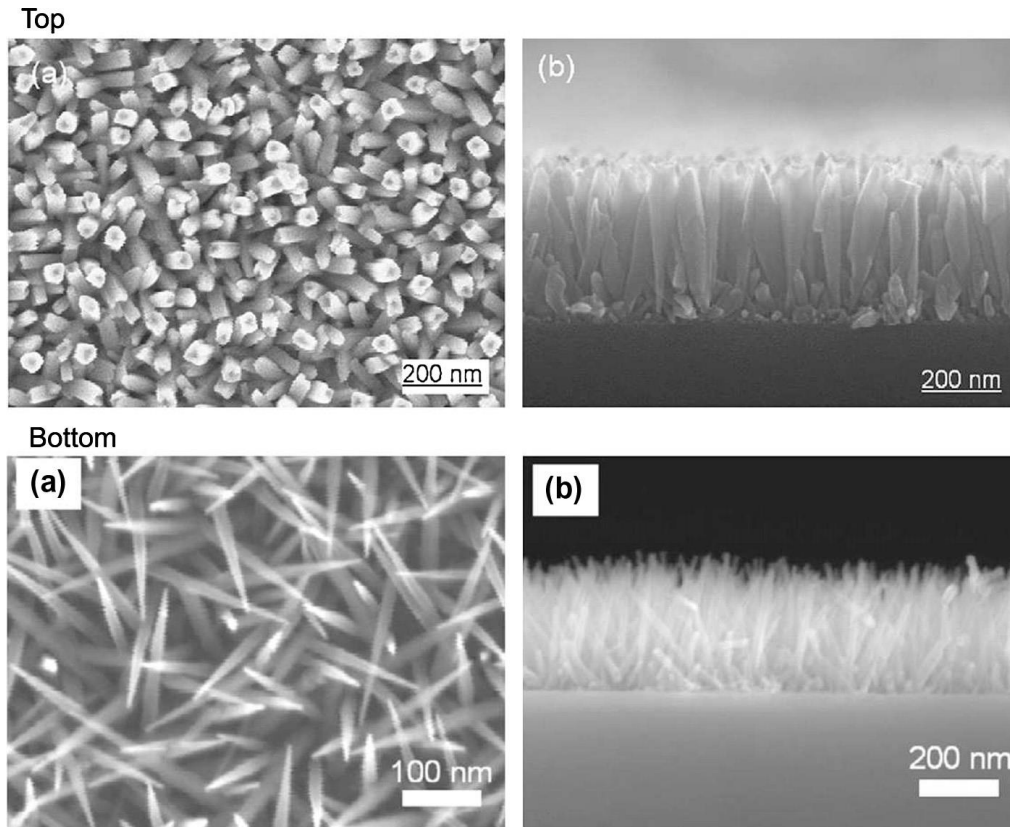


Figure 50 : Images planaires et transversales de microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) des réseaux de nanocolonnes SnO₂ déposés par injection liquide-PECVD. Réf. [103,534].

On remarque qu'en général, les nanotiges de SnO₂ cultivées sur un substrat Si sont plus minces et plus pointues que celles cultivées sur des substrats SiO₂/Si [535]. Les nanotiges de SnO₂ cultivées sur les wafers de Pt/Ti/SiO₂/Si et Au/Ti/SiO₂/Si sont clairsemées et grasses. Des réseaux de nanotiges de SnO₂ uniformes et pointus peuvent également se développer sur des substrat en acier inoxydable. Il est souligné que les nanorods de SnO₂ se développent mieux sur les substrats en wafer lisses. Ainsi, la croissance contredit le mécanisme de croissance de type volcano, qui a déclaré que les points singuliers à la surface des substrats agissent comme des centres de croissance et favorisent la croissance des nanostructures d'oxyde en raison de l'impact sélectif des espèces plasmatiques chargées [536]. Selon le mécanisme de croissance proposé, le SnO₂ est d'abord déposé sur les substrats et forme une mince couche de cristaux de graines de SnO₂ servant de sites de nucléation. Ensuite, les graines de SnO₂ croissent en continu le long de leur direction de croissance préférentielle [110] pour minimiser l'énergie de surface. Ce mécanisme appuie les travaux antérieurs de Huang et al. [41]. On peut mentionner ici que Ma et al. [537] ont obtenu des réseaux de nanotiges de SnO₂ en forme de cône par approche thermique conventionnelle par évaporation sur une maille commune en acier inoxydable sans catalyseur.

On a utilisé la CVD à plasma hyperfréquences pour obtenir une morphologie semblable à celle de la nanotige sur un substrat Si avec un revêtement d'au [435]. La structure en forme de nanotige a été obtenue après un temps de réaction de 4 min, tandis que le temps de réaction

plus long a produit une structure en forme de coin avec une section transversale décroissante progressive. Pour le substrat sans revêtements d' Au, aucune nanotige apparent n'a été trouvé pour un temps de croissance de plus de 10 min. Apparemment, l'utilisation de l' Au facilite la croissance des nanotiges, en particulier pendant la période de nucléation. Chen et al. [538] ont travaillé sur des nanofleurs SnO₂ tridimensionnelles qui se sont formées sur un substrat de titane par pyrolyse thermique d'un dilaurate de dibutylétain précurseur organométallique de Sn. Le procédé PLD a été utilisé avec succès pour obtenir le nanofil fritté de SnO₂ sur des substrats Si (100) à température ambiante [539–543]. Le laser a été utilisé à une fréquence de répétition de 5 Hz à un angle incident de 45° par rapport à la cible frittée polie de SnO₂, tournant à une vitesse de 15 tr/min. Le temps de dépôt laser pulsé est d'environ 6 h. La substance ablatée a été recueillie sur un substrat Si (100), à 4 cm de la cible. La pression d'oxygène de base dans la chambre de dépôt était d'environ 3×10⁻⁴ mbar. On a observé dans la structure obtenue qu'il n'y avait pas de gouttelettes sphériques au sommet de ces nanofils. Cette observation suggère que les nanofils ne se développent peut-être pas par le mécanisme VLS [544]. Des images microscopiques électroniques ont révélé que les nanofils sont structurellement parfaits et uniformes, et que les diamètres varient de 10 nm à 30 nm, et les longueurs de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres [539,545].

Leonardy et al. [520] ont décrit la méthode de synthèse pour déposer thermiquement des nanofils inclinés sur les substrats Au/saphire (SA) (100) et Au/saphire (SA) (110). L'alignement du nanofil a été attribué à l'épitaxie des substrats. Une illustration schématique de la structure obtenue et de la croissance est montrée à la Fig. 51, qui résume la discussion sur les facettes cristallographiques des nanofils de SnO₂ sur SA (100).

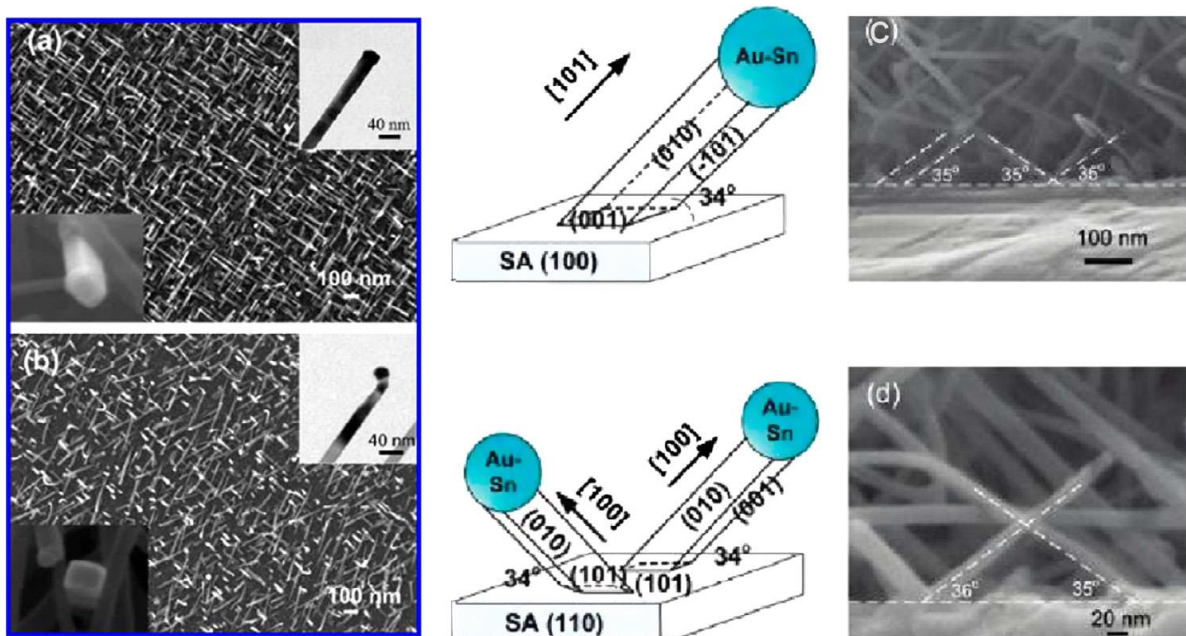


Figure 51 : Une vue en coupe transversale des nanofils inclinés, qui ont été cultivés sur (b) SA(100) et (d) SA(110), avec leurs angles d'inclinaison marqués ainsi qu'une schématique pour enfermer les facettes du nanofil SnO₂ cultivées sur (a) SA(100) et (c) SA(110) sont montrés. Réf. [520].

Le fil pousse dans la direction $[101]$ et est entouré par les facettes $\{010\}$, $\{0\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}\}$, et $\{\bar{1}01\}$. Pour les deux nanofils de SnO_2 sur SA (100) et (110), ils sont tous deux inclus par $\{010\}$, mais diffèrent dans les facettes $\{\bar{1}01\}$ et $\{001\}$. Il est vu de la figure de droite que pour la plupart des fils, une goutte d'or alliée peut généralement être trouvée au front de la croissance avant. La graine d'alliage d'or peut ne pas être sphérique en forme ou à droite sur le dessus du fil, mais presque la même taille avec le fil SnO_2 .

Il a été observé que la croissance de nanofils par le procédé VLS déposé sur des substrats monocristallin Al_2O_3 et TiO_2 de différentes orientations qui sont revêtus d'une mince couche de catalyseur d'or [546] présentent une relation épitaxiale définie. Cependant, le SnO_2 monocristallin se développent aléatoirement sur le substrat de SiO_2 plaqué or. Les nanostructures obtenues sont montrées dans le panneau supérieur de la Fig. 52. On observe que les nanofils cultivés sur le SiO_2 sont orientés aléatoirement. Les nanofils cultivés sur les substrats Al_2O_3 (110) et TiO_2 (110) sont très texturés avec des orientations $[101]$ et $[110]$, respectivement.

Pour les nanofils cultivés sur un substrat TiO_2 (110), on observe que la majorité des fils croissent avec une orientation $[101]$, tandis qu'une petite fraction a une orientation $[200]$. La Fig. 52 illustre schématiquement la relation d'orientation transversale et dans le plan pour la croissance des nanofils de SnO_2 sur les substrats TiO_2 (100), TiO_2 (110) et Al_2O_3 (110). Le panneau central de la figure illustre schématiquement la relation d'orientation transversale et dans le plan pour la croissance des nanofils de SnO_2 sur les substrats TiO_2 (100), TiO_2 (110) et Al_2O_3 (110) en fonction des résultats des rayons X. Le panneau inférieur montre l'analyse microstructurale qui a révélé que l'interface entre le nanofil et le catalyseur possède un alignement $[101]$, indiquant la croissance atomique couche par couche des nanofils. L'interface oblique anormale du nanofil-Au est peut-être le résultat de l'inclinaison des gouttelettes du catalyseur liquéfié par le nanofil en saillie dont l'angle d'inclinaison et l'alignement de surface sont obligatoires pour la croissance anisotrope [547].

Des nanotiges de SnO_2 verticalement alignées ont été cultivées sur des substrats Si revêtus d'or (Au) par chauffage inductif à haute fréquence en présence de poudre de graphite par Li et al. [548] et en présence de chlorure de zinc (ZnCl_2) en poudre sur substrats de Si par Wang et al. [549]. Fig. 53 montre la coupe transversale et la vue du dessus de la nanotige de SnO_2 telle que préparée. Dans le premier cas, la croissance de la nanotige a été attribuée au mécanisme VLS assisté par catalyseur/oxyde. Toutefois, dans ce dernier cas, il a été démontré que la présence de ZnCl_2 contribue à la croissance.

Le dépôt sélectif sur site de nanofils est obtenu en faisant pousser des nanofils sur des films d'au préformés fabriqués soit par une technique de masquage de l'ombre appliquée pendant la pulvérisation d'au sur les substrats ou en utilisant un processus de décollage lithographique standard. Des nanostructures unidimensionnelles ont été obtenues uniquement dans la région où des sites aurifères catalytiques étaient disponibles, alors qu'aucune croissance de nanostructures n'a été observée sur une plaquette nue [198,546,550]. Comme le montre la Fig. 54, des structures semblables à des tranchées ont été fabriquées selon un processus photolithographique en plusieurs étapes décrit par Jung et al. [551].

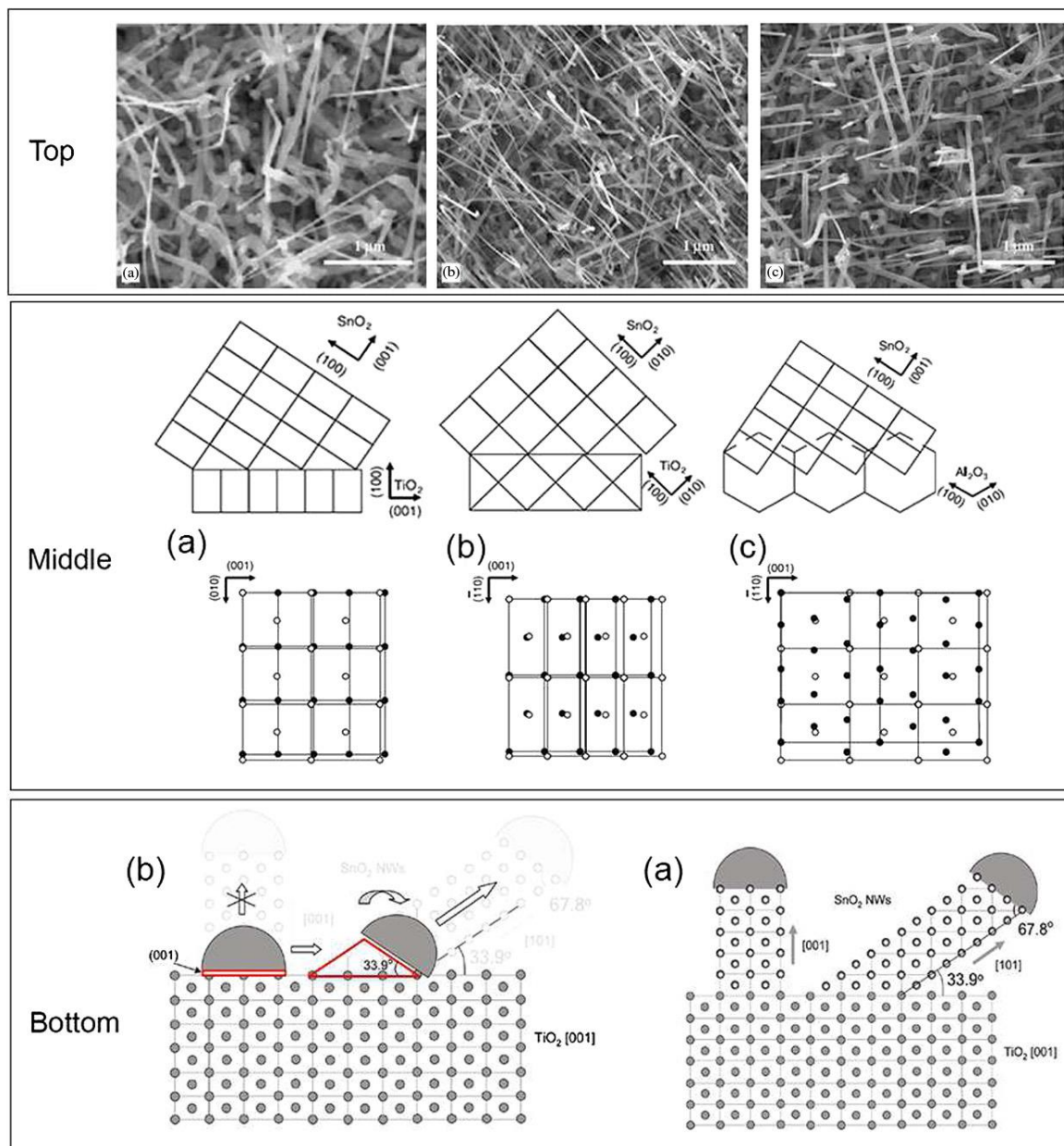


Figure 52 : *Le haut* : Images microscopiques électroniques à balayage d'émission de champ (FESEM) de la croissance des nanofils SnO_2 sur : (a) SiO_2 (wafer de Si oxydé), (b) a-cut Al_2O_3 , et (c) substrat de TiO_2 (100) avec un substrat-précurseur distance de 1 cm. *Le milieu* : Illustration schématique de la relation d'orientation et de l'asymétrie-réseau pour la croissance des nanofils de SnO_2 sur : (a) TiO_2 (100), (b) TiO_2 (110), et (c) substrats de Al_2O_3 (110) représentés sous forme de dessins transversaux et dans le plan. Pour les vues dans le plan, les cations Sn^{4+} et le substrat (Ti^{4+} et Al^{3+}) sont respectivement représentés en cercles ouverts et fermés. Réf. [546]. *Le bas* : Modèle schématique de croissance des nanofils de SnO_2 commandés sur substrat TiO_2 (001). (a) [001] versus [101] directions. (b) Modèle de croissance d'incubation. Réf. [547].

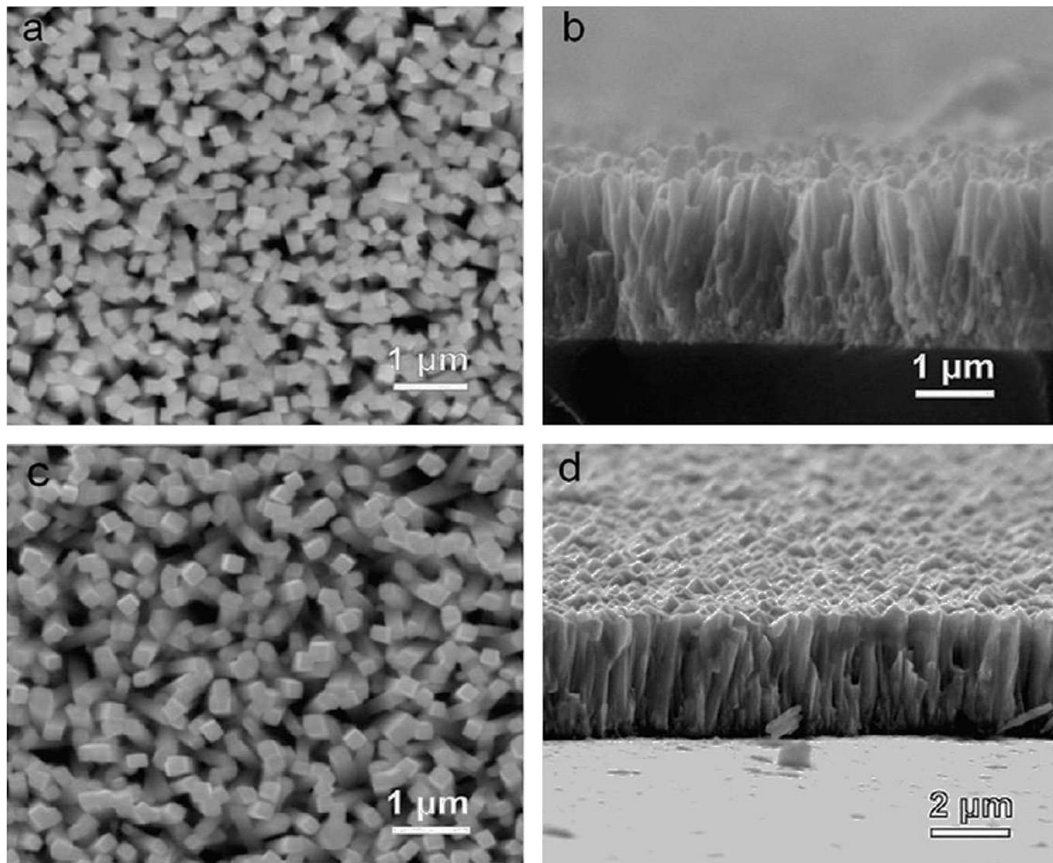


Figure 53 : Images microscopiques électroniques (FESEM) à balayage de champ de vue supérieure et transversale des réseaux de nanotiges de SnO_2 tels que préparés sur (a et b) le substrat de verre quartz, (c et d) le substrat de verre conducteur. Réf. [549].

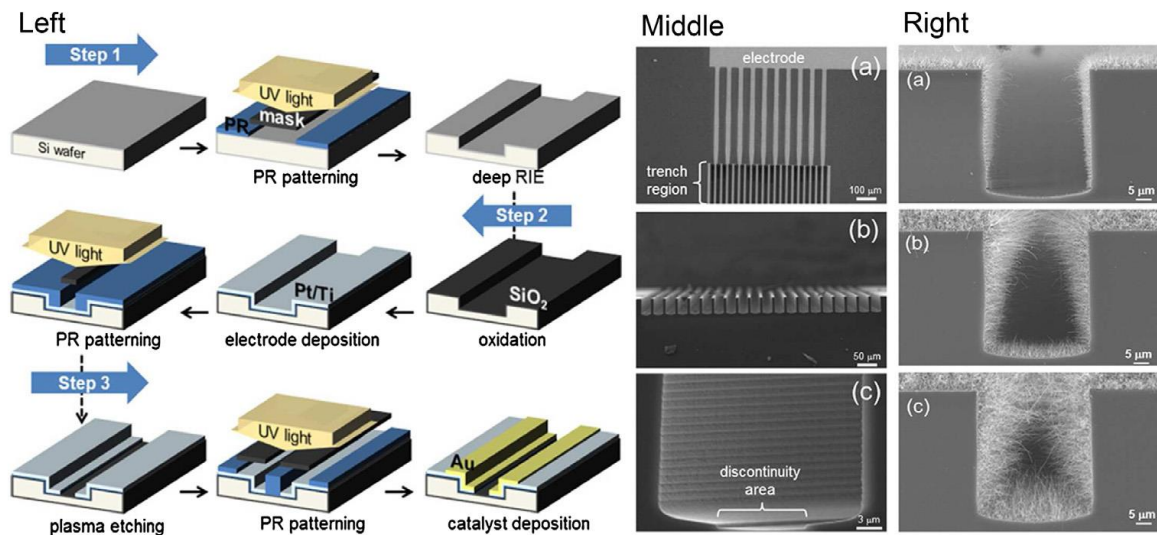


Figure 54 : À gauche : Schéma du procédé photolithographique utilisé pour la préparation de la structure de la tranchée. Au milieu : Image type en plan d'un réseau de tranchées. À droite : Images transversales montrant les nanofils SnO_2 en réseau à l'intérieur de la tranchée avec une largeur de 20 μm par rapport au temps de croissance : (a) 2 min, (b) 5 min et (c) 10 min. Réf. [551].

Dans la phase finale de fabrication de la couche supérieure d' Au (3 nm) déclenche la croissance sélective des nanofils de SnO₂ par la méthode de croissance VLS. La couche supérieure d' Au a servi de couche catalytique pour la croissance sélective (voir Fig. 55).

Les observations ci-dessus indiquent que l'hétéroépitaxie assistée par catalyseur régit essentiellement la croissance de nanostructures à rapport axial élevé, probablement en raison du rôle des particules de catalyseur comme modèles pour la croissance préférentielle.

Une méthodologie unique et efficace a été proposée par Lee et al. [552] pour contrôler les diamètres des nanofils semi-conducteurs grâce à une méthode polyvalente d'impression par contact pour obtenir un nanocatalyseur de taille contrôlée par taille-tampons de nanomètre à base de carbone.

Les réseaux de nanopoteaux (nanoposts) de carbone alignés verticalement, dérivés de modèles d'alumine nanoporeux, sont utilisés comme tampons nanométriques pour l'impression de nanoparticules de catalyseur. Le diamètre du nanopoteau de carbone peut être modifié en ajustant la dimension des pores des gabarits. Sur les nanopoints d' Au imprimés par contact dans une distribution de taille uniforme, les nanofils SnO₂ semi-conducteurs sont cultivés sur les catalyseurs d' Au imprimés par contact grâce à une réduction carbothermique qui a été suivie par la méthode CVD via un mécanisme de croissance VLS. Les images SEM ont révélé des nanoparticules d' Au défectueuses en raison du chargement insuffisant de la solution d'encre d' Au sur les extrémités individuelles des réseaux de nanopoteaux de carbone ((nanoposts) CNP), mais les nanofils obtenus représentaient une morphologie d'une ligne lisse et droite avec les gouttelettes d'alliage indiquées à l'extrémité de chaque nanofil.

Avec l'avancement de diverses techniques de croissance et la modélisation de la croissance de la nanostructure, il devient plus facile pour la fabrication de dispositifs à des fins spécifiques et d'exploiter le potentiel de différentes nanostructures. Il sera montré dans la section suivante, que la croissance nanostructurale en milieu de solution est également très efficace pour produire beaucoup plus de nanostructures diversifiées avec facilité. En résumé, sur la base d'expériences et de théories, il est constaté que la force motrice thermodynamique, la différence d'énergie libre de Gibbs entre deux phases, est toujours responsable du choix de la forme dans les différents stades de croissance tels que la nucléation, la croissance, et la transition structurelle des nanostructures, ce qui implique que la force motrice thermodynamique est une des origines physiques causant la transformation morphologique intéressante dans la croissance de diverses nanostructures.

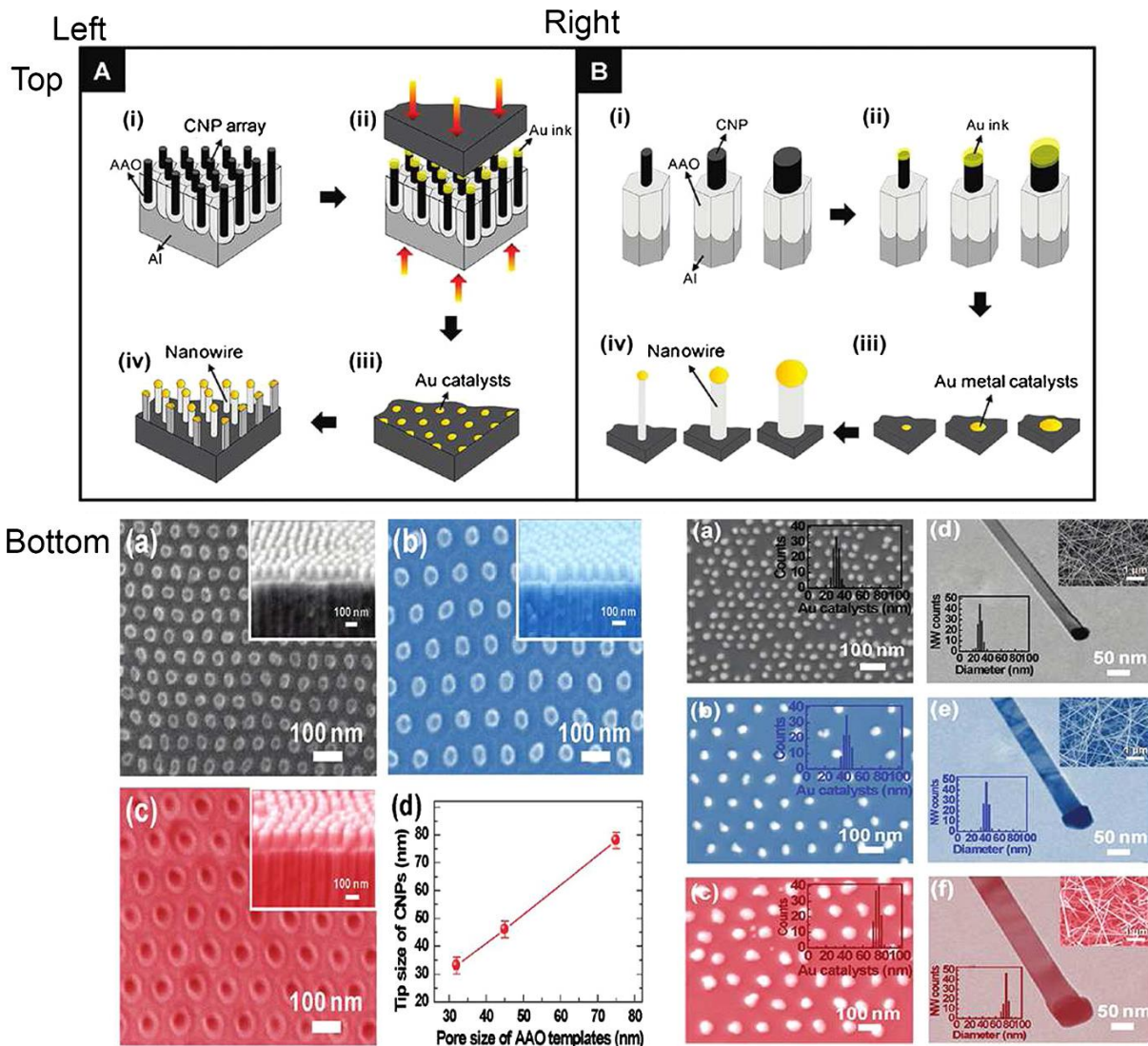


Figure 55 : *En haut :* Les diagrammes schématiques représentent (A) l'ensemble de la procédure, qui comprend (i) la fabrication des timbres CNP, (ii) l'impression de contact de l'encre Au, (iii) la préparation des catalyseurs métalliques Au, et (iv) la croissance des nanofils semi-conducteurs au-dessus des catalyseurs Au de contact imprimés par le processus VLS; et (B) le modèle conceptuel de la fabrication de nanofils semi-conducteurs de taille contrôlée par le processus de contact-impression utilisant le nanopoteau de carbone (CNP) timbres avec différents diamètres de pointe : (i) des pointes CNP de différentes tailles, (ii) de l'encre d' Au qui a été chargée sur les pointes CNP, (iii) des catalyseurs d' Au imprimés par contact à partir des pointes CNP, et (iv) des nanofils cultivés sur les catalyseurs d' Au de taille contrôlée. *En bas à gauche :* Images microscopiques électroniques à émission de champ (FESEM) des timbres CNP qui ont différents diamètres de pointe de (a) 33, (b) 46 et (c) 78 nm. *En bas à droite :* Images microscopiques électroniques d'émission de champ (FESEM) et microscopiques électroniques de transmission (TEM) des catalyseurs d' Au imprimés par contact qui affichent la taille moyenne de (a) 30, (b) 42, et (c) 71 nm, respectivement. Réf. [552].

8.8. Pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolysis) :

Dans la pyrolyse par pulvérisation, la température de dépôt et la taille initiale des gouttelettes sont les principaux paramètres contrôlant le dépôt de film, les propriétés et la morphologie de surface, l'épaisseur et le collage. Dans ce processus, des gouttelettes de taille micrométriques de précurseurs liquides sont produites, qui sont pulvérisées sur un substrat chauffé par pulvérisation aérosol ou ultrasonique, suivies de l'évaporation du solvant et de la condensation du soluté [409,553]. En général, la pyrolyse par pulvérisation offre un faible coût d'exploitation, des installations simples, un potentiel de production de masse et une grande couverture de surface. La taille et la distribution des particules dépendent des gouttes liquides et de leur distribution, du processus d'évaporation d'un solvant et de la propriété des matières premières. Traditionnellement, la pyrolyse par pulvérisation est utilisée pour déposer des couches minces de divers matériaux d'oxyde, y compris le SnO₂ [554-556]. La méthode de pyrolyse par pulvérisation a été utilisée par Paraguay-Delgado et al. [91,557]. Cependant, il existe d'autres travaux sur la croissance nanostructurale de SnO₂ par cette technique [558]. La synthèse par pyrolyse par pulvérisation implique l'atomisation d'une solution précurseur dans de très petites gouttelettes discrètes. Ces gouttelettes sont ensuite transportées dans le tube, où le solvant s'évapore et l'espèce dissoute réagit pour former les composés désirés. Les nanotiges ont été obtenues sur la surface du tube, principalement dans une direction radiale, c.-à-d. perpendiculaire au verre et sont recueillies par simple grattage ou au moyen d'un bain d'acétone ultrasonique. Les structures obtenues sont en général homogènes et croissent dans des directions préférentielles [001] et observées en orientation [010], [559].

8.9. Electro-rotation (Electrospinning) :

L'électrofilage ou électro-rotation est un processus qui crée des nanofibres ultrafines à l'aide d'un jet de solution de polymère chargé électriquement. Le procédé consistait en général en une pipette pour maintenir la solution de polymère, deux électrodes et une alimentation en tension continue dans la plage des kilovolts.

Le polymère tombe de l'extrémité de la pipette est aspiré dans une fibre en raison de la haute tension. Le jet est électriquement chargé et la charge fait plier la fibre de telle sorte que chaque fois que la fibre de polymère crée une boucle, son diamètre est réduit. La fibre est recueillie comme toile sur la surface d'une cible mise à la terre [560,561]. Un schéma de l'arrangement est montré dans la Fig. 56. Le choix du solvant approprié, la pression de vapeur, la tension superficielle, la viscosité du solvant et la tension sont les facteurs déterminants de la croissance de la nanofibre.

La formation de nanofibres ultrafines a été attribuée à l'instabilité de flexion associée au jet électrofilé. Le jet à proximité du substrat est instable et forme une région conique composée de fils simples et rapidement cintrés [562,563]. Des études expérimentales ont révélé que le processus de filature implique une instabilité fouettée causée par l'interaction électrostatique entre le champ électrique externe et les charges superficielles du jet [564]. La formation de fibres avec des diamètres fins est principalement obtenue par l'étirement et l'accélération du filament fluide dans la région d'instabilité. Les nanofibres obtenues présentent une gamme de caractéristiques et de propriétés uniques qui se distinguent des nanostructures

unidimensionnelles fabriquées à l'aide d'autres techniques. Par exemple, les nanofibres électrofilées sont extrêmement longues, parce que, l'électrofilage est un processus continu, les fibres peuvent être aussi longues que plusieurs centaines de mètres. Les fibres sont recueillies sous forme de tapis non tissé tridimensionnel entrelacé en raison de l'instabilité de flexion du jet de filature. Deuxièmement, la surface de la fibre est recouverte de polymère long, enchaîné et commandé. On a constaté que les chaînes en polymère sont allongées et alignées le long de l'axe des fibres. Il a également été établi que le développement de l'orientation dans les fibres dépend des diamètres des fibres [564].

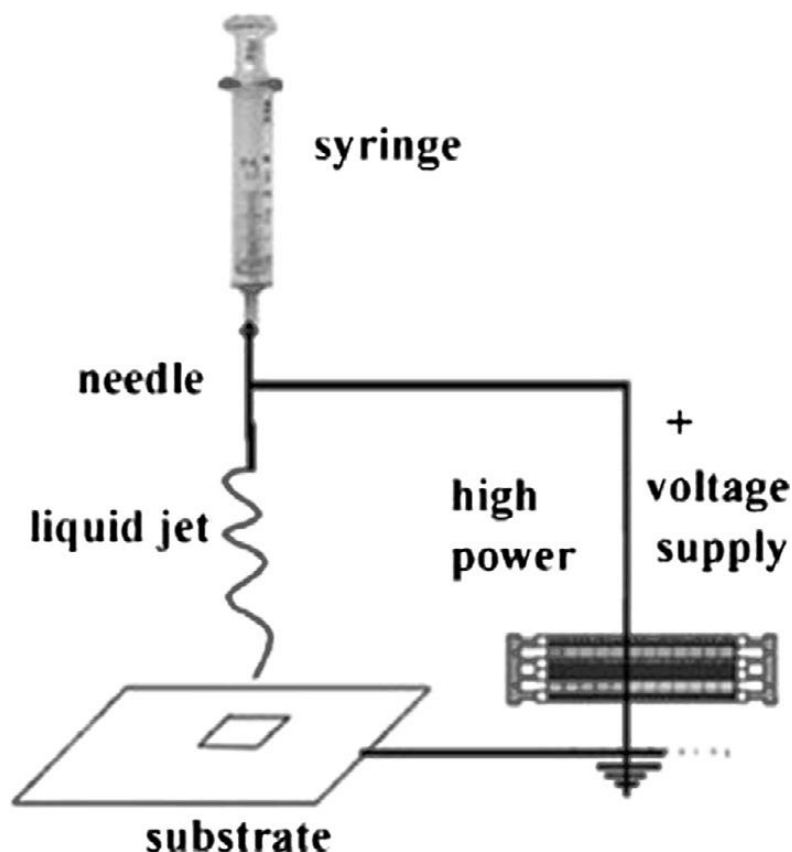


Figure 56 : Le système de filature électrique. Le système d'électrofilage se compose d'une seringue et d'une aiguille à bout émoussé, d'une électrode de terre en tant que collecteur, et d'une alimentation haute tension avec une sortie de courant faible (limitée à quelques mA) pour générer un champ électrique statique. Réf. [560].

Des nanofibres, des nanotubes et des structures monodimensionnelles de type nanofleurs étaient régulièrement produits par des méthodes électro-rotation [566-568]. Comme mentionné dans le texte, la nature et le type de solvants jouent un rôle prépondérant dans les structures obtenues, de sorte que divers rapports ont mis en évidence l'utilisation de solvants spécifiques pour obtenir une nanostructure particulière [569,570]. En raison de la structure poreuse particulière de SnO_2 , les fibres électrofilées constituées de nanoparticules sont très efficaces pour catalytiques, batteries de stockage en Li et les applications de détection. La performance a été encore améliorée par l'exploitation de la polyvalence de la filature électrostatique et la préparation de nanotubes poreux SnO_2 , qui a livré une décharge élevée

[571]. Les fibres poreuses rutiliques SnO_2 sont préparées par synthèse à partir d'une solution précurseur de poly (oxyde d'éthylène) (PEO), de chloroforme (CHCl_3) et de diméthylènedécanoate de Sn ($\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sn}$) [572]. Wang et al. [570] ont récemment signalé des microtubes creux de SnO_2 pour des caractéristiques photocatalytiques efficaces, avec une dégradation ultra-rapide et une répétabilité stable. Un nouveau peroxyde d'hydrogène à base de nanotubes composites Ag/SnO_2 a été obtenu par frittage direct du poly électrofilé (vinylpyrrolidone)/fibres composites précurseurs SnCl_2 [565].

Les images TEM des tubes de la Fig. 57 montrent que l'élément Ag (~ 20 nm) est uniformément distribué le long de la surface du nanotube avec des diamètres qui sont dans la gamme de 150 à 250 nm [565]. Dans un article très récent, Krishamoorthy et al. [573] ont démontré une production à grande échelle de nanofibres SnO_2 alignées avec une méthode de filage électrostatique à buses multiples combinée à un collecteur de tambour rotatif à écran d'air. Le taux de production par cette approche multi-buses est plusieurs fois plus élevé que celui de la monobuse électrofilante. Le diamètre et la longueur moyens des fils étaient de 75 ± 25 nm et 19 ± 2 μm , respectivement. La tension appliquée était de 15 kV. La vitesse du tambour rotatif a été optimisée et réglée à 1200 rpm pour obtenir des nanofibres de bonnes qualités et bien alignées. La distance entre la buse et le collecteur a été fixée à 10 cm. Les compositions des solutions polymères PVP ont été optimisées pour l'électro-spin et aligner les nanofibres PVP dans les mêmes conditions de filature électrostatique que celles du composite SnO_2/PVP nanofibres.

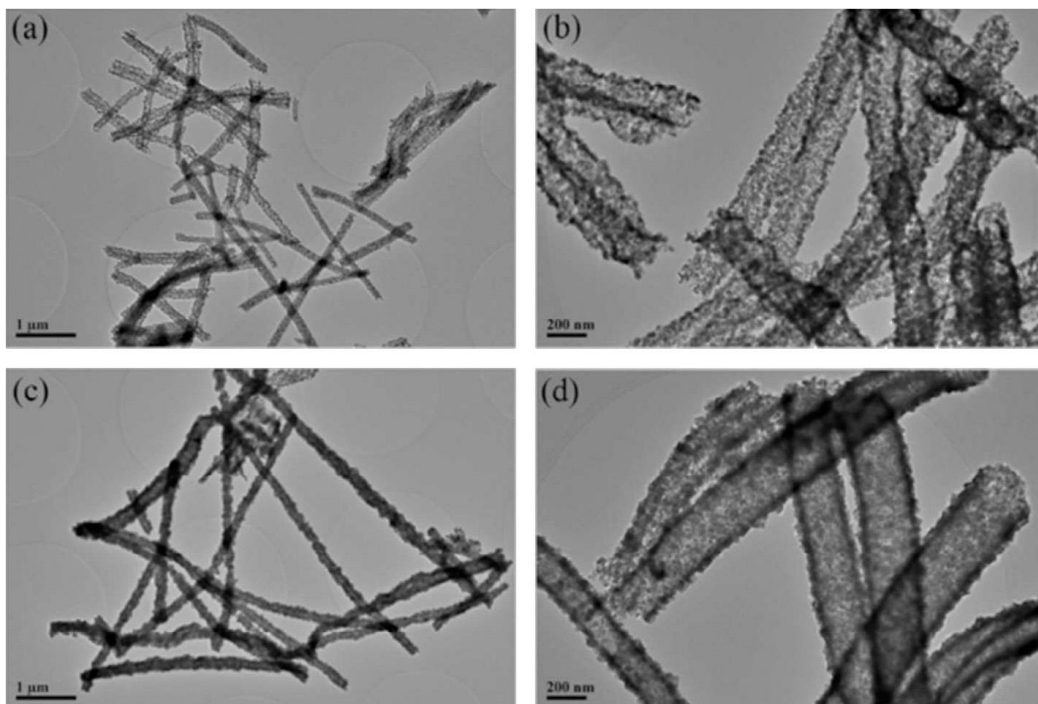


Figure 57 : Images microscopiques électroniques à transmission à faible et à fort grossissement (TEM) de (a et b) nanotubes SnO_2 et (c et d) nanotubes composites Ag/SnO_2 (c et d). Réf. [565].

8.10. Synthèse par voie chimique humide (*Wet chemical synthesis*) :

Depuis les dernières décennies il y a eu un intérêt croissant pour les cristaux de très petites dimensions, c.-à-d. approximativement entre 1 et 10 nm. La synthèse des blocs de construction de nanocristaux est la première étape de la formation des assemblages de nanocristaux. Très souvent, on utilise des méthodes chimiques humides qui conduisent à des nanocristaux colloïdaux présents dans la dispersion. Il est possible de préparer des nanocristaux colloïdaux composés d'atomes métalliques nobles, de métaux de transition et de nombreux composés semi-conducteurs. Pour cela, il est souhaitable d'avoir des nanocristaux solubles qui sont chimiquement stables, qui ne sont pas agrégés en solution et exempts de défauts, bien définis en termes de taille, de forme et de chimie de surface. La synthèse chimique humide est essentiellement une approche ascendante (discutée plus haut). Dans ce processus, les atomes sont regroupés et pour de plus grands agrégats soit à l'échelle nanométrique, soit à l'échelle micro. La synthèse de sol-gel, l'auto-assemblage, la synthèse hydrothermique, les micelles inversées ou la croissance assistée par matrice (modèle) sont des exemples de technique de la catégorie ascendante. Les nanocristaux cultivés dans ce processus ont plusieurs centaines d'atomes, ce qui signifie que la structure peut croître en taille jusqu'à l'ordre micronique. L'une des différences fondamentales entre les nanomatériaux et les matériaux à l'échelle micro est le fait que les surfaces à l'échelle nanométrique sont plus actives et contiennent un plus grand nombre d'atomes [409]. À l'échelle nanométrique, l'énergie de surface élevée donne aux matériaux une instabilité thermodynamique ou une stabilité métallique. Un système est dit en équilibre thermodynamique quand il est à son état énergétique le plus bas, qui correspond au minimum de fonction G (énergie Gibbs). Un des défis fondamentaux de la fabrication et du traitement des nanomatériaux est de surmonter l'énergie de surface et d'empêcher la croissance de la nanostructure ou des nanomatériaux afin de minimiser leur énergie de surface globale [574-576]. La croissance et la fabrication des matériaux nanostructuraux ainsi, sont implicitement liés à l'énergie de Gibbs. L'ordre à longue portée peut générer des nanocristaux monodispersés, qui peuvent se réorganiser en structures à facettes, telles que pyramide, ou cube [577]. La forme d'équilibre peut être directement dérivée des énergies de surface par la construction Wulff [578], dans laquelle la distance perpendiculaire h_i , de la $i^{\text{ème}}$ face au centre d'un cristal de chaque face est proportionnelle à son énergie de surface, S_{Γ_i} . Claesson et al. [579] ont discuté des forces attractantes à long terme entre les surfaces hydrophobes. Tsao et al. [580] ont observé que l'attraction à longue distance entre une surface hydrophobe et une surface polaire est plus forte que celle entre deux surfaces hydrophobes. La formation de nanoparticules ne se fait généralement que par la nucléation et les stades de croissance. Pour la formation de nanoparticules par nucléation homogène, une sursaturation des espèces de croissance doit être créée. Une réduction de la température d'un mélange d'équilibre, comme une solution saturée, entraînerait une sursaturation. Autrement, la sursaturation est obtenue par réaction chimique in situ en convertissant des produits chimiques hautement solubles en produits chimiques moins solubles.

L'excès global d'énergie, ΔG , entre une petite particule solide d'un soluté et le soluté en solution est égal à la somme de l'énergie de surface excédentaire, ΔG_S , et de l'énergie excédentaire en volume, ΔG_V . ΔG_S est l'énergie excédentaire entre la surface de la particule et le massif de la particule et est proportionnelle au carré de la taille de la particule (r^2). ΔG_V est

l'excès d'énergie entre une particule très grande et le soluté dans la solution et est proportionnelle à r^3 . Ainsi, nous avons :

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + 4\pi r^3 \Delta G_V / 3 \quad (53)$$

γ est la tension interfaciale entre la surface cristalline en développement et la solution sursaturée, où la ΔG_V est une quantité négative. ΔG_S est une quantité positive.

Les deux termes à droite de l'équation (53) ont des signes opposés et dépendent différemment de r . Par conséquent, l'énergie Gibbs de formation, ΔG , passe à travers un maximum, comme le montre la Fig. 58. Cette valeur maximale ΔG_{crit} , correspond au noyau critique, r_c , et pour un amas sphérique peut être obtenue par réglage :

$$\frac{dG}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \quad (54)$$

Par conséquent,

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (55)$$

où la ΔG_V est une quantité négative. Des équations (53) et (54) nous obtenons :

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (56)$$

Ainsi, ΔG_{crit} est la barrière énergétique qu'un processus de nucléation doit surmonter et r_c représente la taille minimale d'un noyau sphérique stable. Un noyau plus petit que r_c se dissoudra dans la solution pour réduire l'énergie globale, tandis qu'un noyau plus grand que r_c est stable et continue de croître plus grand. On l'appelle Ostwald Ripening [409,410]. Par conséquent, il y aurait une diffusion nette du soluté de la proximité de la petite particule à la proximité de la grande particule. Pour maintenir l'équilibre, le soluté se dépose à la surface de la grande particule, tandis que la petite particule doit continuer à se dissoudre pour compenser la quantité de soluté diffusée. Par conséquent, les plus petites particules deviennent plus petites et les plus grandes particules deviennent plus grosses. Le changement dans le potentiel chimique d'un atome transférant d'une surface sphérique de rayon r_a à r_b est donnée par :

$$\Delta\mu = 2S_\Gamma\Omega \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (57)$$

Ω est égal au changement de volume unitaire de la particule sphérique [409]. Le potentiel chimique d'une particule augmente avec la taille décroissante des particules, la concentration de soluté à l'équilibre près d'une petite particule est plus élevée que près d'une grande particule, comme le décrit l'équation de Gibbs-Thompson (Eq. (53)). La grande particule continue de croître au prix de la plus petite particule, jusqu'à ce que la concentration de solide dans le solvant égale la solubilité d'équilibre de la nanoparticule relativement grande. La réduction de

l'énergie de surface globale est le moteur de la restructuration de la surface et de la formation de cristaux à facettes.

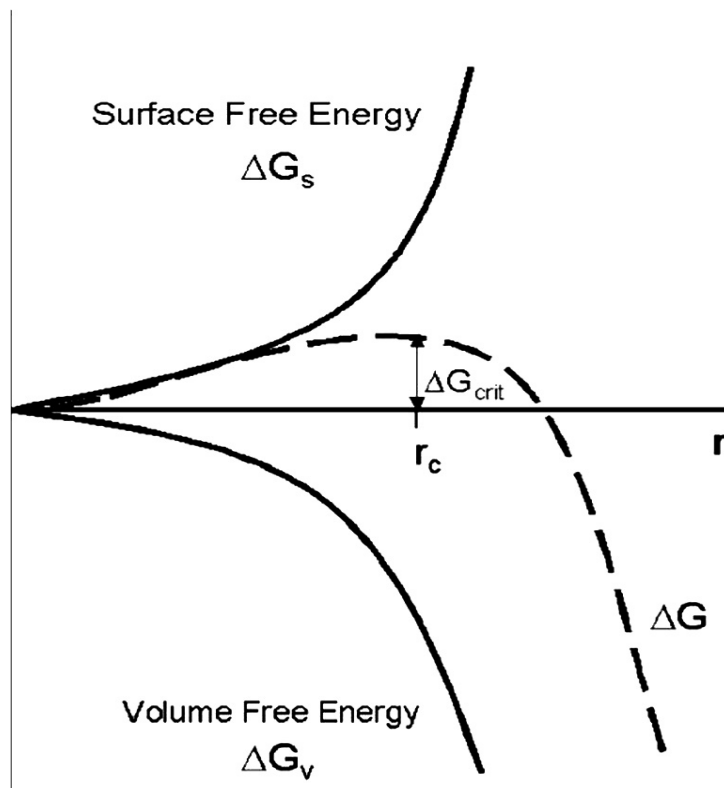


Figure 58 : Schéma d'énergie libre pour les processus de nucléation, qui explique l'existence d'un noyau critique. Réf. [581].

Il existe quelques voies choisies pour exploiter une telle méthodologie pour produire et diriger la croissance des nanostructures, (i) processus sol-gel, (ii) nucléation et attachement orienté, (iii) processus hydro/solvothermal, (iv) auto-assemblage et micelles, (v) croissance assistée d'une matrice (modèle) et (vi) électroéposition, sont des techniques éprouvées et testées pour réaliser la fabrication de nanostructures.

8.10.1. Procédés Sol-gel :

La production de nanoparticules à l'aide du traitement sol-gel a été très populaire avec un grand potentiel pour la fabrication de poudres céramiques avancées, de verres, de fibres inorganiques et de couches minces [582]. Cette technique a été utilisée avec succès au fil des ans pour synthétiser les nanoparticules, les composites et les variations morphologiques des composés binaires et ternaires tels que les sulfures et les oxydes. Le procédé sol-gel est une forme de synthèse de nanostructures et se réfère généralement aux voies de solution à température ambiante pour la préparation des matériaux d'oxyde. Dans ce processus, les matériaux nanostructurés sont préparés en formant des suspensions colloïdales appelées sol,

puis en gel irréversible par hydrolyse et polymérisation de précurseurs métalliques. La première étape du procédé sol-gel est la sélection des précurseurs appropriés des matériaux désirés. Ce sont les précurseurs qui, par leurs caractéristiques chimiques inhérentes, conduisent la réaction vers la formation de particules colloïdales, ou les gels polymériques. Les particules colloïdales obtenues peuvent alors être précipitées et dispersées dans un sol stable avant d'être transformées en gel. La croissance des nanoparticules dépend de facteurs tels que les solvants, les valeurs de pH, la viscosité et la température. Les particules en solution transportent une charge électrique qui dépend du pH de la suspension et de l'adsorption des ions. Cette charge entraîne la formation d'une double couche électrique autour des particules et un point isoélectrique peut être défini à une certaine valeur de pH. L'interaction entre les particules en suspension dépend de la nature et de l'épaisseur des doubles couches électriques qui y sont associées. Lorsque la force ionique du milieu de suspension est faible, les particules ayant des doubles couches électriques similaires se repoussent. Ainsi, aux valeurs de pH éloignées du point isoélectrique, il n'y a pas de structure en suspension. Au point isoélectrique, il n'y a pas de répulsion entre les particules. Les forces de van der Waals les rassemblent et la floculation (*floculation : Rassemblement, sous forme de flocons, des particules d'une solution colloïdale*) se produit. Le temps nécessaire à la formation du gel donne une indication du taux de réaction relatif. Le temps de gélification est le plus long au point isoélectrique, et diminue rapidement dans les conditions d'acide ou de base par rapport au point isoélectrique. Les solvants aqueux ou organiques contrôlent l'hydrolyse et la condensation des solutés, afin de constituer progressivement un réseau tridimensionnel. Ce processus est accéléré par la température de synthèse car la cinétique de la réaction est fortement influencée par l'énergie thermique des ions participants, modifiant ainsi la dynamique de l'hydrolyse et de la condensation. Par la suite, la gélification contrôlée, le vieillissement et le séchage conduisent à la formation de gouttelettes monodimensionnées, qui peuvent atteindre un diamètre plus grand [583,584].

8.10.2. Nucléation et fixation orientée :

La croissance des nanomatériaux est le résultat de conditions d'équilibre thermodynamique ou cinétique. Comme mentionné, les paramètres thermodynamiques et cinétiques, tels que la température, le volume, la concentration des précurseurs, la nature des solvants régissent la croissance des nanocristallites. La réduction de l'énergie libre de Gibbs est la force motrice pour la nucléation et la croissance. Lorsque la concentration du précurseur dans un solvant dépasse sa solubilité à l'équilibre ou que la température diminue au-delà d'un point pour en faire une solution sursaturée, l'énergie libre de Gibbs augmente [409]. Les solvants polaires ou non polaires peuvent entrer dans une variété de réactions en raison de leur combinaison de réactivité, de l'activité de surface, de la fonctionnalité de base du centre nucléophile ou hydrophile et de la fonctionnalité de base des atomes, [585]. Les principales forces motrices pour former des agrégats bien définis sont les attractions hydrophobes aux interfaces hydrocarbure-eau et la répulsion ionique ou hydrophile stérique entre les groupes de tête. Les réseaux de nanocristaux commandés sont formés en équilibrant l'attraction d'interparticule et la force de van der Waals, en la rendant thermodynamiquement stable. L'hydrolyse lente des sels métalliques aide à contrôler le branchement des blocs de construction et à conduire à une croissance guidée. Une concentration plus élevée d' OH^- peut améliorer

l'agglomération de nanocristaux dans une large mesure en vérifiant les liaisons métal-oxygène-métal à de nombreux endroits [109,586]. Le calcul de l'énergie thermodynamique de Gibbs en fonction de la température et du pH peut éclairer les conditions optimales pour produire des matériaux de phase pure. Lencka [587] et Maclean et al. [588] ont démontré que le pH d'une solution et la concentration de métaux (M_e) sont des variables thermodynamiques importantes. Une étude sur M_e a révélé que la diminution (ou l'augmentation) du pH des précipitations à partir du point de charge nulle (point isoélectrique) avec la haute résistance ionique augmentera la densité de charge de surface en écrantant la répulsion électrostatique à l'interface [587-591]. Cela permet à plus de sites de surface de se charger, ce qui à son tour abaisse la tension interfaciale du système. La stabilité colloïdale thermodynamique entraîne un abaissement considérable des processus de maturation. Ainsi, des valeurs de pH plus élevées sont nécessaires pour synthétiser les composés purs de phase. À $\text{pH} > \text{point isoélectrique}$, la surface est couverte d'espèces hydroxyles (OH^-). Cela implique que le OH^- a un rôle cinétique important dans la cristallisation sous condition hydro/solvothermale. La présence d'une concentration plus élevée d' OH^- améliore dans une large mesure l'agglomération de nanocristaux en vérifiant les liaisons métal-oxygène-métal à de nombreux endroits, ce qui conduit à l'agrégation [104,109]. Selon le théorème d'Einstein-Stokes [592], le coefficient de diffusion (D_η) d'un soluté de rayon (r) dans un solvant est proportionnel à la viscosité de la solution (η), et est donné par :

$$D_\eta = \kappa T / 6p\eta r \quad (58)$$

où T est la température du solvant. Ainsi, lors de la formation du produit final, la concurrence entre la croissance cristalline et la nucléation est partiellement contrôlée par diffusion. Pour les solvants très visqueux, le taux de diffusion est faible et la nucléation se produit pour former des agrégats plus grands. Il est connu que le taux de nucléation est :

$$J = A \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 v^3}{3k_B^3 T^3 (\ln N)^2} \right] \quad (59)$$

où v est le volume molaire, et N est le rapport entre la concentration de la solution et la concentration de saturation à l'équilibre à une température donnée, et est donné par :

$$\ln N = \frac{2\gamma v}{k_B T r_c} \quad (60)$$

Ainsi, la température (T), le degré de sursaturation (N) et la tension interfaciale (c) sont les trois principales variables qui régissent le taux de nucléation. Eq. (60) donne la taille des noyaux :

$$r_c = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln N} \quad (61)$$

Ainsi, pour une valeur donnée de N , tous les nanocristaux avec $r \gg r_c$ se développera et tous les nanocristaux avec $r < r_c$ se dissoudront. Cela suggère que plus le rapport de saturation N

est élevé, plus la taille des noyaux critiques r_c est petite. Comme les noyaux se développent par addition moléculaire, la concentration tombe parfois sous le niveau critique et la nucléation s'arrête. Pourtant, les particules continuent de croître par addition moléculaire jusqu'à ce que la concentration d'équilibre de l'espèce précipitée soit atteinte. À ce stade, les plus petites particules se développent plus rapidement que les plus grandes. C'est parce que la force motrice de Gibbs est plus grande pour les particules plus petites que pour les plus grandes si les particules sont légèrement plus grandes que la taille critique. À ce stade, on peut obtenir une distribution de taille presque monodispersée en arrêtant la réaction (nucléation et croissance) rapidement ou en fournissant une source de réactif pour maintenir une condition saturée au cours de la réaction. D'autre part, lorsque les réactifs sont épuisés en raison de la croissance des particules, Ostwald maturation se produit, où les plus grandes particules continuent de croître, et les plus petits deviennent plus petits et finalement se dissolvent. Comme le rapport de saturation (N) diminue maintenant et que la taille critique correspondante des noyaux (\bar{r}) augmente, toutes les particules plus petites que cette nouvelle taille critique se dissolvent. Si la réaction est rapidement arrêtée à ce stade, les particules auront une distribution de grande taille, qui est caractérisée par une distribution centrée deux régimes de taille, un plus grand et un plus petit, et la taille critique maintenant à cette saturation est entre les deux. Une fois que la réaction (principalement la croissance des particules) entre dans ce stade, il est difficile d'obtenir des particules monodispersées à moins que la réaction soit prolongée suffisamment longtemps pour épuiser complètement la sursaturation et les petits noyaux. En plus de la croissance par ajout moléculaire où les espèces solubles se déposent sur la surface solide, les particules peuvent croître par agrégation avec d'autres particules, ce qui est appelé la croissance secondaire. Après que les particules se développent à une taille stable, la croissance continuera en combinant avec des noyaux instables plus petits et non par des collisions avec d'autres particules stables. Les nanoparticules sont petites et ne sont pas thermodynamiquement stables pour la croissance cinétique des cristaux. Pour finalement produire des nanoparticules stables, ces nanoparticules doivent être arrêtées pendant la réaction soit en ajoutant des réactifs de protection de surface, tels que des ligands organiques ou des matériaux de capsulage inorganiques [593], ou en les plaçant dans un environnement inerte tel qu'une matrice inorganique ou des polymères [594]. Les dispersions de nanocristaux sont stables si l'interaction entre les groupes de capsulage et le solvant est favorable, fournissant une barrière énergétique pour contrecarrer les Van der Waals et les attractions magnétiques entre les nanoparticules. Pour aider à arrêter ces nanoparticules, différents solvants sont également utilisés pour modifier la solubilité ou le taux de réaction [595].

La croissance orientée de l'attachement est basée sur le fait que les nanoparticules produites en solution ont un grand rapport surface-volume. Pour réduire l'énergie de surface et donc, l'énergie totale du système, les particules peuvent se séparer ensemble. Selon Bailey et al. [109,574], la formation du processus d'assemblage mésoscale peut être basée sur l'auto-organisation de blocs de construction cristallins par la coalescence spontanée de nanoparticules primaires en agrégats colloïdaux. De cette façon, les nanoparticules adjacentes sont auto-assemblées en partageant une orientation cristallographique commune. Les nanocristaux tournent d'abord pour s'aligner le long d'une direction particulière et former des structures en chaîne, puis grandissent afin de minimiser l'énergie de surface [576]. La force motrice de cet attachement orienté spontanément est que l'élimination des paires de surfaces à haute énergie

conduira à une réduction substantielle de l'énergie de surface. Le modèle cinétique de la fixation orientée [421,596,597] repose sur le fait que les nanoparticules dispersées dans un milieu liquide présentent un degré très élevé de liberté pour les mouvements de rotation et de translation. Si l'on suppose que les nanoparticules entrent en collision avec la même orientation cristallographique et que la coalescence a lieu, ce qui donne une particule grossière, bien que les particules ne soient pas alignées. Par conséquent, le processus de grossissement peut être décrit par une réaction en deux étapes, qui est reflétée par les équations suivantes : la coalescence de deux particules (A et B) en suspension peut être interprétée comme :



où A est une nanoparticule primaire et B est le produit de la coalescence de deux nanoparticules. Considérant que l'étape dominante du processus se produit dans la collision de nanoparticules et en développant les relations cinétiques des réactions, il est possible de déduire que la constante de vitesse comme :

$$k = 6\pi r D_A N_A \quad (63)$$

où D_A est un terme analogue au coefficient de diffusion et lié aux nanoparticules primaires, r est le rayon des nanoparticules et N_A est le nombre d'Avogadro. Ce résultat simple montre que la viscosité du milieu liquide joue un rôle important dans la croissance par coalescence de particules, qui est régie par une relation inversement proportionnelle par rapport à la constante de vitesse. En supposant que D_A est équivalent à la définition de l'équation Stokes-Einstein (Eq. (58)) et que r est le rayon de particule effectif, il est possible de déduire une relation qui décrit la cinétique de grossissement par fixation orientée [597],

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{\frac{Nk_B T}{\eta} [A]_0 t}{1 + \frac{Nk_B T}{\eta} [A]_0 t} \cdot \bar{r}_0^3 \quad (64)$$

où r_0 est le rayon de particule moyen initial, k_B est la constante de Boltzmann et $[A]_0$ est la concentration initiale des particules primaires. Il est également vrai que des ordres de coalescence plus élevés sont plus difficiles à atteindre que le premier, car la mobilité des particules est réduite, et aussi les effets stériles jouent leur rôle [597,598]. Par conséquent, l'attachement orienté peut intégrer des nanocristaux conjugués. L'auto-intégration de A à B est très rapide. Selon l'équation de Gibbs-Thompson, le potentiel chimique, $\mu = \frac{2\gamma\Omega}{R}$, où Ω est le volume par atome. est le rayon de courbure. Ainsi, R au point de contact à l'état A et B est négatif, le potentiel chimique doit être négatif. Ainsi, les atomes cités ailleurs sont thermodynamiquement favorisés pour se déplacer jusqu'au point de contact [421].

8.10.3. Procédé hydro/solvothermale :

La méthode hydro/solvothermale permet d'utiliser des solvants à des températures bien supérieures à leur point d'ébullition, en effectuant la réaction dans un récipient scellé. Comme on l'a vu, des expériences conventionnelles ont été menées à l'aide d'une chambre en acier

revêtue de téflon, où les températures peuvent être contrôlées avec précision, sauf la pression. Le téflon peut résister à une température extérieure de ~ 250 °C, de sorte que les expériences sont généralement effectuées à, ou en dessous de cette température. La pression produite dans le récipient par les vapeurs du solvant élève le point d'ébullition. La méthode hydro/solvothermale pour la croissance des cristaux est devenue largement acceptée au cours des dernières décennies. Lorsque l'eau est utilisée comme solvant, le procédé est appelé procédé hydrothermique et lorsqu'un solvant est utilisé, y compris des solvants organiques, le procédé est appelé procédé solvothermal. Différents composés et éléments, tels que les oxydes, les chalcogénures, les chalcogénures, les chalcogénures et les métaux, dans leur variété de formes nanostructurales ont été obtenus par le processus hydro/solvothermal. Par exemple, la synthèse solvothermale peut efficacement empêcher les produits d'être oxydés, ce qui est particulièrement critique dans la synthèse d'une variété de non-oxydes.

Les nanostructures comprennent principalement des nanobâtes, des nanotubes, des nanoaiguilles, des nanofils, des nanosphères, des cubes, des sphères creuses, des nanoflocons et des nanopoints. Le processus hydrothermique est très efficace pour produire des structures de type nanofil. Les facteurs influençant la croissance nanostructurale sont les précurseurs, les solvants, le pH, la température et le temps de réaction. Comme mentionné plus haut, que de nombreuses propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux dépendent dans une large mesure de la forme et de la taille, ainsi que des impuretés et des défauts dans le niveau atomique. Dans les méthodes hydro/solvothermiques, les solvants tels que l'éthanol, le toluène, le glycol, l'eau et un mélange de l'un ou l'autre des deux sont largement utilisés. Ainsi, les propriétés inhérentes des solvants deviennent également un facteur de régulation des nanostructures finales. Par exemple, dans le cas du solvant éthanol-eau, on peut obtenir différentes nanostructures en modifiant simplement le rapport volume relatif de l'éthanol à l'eau [584]. Pour l'eau pure, le réseau de liaison H s'étendait sur l'ensemble du solvant, mais dans l'éthanol et le solvant de mélange d'eau, le réseau de liaison H devient moins dense et forme un groupement macroscopique déconnecté. Ces liaisons d'hydrogène encouragent les molécules à s'auto-assembler en agrégats plus grands. Il a une force de liaison intermédiaire et offre un moyen contrôlable de produire et de manipuler l'agrégation structurelle. Ainsi, le collage de l'hydrogène ainsi que l'ordre à longue portée des nanocristaux primaires peuvent donner lieu à un vaste domaine d'organisations ordonnées [599,600]. Le polyéthylène glycol (PEG) sert de modèle avec de longues chaînes et de nombreux groupes « -O- » et « CH₂-CH₂ » hydrophiles existent le long de ses longues chaînes. Lorsque le PEG est utilisé, le noyau cristallin est fixé dans sa longue chaîne et se développe [601]. Dans le cas du solvant éthanol-eau, les molécules d'eau se lient de préférence aux molécules d'alcool et la constante diélectrique qui en résulte diminue, ce qui facilite une interaction électrostatique plus forte entre les segments chargés dans les molécules [602,603]. Afin d'étudier la synthèse hydro/solvothermale, il est important d'étudier la corrélation entre la pression et la température des solvants, car elle aide à comprendre le taux de réaction et la formation de nanostructures. La constante diélectrique des solvants diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec l'augmentation de la pression. La connaissance de la dépendance thermique de la constante diélectrique relative est d'une grande importance pour comprendre les phénomènes d'hydratation et de déshydratation et la réactivité d'une variété de solutés dans l'eau supercritique. La pression qui prévaut dans des conditions hydrothermiques dépend du solvant. Dans une situation typique, le degré de

remplissage se situe généralement entre 50% et 80% du récipient et la pression se situe entre 0.02 et 0.3 GPa [604].

L'éthylènediamène, par contre, est capable d'entrer dans une variété de réactions en raison de leur combinaison de réactivité, de basicité, d'activité de surface et de la fonctionnalité de base de l'atome d'azote H_2N-NH_2 . Ils sont donc des intermédiaires importants pour une grande variété de synthèses chimiques. Les molécules d'amine agissent comme un ligand bidentate, donc, réagissant avec les précurseurs du soluté, il forme probablement un complexe coordonné de six avec des ions métalliques. Cela sert également de modèle moléculaire en fonction de la concentration molaire du solvant dans la chambre expérimentale. La stabilité du complexe devrait diminuer à des températures plus élevées et des ligands coordonnés volatils sont perdus progressivement dans des conditions expérimentales. Dans ce processus, l'éthylènediamène et les molécules organiques prêtent une orientation préférentielle de la structure cristalline est toujours à l'étude, cependant, ce modèle organique a mis certaines restrictions sur la direction de l'agrégation de particules [585]. Pour l'hexaméthylènetétramine aqueuse (HMTA) à basse température, la présence de quatre atomes d'azote placés symétriquement et la symétrie cubique globale des molécules de HMTA permettent la formation d'un maximum de quatre liaisons hydrogène (liaisons H) interactions : $N\cdots O$ ou $O-H-N$, $O-H\cdots O$, $C-H\cdots O$ et $N-H\cdots N$ [605]. La formation de la liaison N-H implique principalement l'électron non apparié de l'atome d'azote. La forte liaison N-H avec l'un de l'azote provoque une distorsion de la molécule HMTA et provoque également un grand gradient de champ électrique pour les trois autres atomes. Il a été suggéré qu'en raison de l'incompatibilité, la surface non polaire à proximité d'une autre surface polaire se réarrange en un système de faible entropie avec des liaisons H plus fortes. Ces liaisons H rendent un ordre élevé autour de la surface non polaire, ce qui à son tour encourage les molécules à s'auto-assembler en plus grands agrégats [600,606].

Ainsi, de nombreux composés ou matériaux qui ne peuvent être préparés à partir de la synthèse à l'état solide peuvent être obtenus par réaction hydrothermale ou solvothermale [604]. Le point de fusion et d'ébullition, la densité, le poids moléculaire, la constante diélectrique, le moment du dipôle, la polarité du solvant sont les facteurs clés dans le choix des solvants organiques. La polarité du solvant, qui est la somme de l'interaction du solvant et du soluté, y compris la force de Coulomb, la force de dispersion, la liaison H, la force de transport de charge, les interactions hydrophobes et hydrophiles et les interactions fortes jouent un rôle crucial dans la détermination de la forme et de la taille des nanostructures [607,608]. Les molécules existent dans une large gamme de structures ordonnées dans les états condensés. Ces structures peuvent également se transformer de l'un à l'autre lorsque les conditions de la solution, le pH, la température ou les concentrations d'électrolytes sont modifiées. Les structures d'équilibre sont déterminées par la thermodynamique du processus d'auto-assemblage et les forces inter- et intra-agrégats. Ainsi, il semble que la croissance de la nanostructure dépend de la probabilité d'adsorption de la chaîne polymérique à la surface des blocs de construction de nanoparticules rendant un assemblage préférentiel [593,609-612]. Une hydrolyse lente par contre aide à contrôler la ramification des blocs de construction et conduit à une croissance guidée. Dans une section spéciale dans 'Nanoscience and Nanotechnology', Komarneni et al. [613] mentionnent que les principaux avantages de ce processus sont : (a) la synthèse d'échantillons

de haute pureté, (b) la grande sensibilité de la cinétique de réaction à la température et (c) synthèse pratique d'échantillons cristallins uniques. Cependant, les principaux inconvénients de ce processus sont identifiés comme la cinétique lente à une température donnée et la non-uniformité involontaire dans la taille et la forme des produits finaux.

8.10.4. Auto-assemblage et micelles :

L'auto-assemblage est l'agrégation spontanée de composants en modèles ou structures sans aucune aide extérieure. Dans l'auto-assemblage, l'interaction responsable de la formation de structures ou de modèles est due à des interactions non-covalentes, ou faibles, comme celles de van der Waals, les interactions électrostatiques et hydrophobes avec l'hydrogène et les liaisons de coordination. Les nanostructures hiérarchisées sont préparées par auto-assemblage combiné de nanocristaux métalliques ou semi-conducteurs avec du polymère [614,615]. Les polymères adsorbés sur la surface d'une particule ont tendance à pénétrer dans la couche polymère de la particule qui s'approche. Cependant, avec une couverture élevée, il n'y aurait pas de pénétration, et la réduction de la distance de deux particules approchant conduit à une force globale, conduisant à une augmentation de l'énergie libre globale [409]. Bien que tous les polymères ne soient pas solubles dans les solvants. Quand un polymère est dans un solvant, il a tendance à se développer afin de réduire l'énergie libre globale de Gibbs du système. Ces solvants offrent des avantages adéquats dans le modelage de la nanostructure, bien qu'ils dépendent principalement de la température. À haute température, le polymère se dilate. Ce processus est utilisé pour obtenir, entre autres, des nanostructures monodispersées. Dans un protocole de synthèse général, la solution concentrée est préparée dans des solvants organiques puis ajoutée à une solution aqueuse de surfactants en agitant vigoureusement pour créer une microémulsion huile-dans-eau. Une microémulsion est une dispersion thermodynamique stable de deux fluides immiscibles. L'évaporation de solvants organiques a transféré les nanocristaux dans la phase aqueuse par un processus interfacial entraîné par l'interaction hydrophobe van der Waals entre l'alcane primaire du ligand stabilisateur et l'alcane secondaire du surfactant. Lorsque la concentration des agents de surface ou des polymères blocs dépasse un niveau critique, ils forment des micelles. Les micelles sont utilisées avec succès comme éléments de base dans la synthèse de nouveaux cristaux de mésophase inorganiques, soutenus et hiérarchisés [607]. Eicke et al. [616] ont démontré, en calculant l'énergie libre de Gibbs d'une seule micelle inverse, que le rayon de gouttelettes a une très faible dispersion, et la distribution de taille d'une population de micelles inversées comme presque monodisperse. Il existe une relation linéaire entre le rayon de gouttelettes (r_w) en nm et le paramètre w_0 sous contrôle externe [617] :

$$w_0 = \frac{[water]}{[surfactant]} \quad (65)$$

$$r_w = (waterdroplet)(nm) = cw_0 \quad (66)$$

Ainsi, w_0 contrôle la taille des gouttelettes et peut être régulièrement varié de zéro à plusieurs dizaines. 'c' est constant. Le système le plus utilisé est celui formé par l'eau, un surfactant alcalin et anionique. Lorsque l'eau et le tensioactif sont modifiés simultanément de sorte que w_0 est fixé, les micelles inversées varient en concentration, mais pas en taille. La réaction

chimique peut avoir lieu soit à l'interface entre les gouttelettes organiques et la solution aqueuse, offrant une interface multifonctionnelle pour un assemblage ultérieur avec des oxydes métalliques grâce aux interactions de charge et au collage d'hydrogène [618,619]. L'ajout de composants polaires ou ioniques aidera à la dispersion fine des matières inorganiques dans l'huile. Les systèmes de microémulsion sont dynamiques, c'est-à-dire que les micelles entrent fréquemment en collision par un mouvement brownien aléatoire et se coalisent pour former des dimers, qui peuvent échanger le contenu puis casser une partie à nouveau. Ce modèle micellaire fournit un environnement approprié pour la nucléation et la croissance contrôlée. Au dernier stade, la stabilisation stérile fournie par la couche de surfactant empêche l'agrégation des nanoparticules [620-623]. Le schéma de la Fig. 59 montre le processus d'auto-assemblage varié.

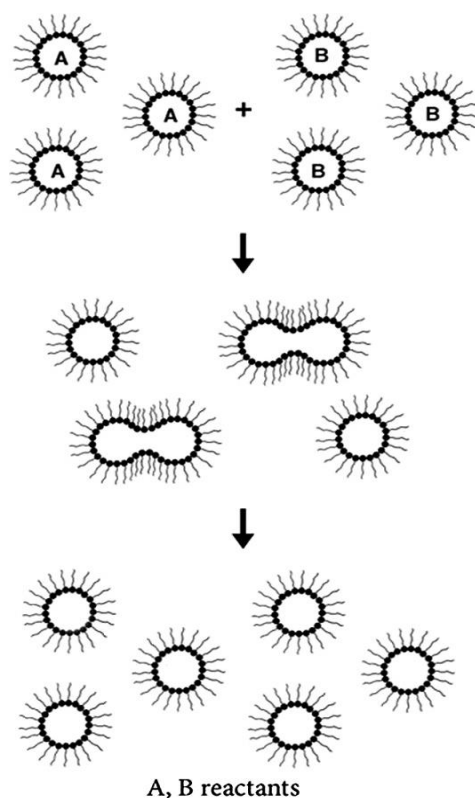


Figure 59 : Représentation schématique de la synthèse des nanoparticules dans les micelles inversées en mélangeant deux solutions micelles inversées (microémulsions).

Une étude récente montre que dans de telles conditions de synthèse, la croissance commence d'abord à l'interface, puis se déplace dans le noyau de la micelle. Le taux de croissance est limité par l'échange inermicellaire [624,625]. La taille des particules dépend toutefois du type de solvant [626,627]. Des molécules de solvant plus petites et moins volumineuses, dont les volumes moléculaires sont plus faibles, comme le cyclohexane, peuvent pénétrer entre les résidus de surfactant, ce qui augmente la courbure et la rigidité des surfactants. Cette rigidité croissante à l'interface peut conduire à un taux de croissance plus lent [620]. Selon la concentration de l'agent de surface, le processus de solubilisation peut être amélioré. La taille des gouttelettes peut être augmentée à une dimension qui est beaucoup plus grande que

l'épaisseur monocouche du surfactant parce que la piscine intérieure de l'eau ou de l'huile est agrandie. À mesure que la concentration d'agents tensioactifs augmente, les micelles peuvent se déformer et se transformer en différentes formes, ce qui permet de synthétiser différentes nanostructures [628,629]. Bien entendu, d'autres facteurs influencent également la forme et la taille des nanostructures, comme la concentration des réactifs et la teneur en eau. L'augmentation de la concentration de réactif semble réduire la polydispersion. Cason et al. [630] ont constaté qu'à une valeur donnée de w_0 , les nanoparticules monodispersées peuvent être synthétisées si elles sont laissées suffisamment longtemps pour que la réaction se termine. Cela suggère que lorsque le nombre de molécules d'eau confinée est faible, la dynamique lente de l'eau à l'interface affectera également la dynamique de la couche d'eau suivante [631]. En outre, selon les propriétés de surface acide-base des oxydes métalliques, la diminution (ou l'augmentation) du pH des précipitations à partir du point de charge nulle [632] avec la haute résistance ionique augmentera la densité de charge de surface en criblant la répulsion électrostatique à l'interface. Les nanoparticules de plus grande taille sont favorisées à la fois par de plus petits groupes de tête et par des queues plus courtes en augmentant les taux d'hydrolyse. Cependant, la nature dynamique des systèmes conserve la portée d'une exploration et d'une conclusion plus poussées au sujet du système micelles.

8.10.5. Synthèse basée sur un modèle ou une matrice :

La synthèse basée sur des modèles ou matrices est couramment utilisée pour produire des nanotiges d'oxyde et des nanotubes orientés [633]. Cette méthode consiste à cultiver des matériaux dans le modèle d'une membrane. Par la suite, la membrane est éliminée soit par décomposition thermique, soit par dissolution chimique dans des solutions basiques concentrées, ce qui donne des réseaux ordonnés de nanomatériaux unidimensionnels. Le représentant le plus populaire des modèles durs avec des pores prédéfinis sont l'oxyde d'aluminium anodique (AAO) et les membranes en polycarbonate, qui peuvent être remplies ou recouvertes d'une mince couche de matériau désiré. Les avantages de l'approche à base de membrane sont la capacité de guider la croissance unidimensionnelle de plusieurs classes de matériaux, soit par la conversion chimique de fils métalliques électrolytiques ou la croissance directe. Les modèles ou matrices souples sont liés à l'utilisation de surfactants pour construire des structures de mésophase, qui sont formées par auto-assemblage à la concentration de micelle critique. Dans cette approche, le gabarit sert simplement d'échafaudage dans lequel un matériau différent est produit in situ et façonné en nanostructure avec une morphologie complémentaire à celle du gabarit. Un modèle moléculaire de coordination des solvants (SCMT) a été proposé. Dans un processus SCMT typique, l'éthylènediamine agit comme une molécule-modèle, qui est d'abord incorporée dans le cadre inorganique, puis s'en échappe pour former des nanocristallites avec les morphologies souhaitées. Le principal avantage de cette méthode est que presque tous les matériaux peuvent être dissous par chauffage et pressurisation du système de solvant à son point critique. Cette méthode semble polyvalente pour produire une variété de nanoparticules. Cependant, les produits étaient souvent caractérisés par un faible rendement, une faible pureté et une mauvaise uniformité de taille ou de morphologie. De plus, les solvants aromatiques utilisés dans ces synthèses ne sont pas respectueux de l'environnement. Filankembo et al. [634] ont montré que la forme des particules peut être

contrôlée même si la structure macroscopique de l'auto-assemblage utilisé comme modèle demeure inchangée.

8.10.6. *Électrodéposition :*

L'électrodéposition offre un large éventail d'avantages par rapport à d'autres méthodes plus coûteuses de dépôt de films telles que le dépôt laser pulsé, ou atomique et épitaxie de faisceau moléculaire. Plus important encore, il a également été largement utilisé pour fabriquer différentes nanostructures, en particulier des nanobâtes et des nanotubes unidimensionnels. Le processus d'électrodéposition est essentiellement dû au mouvement des ions sous l'application d'une tension électrique appliquée. Lorsqu'une électrode est plongée dans un électrolyte, un transfert de charge se produit, entraînant la formation d'un nuage de charge près des électrodes. La quantité de matériau électrolytique dépend du courant existant à la région particulière des électrodes. Par conséquent, le substrat est placé dans une position appropriée entre les zones de haute et basse densité de courant pour produire un dépôt uniforme. En général, l'électrodéposition se produit dans les étapes suivantes : (1) transport ionique, (2) décharge, (3) rupture de la liaison ion-ligand, (4) incorporation d'atomes sur le substrat, suivie de la nucléation et de la croissance [635]. La croissance des nanostructures sur le substrat de l'électrode dépend de facteurs tels que les plans cristallins du substrat, l'énergie d'adhésion, l'orientation du treillis de la surface de l'électrode et l'inadéquation du réseau à l'interface noyau-substrat. En outre, les propriétés des matériaux dépendent d'un certain nombre de paramètres, à savoir la concentration ionique, le pH, le débit d'agitation, la température et la tension de dépôt [636].

L'optimisation de ces paramètres permet de produire des couches d'oxyde avec les propriétés structurales, électroniques et optiques souhaitées. La formation de nanostructures dans la synthèse active basée sur le modèle résulte de la croissance des noyaux qui se nucléarisent invariablement au niveau des trous et aux défauts du substrat d'électrode. La croissance ultérieure de ces noyaux au niveau du modèle donne la morphologie de surface souhaitée des nanostructures, qui peut donc être synthétisée en choisissant la surface appropriée de l'électrode. Il est entendu que dans l'électrodéposition, des changements de phase se produisent du liquide au solide, et des couches de haute qualité pourraient être possibles. La source disponible d'électrons à la surface de la cathode assure un meilleur processus de croissance et, en outre, une possibilité de passivation des défauts dans l'environnement chimique humide. En revanche, les impuretés dans les matériaux obtenus par électrolyse proviennent des récipients, des solvants, des électrodes et du produit chimique utilisé dans la cellule électrolytique [636]. Il est cependant avantageux d'obtenir des géométries tridimensionnelles arbitraires par électrodéposition par rapport aux méthodes chimiques ou physiques humides, et a conduit à son adoption généralisée dans la nanotechnologie. L'électrodéposition est un processus à faible énergie et peut donc être combiné avec des modèles auto-assemblés pour préparer des nanomatériaux avec des propriétés pertinentes et passionnantes. L'idée de cultiver des nanostructures tridimensionnelles à partir du substrat conducteur vers l'extérieur est de contrôler la géométrie de la croissance en utilisant un masque isolant ou un gabarit, comme l'AAO. Le dépôt résultant serait une réplique négative du modèle lui-même. L'électrodéposition par masque a été largement utilisée en nanotechnologie pour

modéliser les métaux, les semi-conducteurs et les polymères sur des substrats conducteurs [637].

8.11. Nanostructures de SnO_2 :

Le procédé sol-gel produit en particulier des nanoparticules. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la production de particules monodispersées nécessite une nucléation discrète et un rythme de croissance plus lent. Pour ce faire, on peut ajouter rapidement des réactifs dans une cuve à réaction contenant des solvants chauds coordonnés [436].

Une distribution de taille presque monodispersée peut être obtenue à un certain stade, soit en arrêtant rapidement la réaction (nucléation et croissance), soit en fournissant une source de réactif pour maintenir une condition saturée au cours de la réaction. D'autre part, lorsque les réactifs sont épuisés en raison de la croissance des particules, Ostwald maturation se produit, où les plus grandes particules continuent à croître (voir Fig. 60). Periathai et al. [640] ont montré que la taille des nanoparticules de SnO_2 est influencée par le pH de la solution. Les nanoparticules de SnO_2 à structure rutile tétragonale sont presque régulièrement synthétisées par voie de synthèse chimique douce (pH 8) [204,638,639,641,642]. Wang et al. [642] ont montré en utilisant la simulation par dynamique moléculaire que la concentration minimale requise pour empêcher la croissance thermique rapide des nanoparticules correspond à une couverture monocouche de ~ 0.7 . On conclut que les couches d'hydratation de surface non seulement stabilisent les nanoparticules de SnO_2 , mais induisent également des modifications structurelles dépendantes de la taille. Il favorise les réactions interfaciales par des liaisons hydrogène entre les particules adjacentes. Lors du chauffage/déshydratation sous vide au-dessus de $250\text{ }^\circ\text{C}$, les nanoparticules commencent à croître avec de faibles énergies d'activation accompagnées d'une réduction de la dimension réseau. La Fig. 60 montre la croissance dépendante de la température de la particule de SnO_2 pure et dopée (Au, Pd, Pt) par modèle de synthèse chimique libre. Après une température de recuit critique, les particules croissent avec une distribution de grande taille. Les nanoparticules SnO_2 libres de modèle (dimension zéro) sont cultivées par synthèse hydro/solvothermale [109,643-645]. On a obtenu une granulométrie moyenne d'environ $\sim 3\text{ nm}$ entre 200 et $250\text{ }^\circ\text{C}$ dans des conditions ambiantes (voir Fig. 61) [109]. Dans la solution d'ammoniaque (30%), la taille des particules de SnO_2 $\sim 5.0\text{ nm}$. En milieu aqueux, on a obtenu des nanoparticules légèrement allongées d'un diamètre moyen de $\sim 6\text{ nm}$. La forme allongée est attribuée aux fortes concentrations d'ions OH^- .

La présence de OH^- à concentration plus élevée favorise l'agglomération de particules. Puisque la formation de SnO_2 se produit via SnOH ou $\text{Sn}(\text{OH})_2$, il est prédit que la concentration substantielle d'ion OH^- aide à la croissance de nanocristaux allongés. La présence de nanocristaux allongés est une indication du fait que la croissance des particules est due au mécanisme de coalescence des grains induit par la rotation des grains. La synthèse hydrothermale de la croissance libre de SnO_2 nanocristallin surfactant a révélé un phénomène intéressant. L'observation expérimentale de Zhuang et al. [421] a révélé que la situation non saturée de SnO_2 entraîne une croissance cristalline par le mécanisme d'attachement orienté pur.

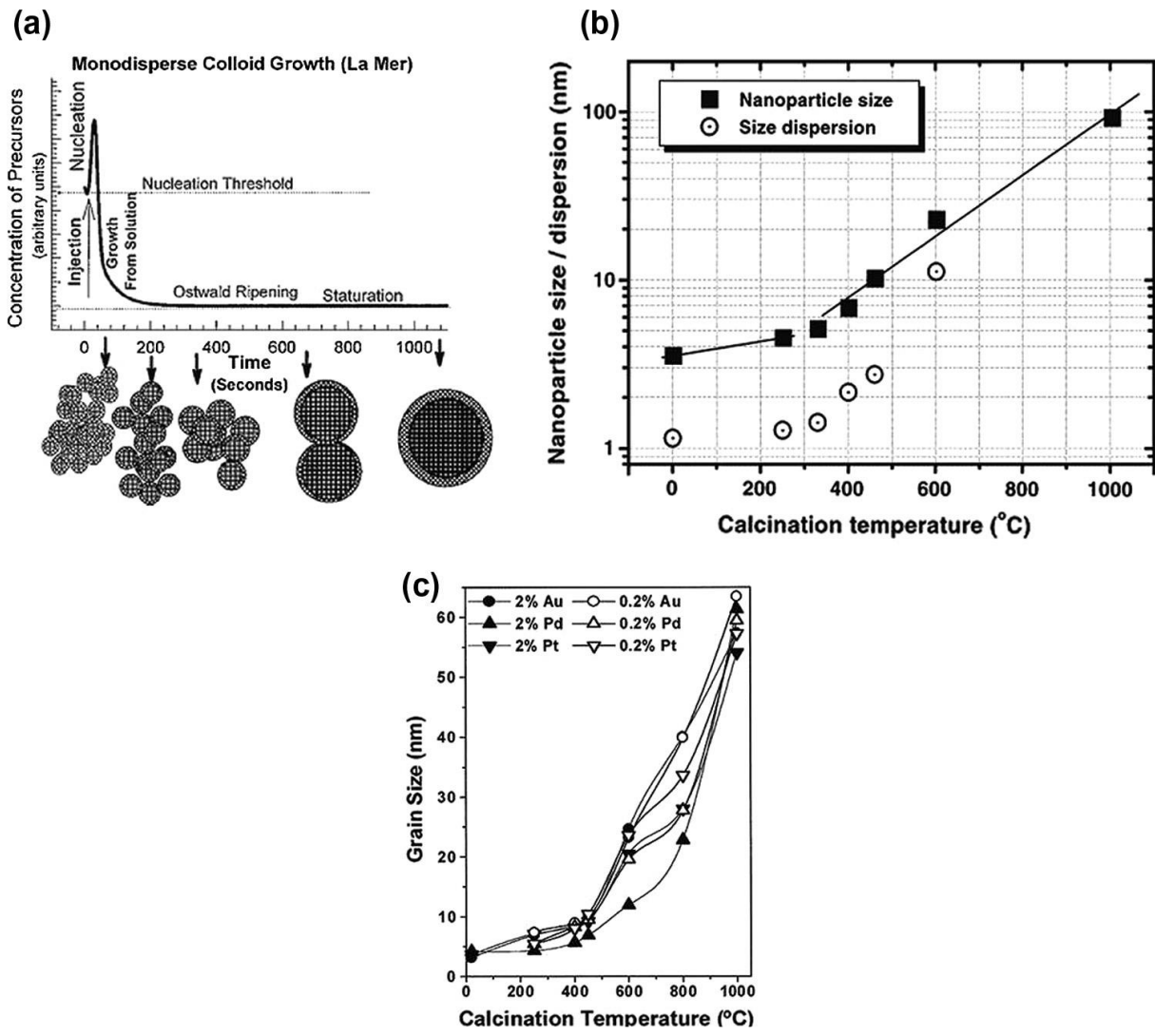


Figure 60 : Croissance colloïdale monodispersée de SnO_2 pur et dopé avec (a) temps, (b) avec température de recuit. Réf. [638,639].

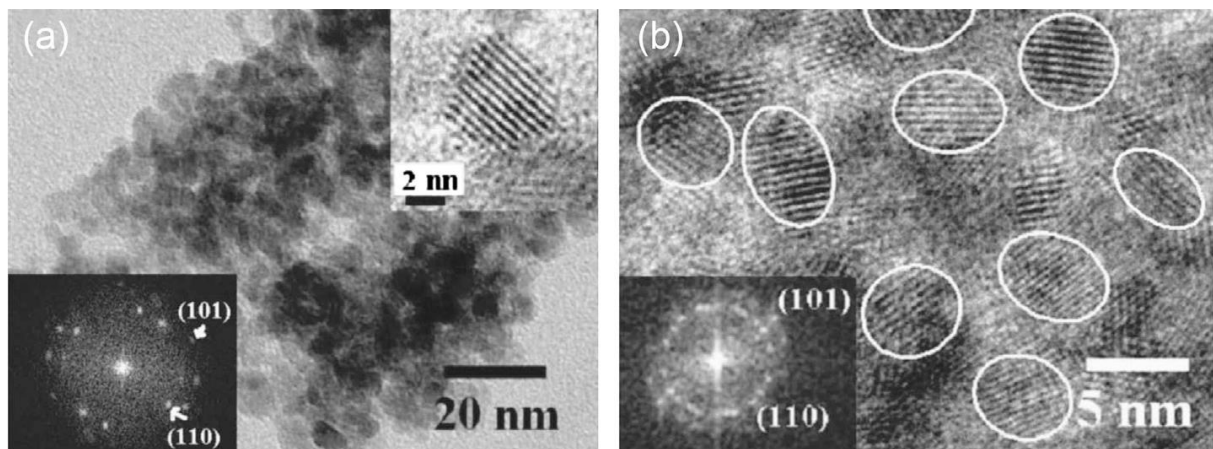


Figure 61 : Images de microscopie électronique à transmission (TEM) des nanoparticules obtenues dans (a) l'ammoniac aqueux et (b) le système Naoh. Réf. [109].

Il a été observé que la fixation orientée donne une forme particulière en raison de la fixation préférentielle des plans de cristal afin de minimiser l'énergie thermodynamique. Les images TEM de la Fig. 62 montrent de petites particules qui se fixent entre elles par une orientation cristallographique commune [110].

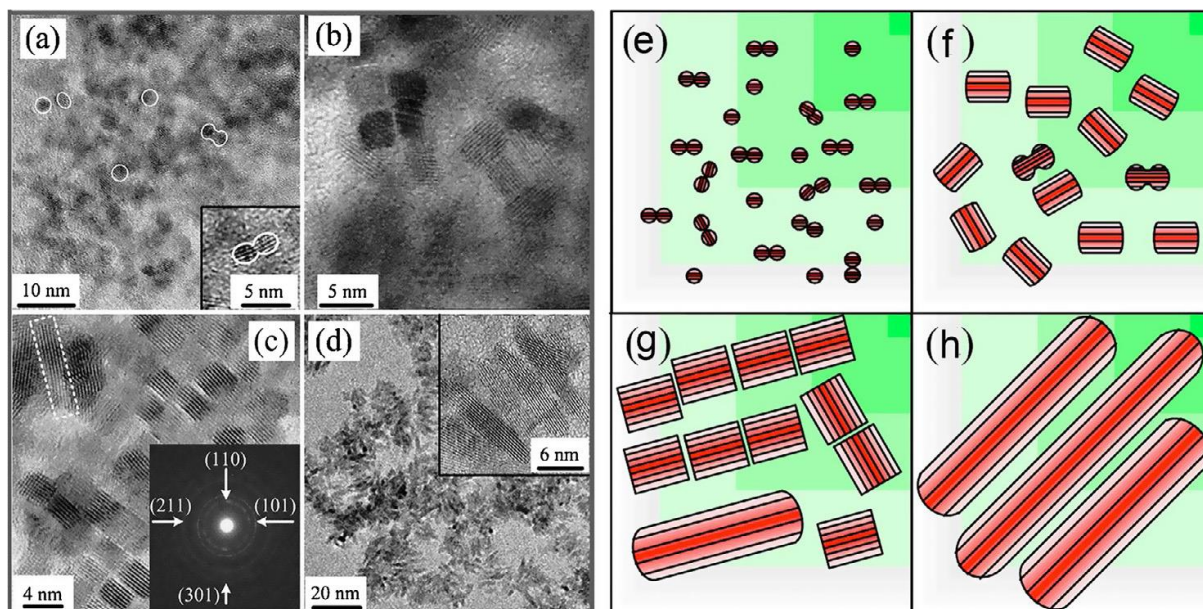


Figure 62 : Des images de microscopie électronique à transmission à fort grossissement (TEM) de la nanocrystallite SnO₂ synthétisée pour : (a) 5 h, (b) 8 h, (c) 24 h, et (d) 72 h. (e)–(h) montrent l'illustration schématique du processus orienté pour la croissance des nanobarres. Réf. [421].

Le mécanisme d'attachement orienté est expliqué pour analyser diverses formes de nanostructures SnO₂, telles que nanocristaux [646], nanofeuilles [647], nanocondensats [648], nanodendrite [649], nanofleur [650], nanotiges [651], qui mettent en lumière l'authenticité de l'hypothèse. Il est proposé [652] que deux grandes approches possibles permettent l'auto-organisation ou l'orientation mutuelle des nanocristaux adjacents. Le premier est la collision efficace des particules avec une orientation mutuelle contrôlée par le nombre de collisions. Ce type de croissance se produit dans une suspension colloïdale bien dispersée et se traduit par un processus de croissance statistique. La deuxième voie est la coalescence induite par la rotation des particules [389,653]. Ce mécanisme doit être dominant dans un état colloïdal faiblement floculé où il y a une interaction significative entre les particules. L'énergie libre des différentes faces cristallographiques est manipulée tout au long de la réaction par l'injection séquentielle de précurseurs monomères efficaces (précurseurs de Cd et Se). Grâce à ce modèle, la formation de formes allongées ne dépend pas de la nature du ligand, tant que le ligand fournit une concentration assez grande de monomère après le stade de nucléation. La disponibilité d'une concentration élevée de monomères est la principale exigence de la croissance anisotrope des nanoparticules.

Dans la synthèse chimique des nanoparticules, les tensioactifs sont utilisés pour contrôler la distribution de taille. Les petites particules diffusent rapidement en raison de leur

petite masse. Ainsi, les plus petites particules croissent plus rapidement que leurs homologues plus grands. Ainsi, les monomères pour la fixation orientée dans des conditions hydrothermales sont les nanoparticules primaires. Lorsque les particules primaires sont épuisées, la croissance du cristal passe au deuxième stade. Broussous et al. [654,655] ont étudié l'effet du ligand de complexification de l'acétylacétone (acac) sur la formation et la croissance de nanoparticules à base de SnO₂ au cours de la thermohydrolyse à 70 °C d'une solution précurseur du Sn, SnCl_{4-n}(acac)_n, (0 ≤ n ≤ 2). L'étude a montré que le nombre de particules colloïdales pour une température et un temps de thermohydrolyse équivalents diminue à mesure que le [acac]/[Sn] rapport dans la solution initiale augmente de 0.5 à 6. Ainsi, la croissance des particules SnO₂ est contrôlée en surface et une augmentation de la teneur en (acac) donne une diminution de la taille moyenne des particules. Au lieu de cela, la quantité d'espèces solubles restant dans la solution augmente pour augmenter le rapport [acac]/[Sn] dans la même fourchette. Cela indique que des quantités croissantes de complexes de Sn-acétylacétone empêchent partiellement l'hydrolyse et la formation conséquente de particules colloïdales.

L'étude a également montré que ce mécanisme ne s'applique pas dans le cas du précurseur de chlorure de Sn complexé en (acac), dans lequel la particule moyenne est pratiquement invariante avec le rapport [acac]/[Sn]. Dans ce cas, la croissance des particules primaires est inhibée par la consommation rapide des espèces les plus réactives, tandis que la stabilité de la suspension vers l'agrégation est contrôlée par la répulsion électrostatique entre les particules chargées en surface. Récemment, il y a des preuves d'un type particulier d'attachement conjugué, dans lequel le petit voisin de SnO₂ nanocrystallite se fixent d'une manière ordonnée sans sacrifier les frontières céréalières individuelles. Yang et al. [656] l'octaèdre bipyramidal préparé en forme de nanocristaux de SnO₂ par une voie de solution en pot sans utiliser de modèles en stabilisant certains plans cristallographiques tandis que les nanocrystallites de dimension zéro se forment et subissent l'auto-agrégation bidimensionnelle. La morphologie obtenue est représentée à la Fig. 63. Il a été constaté que les paramètres géométriques de l'octaèdre bipyramidal, tels que les angles interplanaires et les rapports de longueur des bords, sont essentiellement identiques, indépendamment de la taille réelle des structures creuses. Dans la figure l'intérieur creux une symétrie géométrique de l'octaèdre comme synthétisé est montré dans les images TEM comme la cavité intérieure révélée par les changements de contraste sur l'inclinaison de l'échantillon. Il a été montré que l'octaèdre creux a été cultivée par un processus plan par plan et la croissance commence par la formation d'agrégats cristallisés triangulaires. Avec des changements de direction appropriés aux bords du triangle, une autre coalescence planeuse conduit à une construction tridimensionnelle de l'octaèdre [657].

Das et al. [606,658] ont effectué une synthèse à basse température à pression ambiante afin d'obtenir des nanostructures de forme pyramidale. Les nanobâtes de SnO₂ ont été synthétisées par une voie aqueuse assistée à l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'évolution structurelle à partir de noyau → l'assemblage de type pyramidal à facettes (voir Fig. 64) a été observé. L'analyse structurelle a révélé que les structures à facettes de SnO₂, telles que synthétisées, étaient constituées de nanocristaux disposés aléatoirement, de diamètre de 2 à 5 nm. L'accumulation de nanocrystallite dépendait de la concentration molaire de HMTA (1 à 10 mM) dans une solution aqueuse.

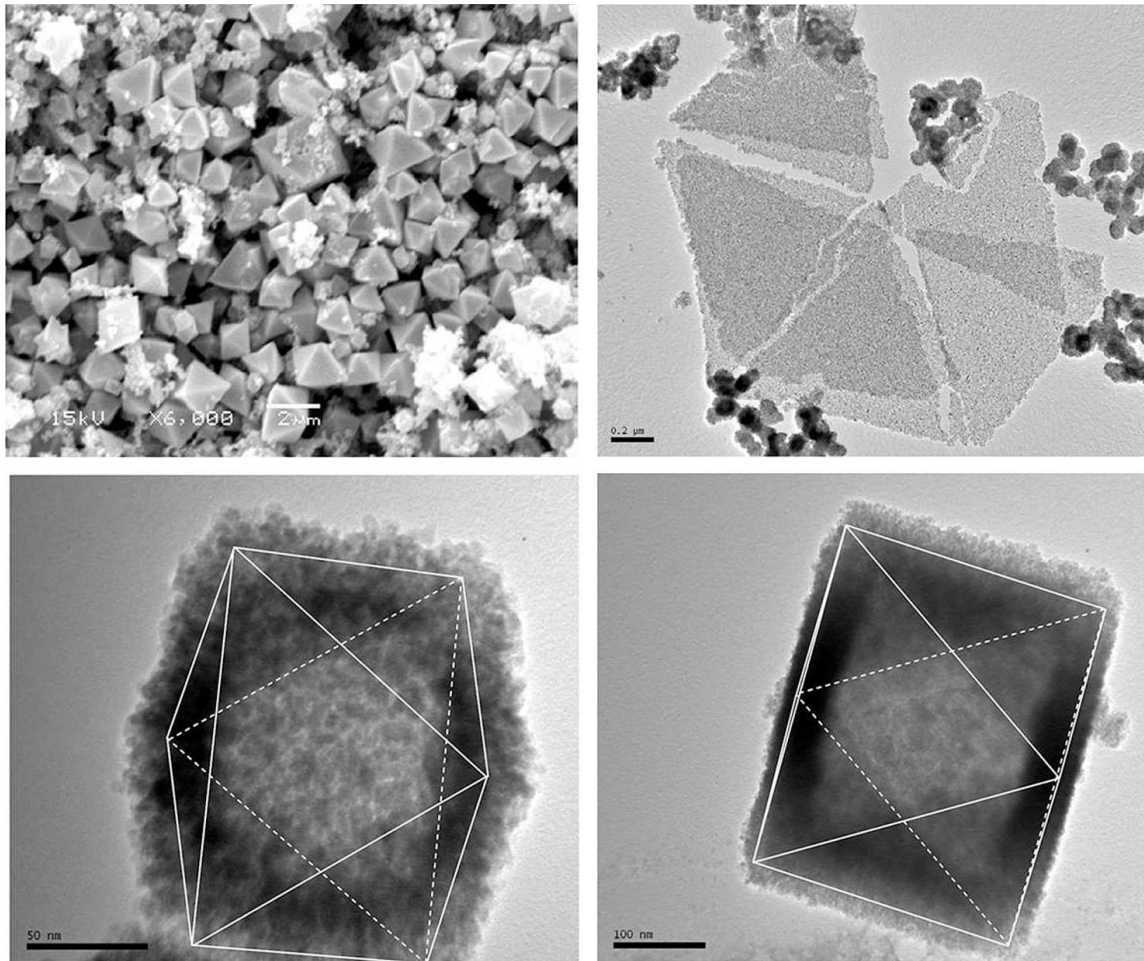


Figure 63 : Les images de microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) et microscopiques électroniques à transmission (TEM) de SnO₂ octaèdre. Wref. [656].

Il est observé à partir des images TEM que le grain individuel conserve sa limite, tout en s'auto-assemblage dans un processus de maturation lent pour former les structures de forme pyramidale.

Les nanostructures pyramidales, cubiques ou tranchantes sont régulièrement préparées par des méthodes faciles et efficaces, comme le processus hydro/solvothermale [584,659,660]. Lupan et al. [661] ont synthétisé des microcubes monocristallines SnO₂ dans une méthode hydrothermale sans catalyseur où les dimensions varient en fonction de la concentration et des températures de synthèse.

Les résultats microscopiques ont montré que l'axe des cubes suit la direction [001] et que les surfaces latérales sont {110} plans. La croissance a été attribuée au mécanisme hydrolyse-condensation, où la forme d'un cristal est déterminée par l'énergie de surface des différentes faces cristallographiques [662]. La forme finale du cristal est déterminée de manière à minimiser l'énergie totale du système. Thermodynamiquement, l'énergie de surface est définie comme le travail réversible par unité de surface impliqué dans la création d'une nouvelle surface à température constante, volume et nombre total de moles [663].

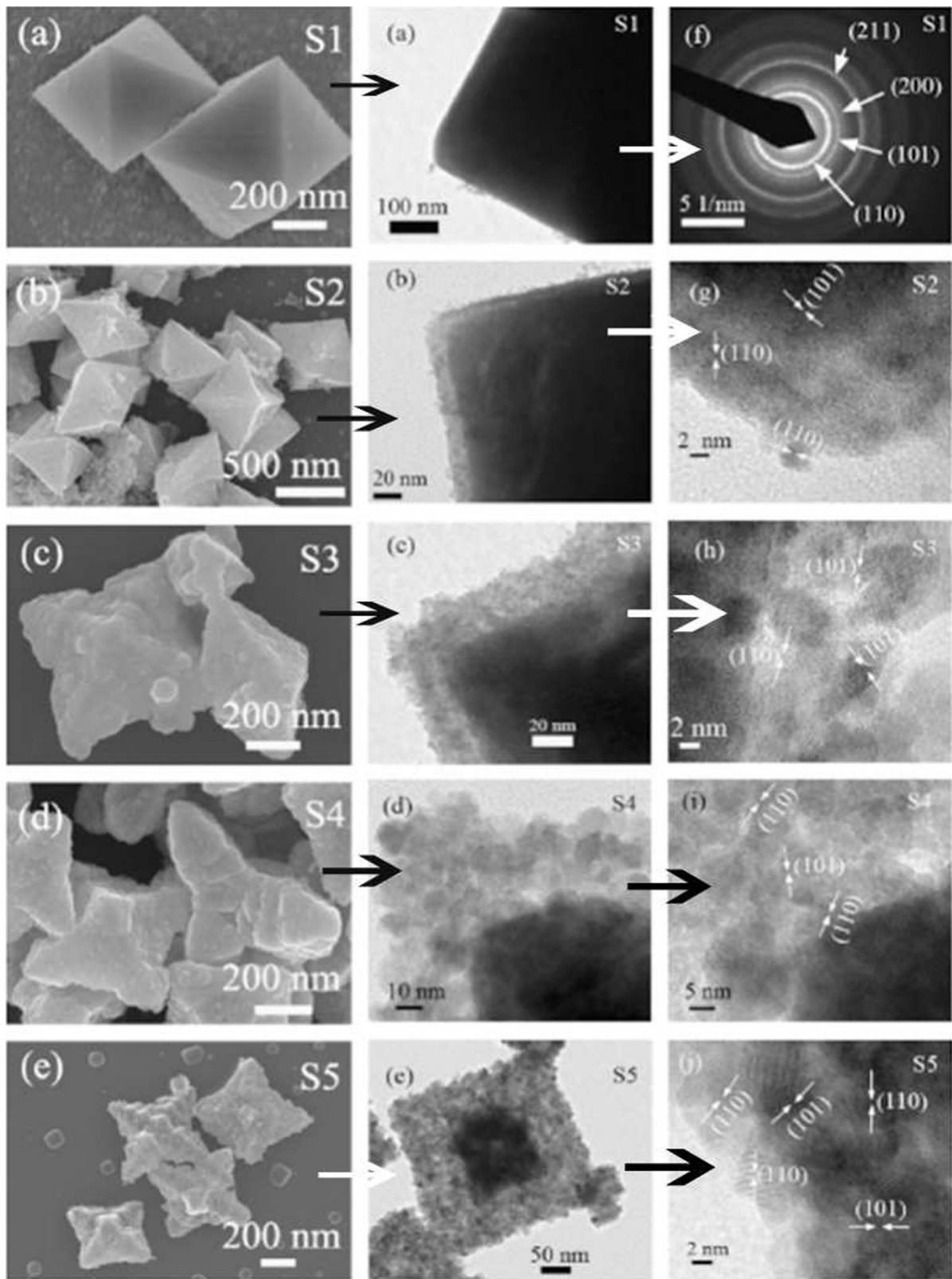


Figure 64 : Images de microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) de la variation morphologique du rutile SnO_2 en fonction de la concentration molaire relative de SnCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ à hexaméthylènetétramine (HMTA) : (a) 1:1 (S1), (b) 1:2 (S2), (c) 1:5 (S3), (d) 1:7 (S4) et (e) 1:10 (S5). Les images TEM correspondantes sont indiquées en (f) S1, (g) S2, (h) S3, (i) S4 et (j) S5. Réf. [658].

La partie chimique de l'énergie de surface provient de l'énergie de la liaison suspendue à la surface intérieure, tandis que la partie structurale provient de l'énergie due à la contrainte élastique. Les contributions peuvent être calculées en prenant en considération (1) la couche atomique ultrapériphérique, qui est le principal contributeur de l'énergie de surface, (2) la cellule de l'unité de surface a quatre atomes à partir desquels calculer l'énergie de déformation de surface pour un nanocristal, (3) les atomes de la couche de surface sont dans des conditions de relaxation et de reconstruction [664,665]. Sato et al. [666] ont montré que, dans une solution basique forte, comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium et le recouvrement anisotrope aide à la formation des structures cubiques par l'auto-assemblage dirigé des nanocristaux cubiques primaires. Il est mentionné précédemment, que la valeur du pH d'un système détermine la stabilité colloïdale, qui à son tour régit le processus de nucléation. Si le processus de nucléation est lent, des nanostructures sphéroïdes ou cubiques se forment [667,668]. Fig. 65 montre les images microscopiques et le schéma du mécanisme de croissance. Le cube obtenu est terminé par les {001} et {100} faces, ce qui suggère que $(\text{CH}_3)_4^+$ couvre de préférence la {110} face avec l'énergie de surface la plus élevée et diminue son énergie de surface pour être comparable à celle du {110} face avec l'énergie de surface la plus faible. La préparation de morphologies tridimensionnelles solides, comme la sphère, est largement rapportée [669,670]. Le microsphère SnO_2 d'un diamètre de 0.5 à 2 μm est synthétisé par Vuong et al. [669] par voie de synthèse hydrothermique. L'influence du précurseur, la température de synthèse et le temps sur les morphologies ont été analysés. Les microsphères sont de plus grande taille et ont une surface plus lisse à une température relativement plus basse (100 °C) et sont censées croître par agglomération isotrope. La nanosphère mésoporeuse, presque monodispersée, a été synthétisée dans un solvant mélange eau-éthanol par Ho et al. [671]. Les images microscopiques électroniques sont montrées à la Fig. 66.

La formation de la nanosphère mésoporeuse est attribuée au mécanisme orienté basé sur l'auto-assemblage des nanocristallites primaires. Il a été mentionné précédemment que le solvant mélange éthanol-eau possède une force de liaison intermédiaire pour offrir un moyen contrôlable de produire et de manipuler de grands domaines d'organisations ordonnées [584,672,673]. La surface mésoporeuse et creuse, cependant, attire plus d'attention car leurs caractéristiques de surface poreuse leur permettent de plus grands rôles dans la détection de gaz, applications catalytiques et les batteries Li [671,674,675]. Pour cela, il y a encore plus de rapports sur les sphères creuses et les tubes creux que sur les nanosphères et nanotiges denses [676-681]. En fait, les nanotubes, les cubes creux (ou boîtes) et les sphères creuses sont synthétisés par une synthèse hydrothermale simple et à un pot presque de la même façon [677]. Plusieurs méthodes ont été signalées pour préparer les sphères creuses de SnO_2 , y compris la diffusion différentielle [682], la méthode d'encapsulation post-synthèse [683], les modèles amovibles [102,675], les modèles sacrificiels, tels que le noyau de carbone [684-688], les bulles de gaz [689,690], gouttelettes liquides [691], microsphère polymère [692], polymère microporeux [693], copolymère à bloc [694-698], gouttelettes liquides ioniques [699]. Les techniques de synthèse des sphères creuses sont illustrées à la Fig. 67 [700].

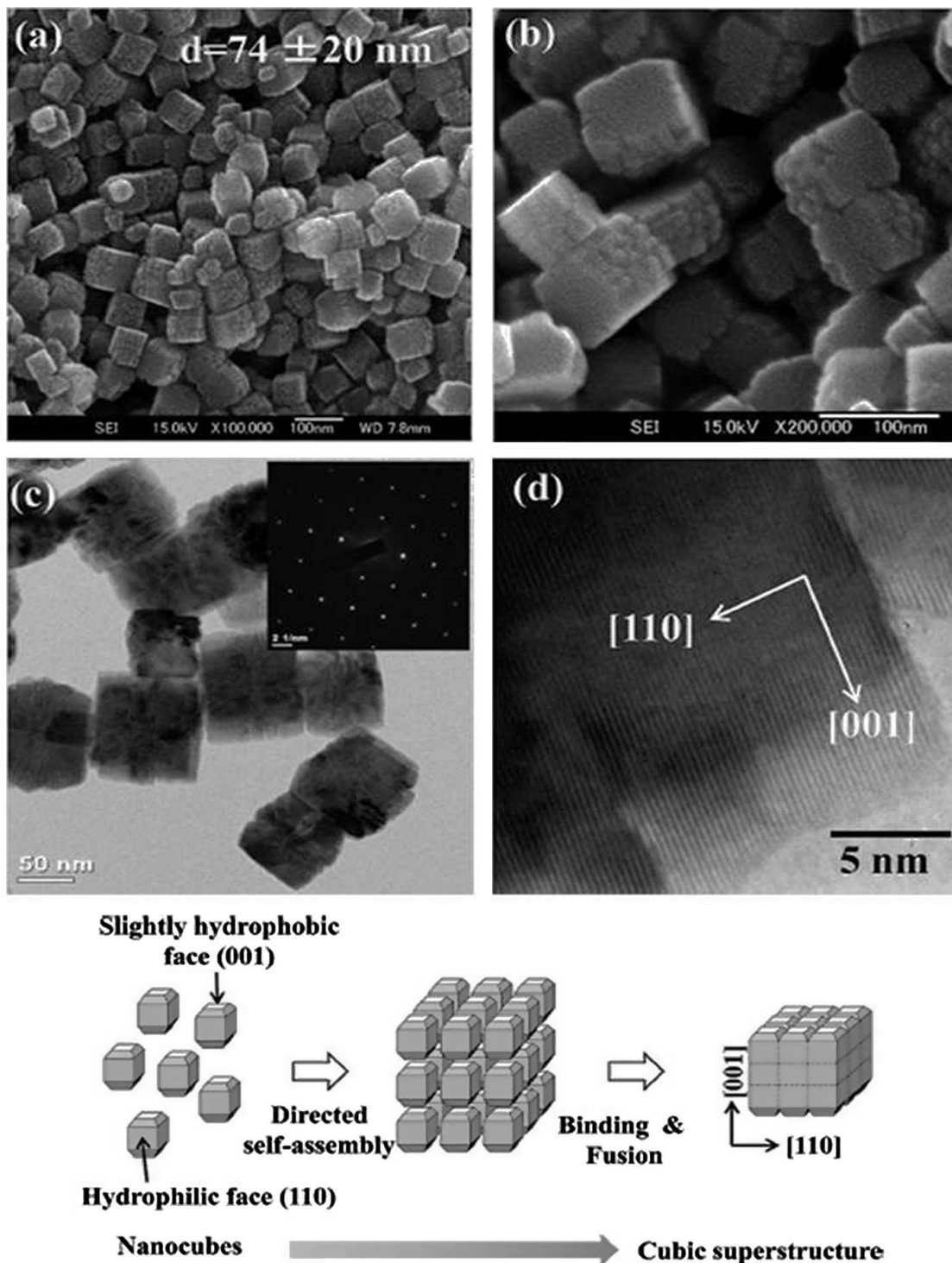


Figure 65 : (a, b) Champ d'émission microscopique électronique à balayage (FESEM) et (c, d) transmission microscopique électronique (TEM) images des nanocubes de SnO₂. Le schéma du mécanisme de croissance proposé est présenté dans le panneau inférieur de l'image. Réf. [666].

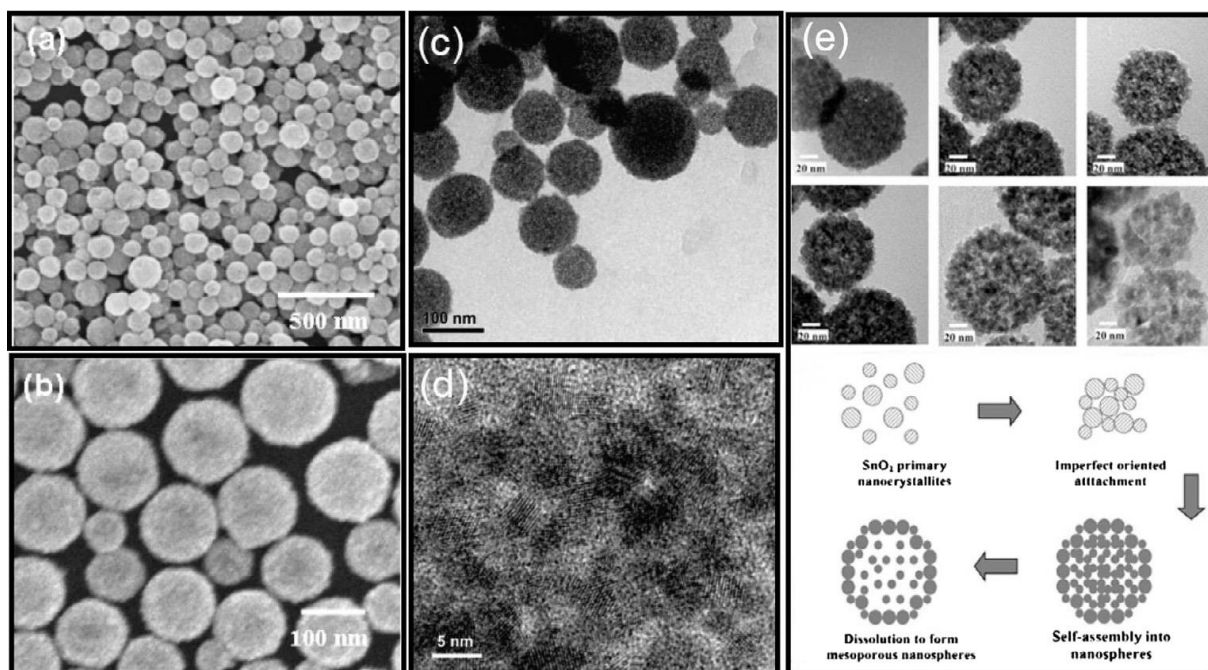


Figure 66 : (a,b) images de microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) et (c–e) images de microscopie électronique à transmission (TEM) de la sphère monodisperse SnO₂. Un schéma du mécanisme de croissance proposé est présenté. Réf. [671].

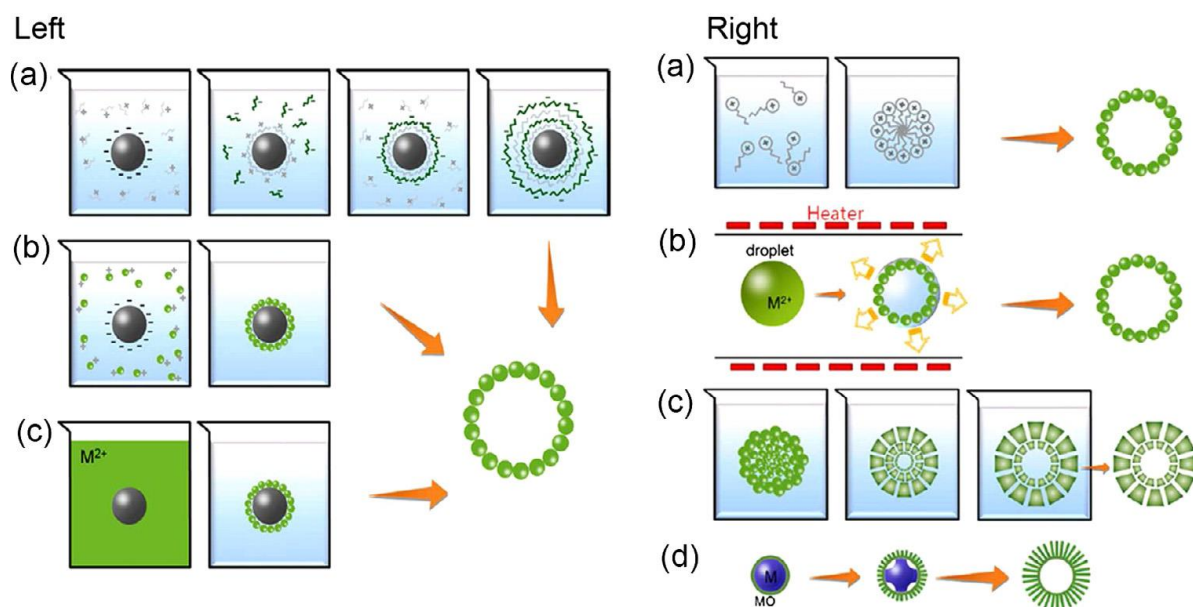


Figure 67 : À gauche : Schémas pour la préparation des structures creuses à l'aide de la méthode de revêtement (a) couche par couche (LbL), (b) d'hétérocoagulation et (c) d'hydrolyse contrôlée. À droite : Schémas pour la préparation de structures creuses à l'aide de (a) réaction hydrothermale/solvothermale auto-assemblée, (b) pyrolyse par pulvérisation, (c) affinage Ostwald de particules secondaires poreuses, et (d) une évacuation solide par l'effet Kirkendall. [700].

En plus de la technique ci-dessus, le revêtement couche par couche, l'hydrolyse contrôlée, l'auto-assemblage hydro /solvothermale et l'effet Kirkendall sont des mécanismes connus pour produire de telles structures creuses. Dans la technique de revêtement couche par couche, des revêtements successifs de polyélectrolytes à charge opposée et de précurseurs inorganiques sont réalisés sur un gabarit solide, suivi de l'enlèvement des noyaux du modèle ou matrice. Dans l'auto-assemblage, les particules poreuses ou creuses d'oxyde sont préparées, soit par l'auto-assemblage chimique des tensioactifs en configuration micellaire, soit par polymérisation de sphères de carbone et par encapsulation subséquente d'hydroxyde de métal pendant la réaction hydro/solvothermale. À Ostwald, la maturation [678,679,701-705] de plus grands nanocristaux sont formés à partir de plus petits amas ayant une solubilité plus élevée que les plus grands. Les grandes cristallites sont essentiellement immobiles tandis que les plus petites subissent une délocalisation massive par dissolution et régénération produisant un espace intérieur dans les agrégats d'origine (voir, panneau de droite de la Fig. 67). En général, un agrégat colloïdal assemblé à partir de petites cristallites à orientation cristallographique aléatoire adoptera une apparence sphérique externe afin de réduire l'énergie totale du système. Cependant, les agrégats formés à partir de cristallites ayant des orientations cristallines sélectionnées sont susceptibles de produire des structures creuses avec des plans cristallins définis et/ou des facettes sur leurs surfaces extérieures de coquille [489,705,706]. L'effet Kirkendall se rapporte normalement aux migrations diffusives comparatives entre différentes espèces atomiques dans les métaux, ou alliages dans des conditions de chauffage [705,707-709]. Il a été constaté que la diffusion rapide d'ions métalliques à travers la couche d'oxyde, suivie de la génération et de l'agrégation des vides, entraîne la formation de nanotrous au centre de la particule. On a remarqué que ces couches se composent de sous-couches, délimitées par une frontière distincte et différant par la forme, la taille ou l'orientation des grains. La limite coïncide avec le plan Kirkendall et, par conséquent, la présence d'une telle limite peut être considérée comme une manifestation de l'effet Kirkendall [710]. L'utilisation de la voie chimique par rapport à l'effet Kirkendall permet d'obtenir des nanocristaux à l'intérieur creux [711,712]. On sait que la diffusion de la masse, ainsi que les lacunes, est induite par la différence de concentration atomique. Ainsi, en supposant que le noyau A et la coquille B réagissent pour produire de l' A_mB_n , et avec $r_{in}(t)$ et $r_{out}(t)$ indiquant la position des limites intérieures et extérieures, respectivement, de la coquille de croissance à un moment t , le taux de croissance vers l'extérieur de la couche de produit est [713,714] :

$$\frac{dr_{out}(t)}{dt} = \frac{n_A D_A \Delta C_A r_{in}(t)}{r_{out}(t) [r_{out}(t) - r_{in}(t)]} \quad (67)$$

où $D_A \Delta C_A$ et n_A indiquent la diffusivité, la différence de concentration et la densité de volume de A dans la couche du produit, respectivement. La condition préalable à la formation de la structure creuse est :

$$\frac{n_A D_A |\Delta C_A|}{m D_B |\Delta C_B|} + 1 > r_{out}(t)^3 - r_{in}(t)^3 \quad (68)$$

Une gamme de morphologie représentative de sphères creuses synthétisées par différentes techniques est présentée à la Fig. 68. La synthèse assistée par des tensioactifs (surfactants) [429] s'est révélée efficace et attrayante, car les tensioactifs (surfactants) peuvent agir comme des gabarits souples ainsi que comme agents structuraux. Le surfactant forme les micelles, et la cristallisation du SnO₂ commence à partir des sites de nucléation à la surface des micelles menant au gabarit des structures creuses finales [715]. Lee et al. [700] ont préparé des sphères creuses SnO₂ en encapsulant le précurseur Sn sur des sphères Ni, puis en enlevant les gabarits métalliques (voir Fig. 68) par de l'acide dilué.

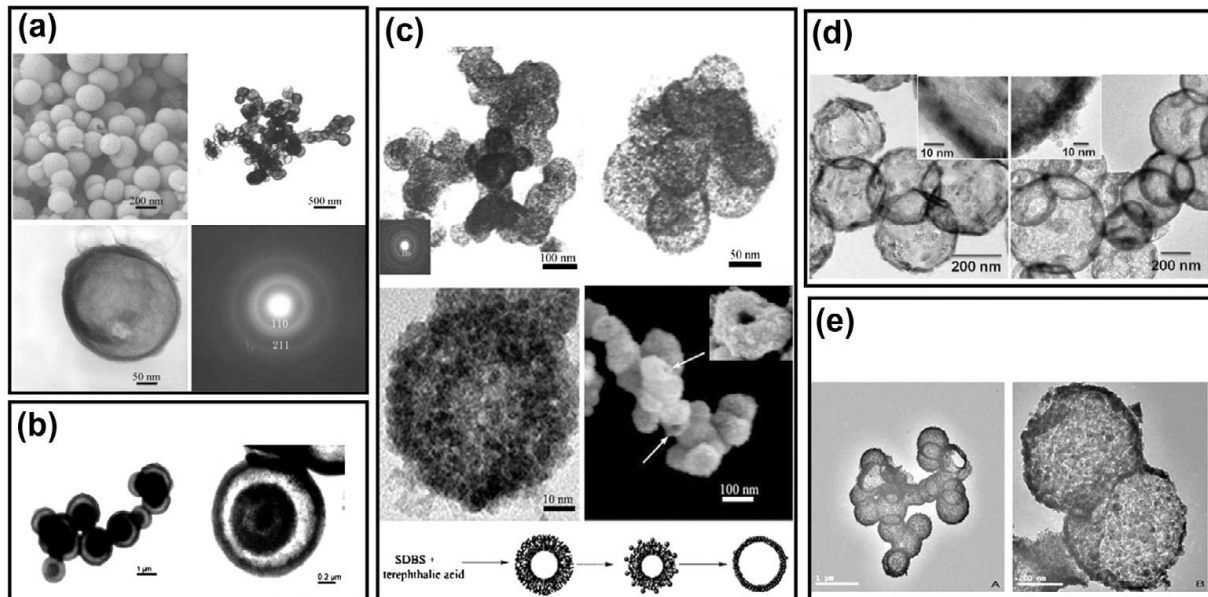


Figure 68 : Sphères creuses représentatives obtenues par (a) oxydation-nucléation assistée par surfactant [681], et (b) auto-assemblage assisté par surfactant [429], (c) modèle de métal sacrificiel [700], (d) modèle carbone sacrificiel [687], et (e) croissance couche par couche à l'aide du modèle de carbone [677].

Yang et al. [677] et autres auteurs [684–686,716,717] ont décrit la synthèse de microsphères creuses multicouches SnO₂ par auto-assemblage induit chimiquement dans l'environnement hydrothermal via un composite SnO₂-C et l'élimination subséquente du carbone par calcination. Dans un article de synthèse de Zhao et al. [718], les micromatériaux/nanomatériaux multidimensionnels structurés à l'intérieur à plusieurs niveaux sont classés en quatre grandes catégories structurelles intérieures qui comprennent une structure macroporeuse, une structure à noyau creux, une structure multicoques et une structure à plusieurs chambres [719]. Les microsphères de carbone sont dispersées dans un solvant organique et la croissance couche par couche du précurseur de SnO₂ sur celui-ci se traduit par des sphères creuses [720]. La microsphère creuse SnO₂ a été préparée par traitement thermique simple d'un mélange de tétrachlorure de Sn pentahydraté (SnCl₄, 5H₂O) [721] et de gel de résorcinol-formaldéhyde (gel RF) par Zhang et al. [722].

La formation de la sphère est dérivée de la forme du gel RF. On sait que la coquille sphérique de la taille du micromètre est formée à faible pH, mais les nanostructures interconnectées tridimensionnelles composées de nanoparticules sont produites à pH élevé.

Ainsi, il a été expliqué que pendant l'oxydation de Sn/composite de carbone, Sn métal sur la surface commence à s'oxyder pour former le SnO₂ et construire un cadre stable thermiquement. Le Sn dans la partie centrale du composite se déplace à la surface, probablement accélérée par les espèces gazeuses produites par l'oxydation du carbone, et finalement ceci est oxydé en SnO₂, ce qui conduit à la formation des microsphères creuses de SnO₂ [676,693,696,723].

Une stratégie similaire peut être reproduite pour obtenir des nanotubes SnO₂ [724]. Wang et al. [725] ont obtenu des nanotubes synthétisés par assemblage de particules en utilisant des micelles au diméthylsulfoxyde comme modèle ou matrice souple. Toutefois, les modèles durs ou mous tels que l'oxyde d'alumine anodique (AAO) [498,726,727], le MnO₂ [728], le ZnO [729], le nanotube de carbone (CNT) [730], la membrane en polycarbonate [424], la fibre de cellulose naturelle [731], la synthèse basée sont plus populaires pour obtenir des ensembles de tubes et de tiges comme des formations. Wang et al. [422,732] décrivent la formation du nanotube SnO₂ à l'aide de membranes d'alumine disponibles dans le commerce et dont la taille des pores est de 200 nm. Les nanotubes SnO₂ ont été cultivés à l'intérieur des pores en utilisant une technique d'infiltration. La préparation de nanotubes par électrosynthèse à l'aide d'un modèle a été signalée par Lai et al. [424]. L'électrodéposition directe de particules de SnO₂ a été réalisée dans une membrane polycarbonate gravée sur rail. Une couche d'or d'une épaisseur de ~100 nm a été évaporée sur une face de la membrane. Ensuite, l'électrode de travail a été lavée et la couche d'or a été enlevée mécaniquement. La membrane a été dissoute dans le dichlorométhane et le solide inorganique déposé a été récupéré par centrifugation. Un schéma de préparation des films poreux de SnO₂ est décrit à la Fig. 69(a)–(d) [733]. Fig. 69(e) et (f) montre des nanotubes SnO₂ uniformes préparés. La formation de tubes indique que dans des conditions expérimentales favorables, l'adsorption aux parois poreuses est favorisée couplée à la capacité de contrôler leurs dimensions par le transport de charges. Il suggère que les particules telles que préparées se propagent à travers le modèle à partir de la surface de l'électrode. L'appauvrissement des ions Sn dans le trou et la production continue d'OH⁻ à la surface de l'électrode conduit à un front de réaction qui se propage le long du trou, c'est-à-dire que lorsque la réaction se poursuit, les particules SnO₂ sont produites plus loin le long du tube, ainsi la longueur du nanotube augmente continuellement [422].

Meng et al. [734] ont obtenu des réseaux de nanotubes SnO₂ hautement ajustables à la structure et à haut rapport d'aspect, qui présentent le dépôt de la couche atomique de SnO₂ sur les modèles AAO en utilisant SnCl₄ et H₂O comme précurseurs. Une étude systématique a révélé qu'il existe trois modes de croissance distincts dépendant de la température, (1) couche par couche, (2) couche par particule, et (3) particules évolutives contribuant à l'unicité structurale des nanotubes SnO₂ résultants. Il a également été suggéré que cette technique peut être utilisée pour contrôler précisément les deux phases et morphologies du nanotube SnO₂ en ajustant simplement la température seulement.

Zhang et al. [104] ont signalé une synthèse à basse température de nanotige hautement cristalline. Les nanofils monocristallins SnO₂ de forme carrée et ses structures hiérarchiques sphériques ont été synthétisées à l'aide d'une approche hydrothermale sans modèle [87,735]. La morphologie et l'évolution de la composition des nanomatériaux produits ont été étudiées en ajustant les paramètres expérimentaux, y compris le temps et la température des réactions.

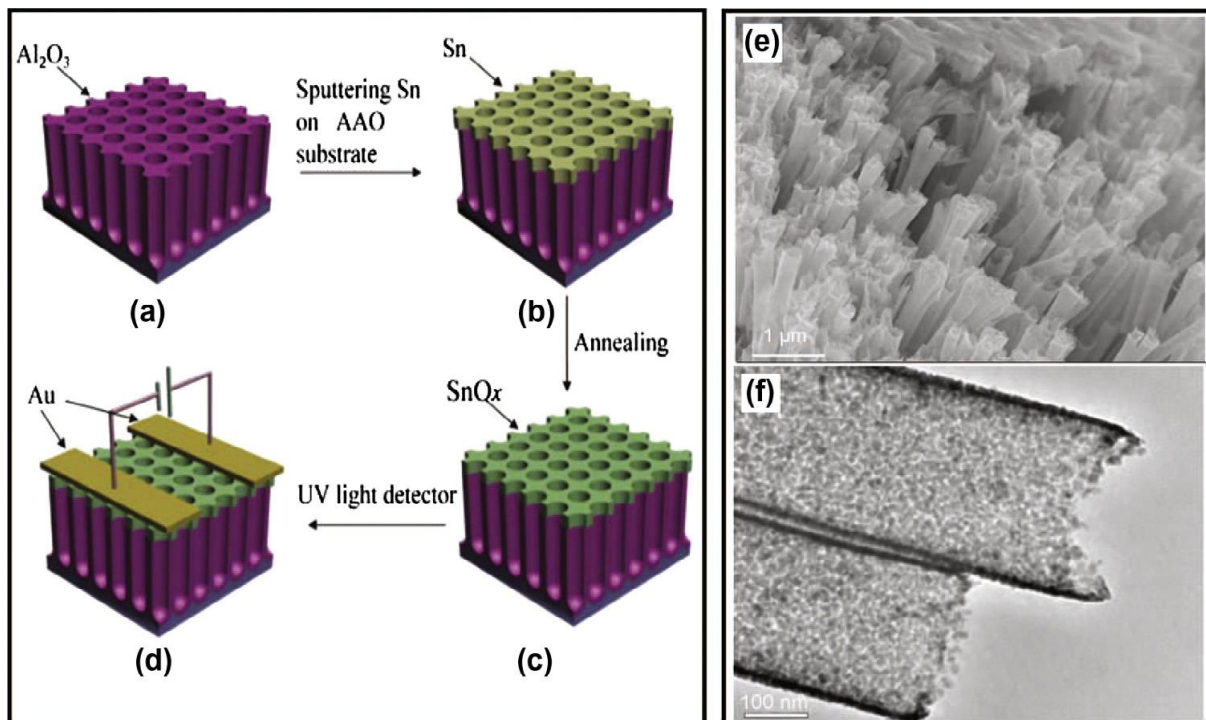


Figure 69 : (a–d) Schéma du processus de fabrication des films nanoporeux SnO_x commandés [733]. (e) Imagerie microscopique électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) et (f) microscopique électronique à transmission (TEM) de nanotubes de SnO_2 préparé par une technique de perfusion à quatre cycles utilisant des nanoparticules SnO_2 commerciales Réf. [422].

Une image microscopique représentative de la nanotige de solution traitée est montrée à la Fig. 70a [98], ce qui indique que le produit est entièrement composé d'une morphologie semblable à une tige relativement uniforme (longueurs de 15 à 20 nm et diamètres de 2.5 à 5 nm). Fig. 70b montre une vue agrandie des nanotiges agrégées latéralement. À l'instar de la synthèse basée sur des modèles de nanotubes unidimensionnels alignés, le développement récent a pavé la voie aux réseaux verticaux de nanotubes par une synthèse facile par la méthode hydro/solvothermale [89,589,736-738]. Vayssieres et al. [739] ont signalé une croissance aqueuse en une étape pour les nanotiges de SnO_2 alignées sur un substrat de verre transparent conducteur. Wang et al. ont signalé [736] des nanotiges à section carrée sur substrat de Ti. Lu et al. [737] ont obtenu des nanotiges de SnO_2 très alignées sur des substrats métalliques flexibles en alliage Fecon de grande surface et des feuilles Ni au moyen d'un processus hydrothermal. La morphologie représentative de la tige nanométrique alignée est représentée à la Fig. 70c. On suppose que l'hétéronucléation et la croissance du SnO_2 se produisent par la libération lente d'ions OH^- et d'eau du $\text{Sn}(\text{OH})_6$. Cette réactivité superficielle lente sur la surface métallique, thermodynamique et cinétiquement, favorise la génération de nanotiges de SnO_2 fortement orientées et allongées en c [737]. Il existe plusieurs travaux sur les modèles, les surfactants assistés et même les modèles de synthèse directe libre de nanostructures unidimensionnelles [464,740-742]. Zhu et al. [740] ont rapporté la synthèse de nanotige alignée et ont montré la superhydrophobicité et la superhydrophilicité de ces structures. Cheng et al. [717] ont signalé une synthèse de nanostructures SnO_2 monocristallines en forme de cône et auto-assemblées par

un procédé solvothermale assisté par un poly (acide acrylique) ou PAA. Il a été démontré que sans PAA, des nanostructures SnO₂ irrégulières sont produites. On croit que l'AAP à longue chaîne peut diriger l'agrégation des particules colloïdales et contrôler leur cristallisation subséquente.

Liu et al. [743] ont obtenu une morphologie de type nanométrique en utilisant le polyéthylène glycol (PEG) comme agent de guidage de la structure. Le polymère PEG agit comme des sites de nucléation hétérogènes à l'interface polymère/eau. L'énergie d'activation inférieure à l'interface et le fait que la chaîne polymère PEG pourrait fournir une nouvelle sorte d'organisation aux atomes métalliques le long de la colonne vertébrale polymère, diriger l'assemblage et la croissance unidimensionnelle de SnO₂ pour former ceinture-comme des nanostructures [99]. Chen et al. [744] synthétisent des nanopolyèdres assemblés à partir de nanofils ultraminces SnO₂ à partir du procédé hydrothermal assisté au sulfate de sodiumdodecyle (SDS). Wang et al. [745] ont signalé une synthèse de forme spécifique de nanotiges et de bipèdes SnO₂ unidimensionnels avec un rapport d'aspect uniforme par hydrolyse assistée par l'oléamine de Sn-alkoxyde en présence d'acide oléique à haute teneur. Cheng et al. [98] ont signalé une méthode de synthèse de très petites nanotiges de SnO₂ à 3.4 nm. Les nanotiges sont monocristallines dans la nature avec l'espacement entre les plans de réseau adjacents est 0.337 nm, correspondant à {110} plans de rutile SnO₂, ce qui indique que la direction de croissance préférentielle est [001]. En outre, les structures hiérarchiques telles que les fleurs, la morphologie ramifiée, l'anneau, etc. également obtenu par la synthèse de solution. Jiang et al. [746] ont obtenu une microstructure hiérarchisée de type fleur SnO₂ au moyen d'une technique d'auto-assemblage assistée par solvant et par surfactant. Le micro-anneau SnO₂ a été produit par An et al. [747], par la technique d'auto-assemblage.

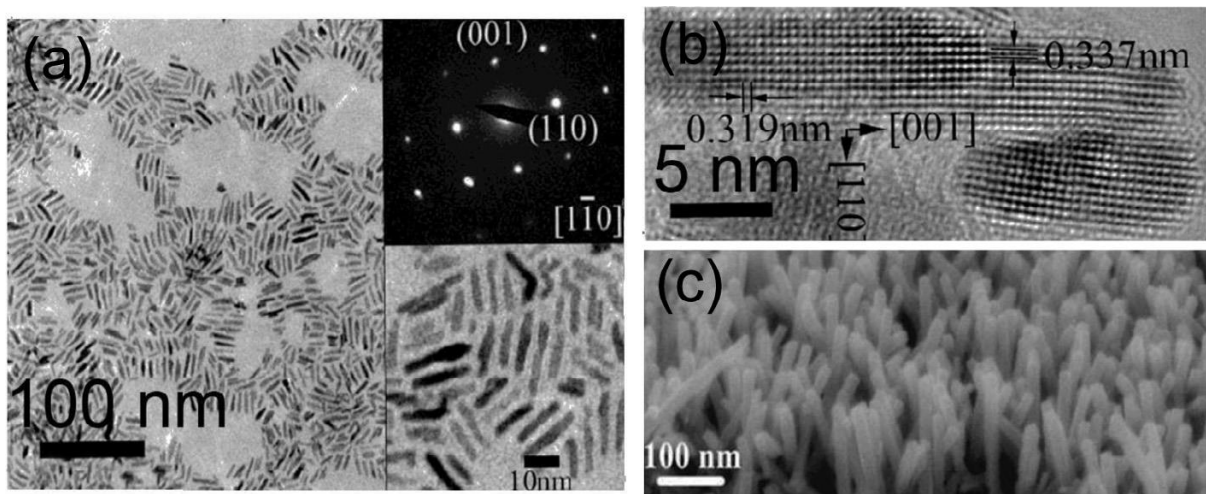


Figure 70 : (a et b) Des nanobares monocristallines SnO₂ de petit diamètre (~5 nm) ont été synthétisées en solution avec une longueur moyenne de 17±4 nm (rapport d'aspect moyen de 4:1) dans la direction [001] le long de l'axe principal .Réf. [98]. (c) Image par champ d'émission de balayage microscopique électronique (FESEM) de SnO₂ en réseau de nanotiges alignées obtenu par la méthode hydrothermal [589].

La technique assistée par surfactant et douce et destructible de modèle de polymère produit des morphologies aléatoires et maillées. Uchiyama et al. [748] décrivent la préparation de structures à mailles à deux et trois dimensions, constituées de nanorubans de 50 à 300 nm de largeur. Les structures maillées pourraient être formées avec la croissance continue des branches intérieures en fournissant une quantité suffisante de matières premières à partir de la matrice de l'état intermédiaire. Fig. 71 montre les images microscopiques de cet échantillon.

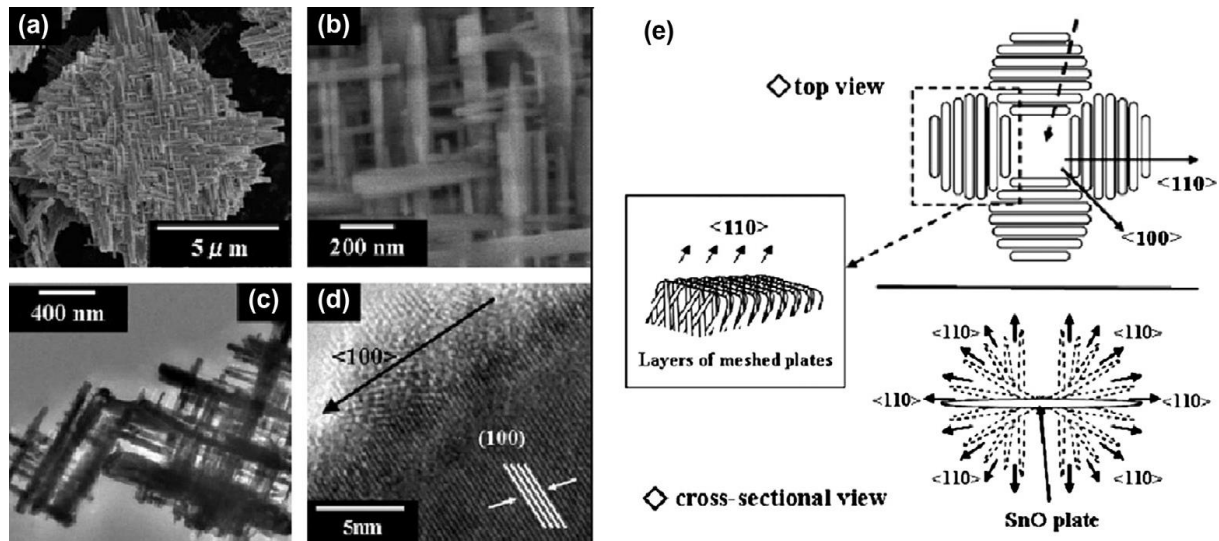


Figure 71 : (a et b) microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) et (c et d) microscopie électronique à transmission (TEM) images de maille SnO₂ préparé à partir d'une solution alcaline contenant 500 mM SnF₂, (e) montre les illustrations schématiques d'une particule de SnO₂ maillée préparée avec de l'acide citrique. Réf. [748].

Le procédé polyvalent de fabrication des oxydes fonctionnels repose sur la différence de stabilité de Sn (II) et de Sn (IV) selon le pH dans un système de solution aqueuse. Uchiyama et al. [749] ont montré le diagramme de solubilité (Fig. 72) des espèces Sn (IV) et Sn (II) dans l'eau à 25 °C. Dans ce diagramme, les valeurs initiales de pH du solvant sont données. Le SnO₂ de type rutile a été obtenu à partir de solvants acides à pH de ~0.6 à 3.3 (région A). Il est démontré que la morphologie et la phase cristalline dépendent de l'état des solutions, du pH et de la concentration du précurseur. Jensen et al. [750] ont utilisé la méthode de diffusion totale des rayons X pour identifier les mécanismes derrière la formation de nanoparticules de SnO₂ dans la synthèse hydro thermique.

Pour de nombreuses applications utiles, telles que les capteurs chimiques et biologiques, les matériaux de stockage pour les applications énergétiques et catalytiques, la nanoéchelle des structures poreuses de SnO₂ avec une surface élevée est très utile. Diverses techniques ont été utilisées à l'aide de surfactant ou de modèles pour obtenir du SnO₂ mésopore [107,112,751-768]. Velásquez et al. [95] synthétisé SnO₂ nanoporeux par la technique sol-gel d'auto-assemblage. La synthèse a été réalisée à température ambiante en utilisant le Sn (IV) tetra-tert-amlyoxide, le Sn (OAm)⁴, comme précurseur poreux de la trame SnO₂ en présence des micelles d'une solution de surfactant cationique de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), qui, à son tour, dirige la particule SnO₂. Li et al. [769] ont préparé avec succès un solide

mésoporique de SnO₂ thermostable avec un diamètre moyen des pores de 3.84 nm à partir d'un système composé de Na₂SnO₃·3H₂O et (CTAB). Severin et al. [770] ont utilisé un surfactant amine et de l'isopropoxyde de Sn comme précurseur pour obtenir des poudres de SnO₂ désordonnées avec des parois nanocristallines. Stucky et al. [771] ont signalé une synthèse de SnO₂ hexagonal bidimensionnel l'aide de poly(éthylènexyde)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) (PEO-PPO-PEO) copolymères de blocs comme agents structuraux qui a été stable à la calcination à 400 °C. Il est connu que la densité de charge correspondant entre les molécules surfactantes et les espèces de substrat inorganique est un facteur important qui influence la formation de mésophases organiques-inorganiques [95,772]. Chen et ses collaborateurs [761] ont identifié la chaîne cationique CTAB comme étant le directeur de la structure (S⁺) et l'espèce [Sn (OH)₆]²⁻ comme étant le précurseur inorganique (I⁻). Velásquez et al. [95] ont par contre proposé un mécanisme pour expliquer la formation de SnO₂ mesostructure en milieu acide avec des espèces cationiques [Sn (OAm^l)(acac)(OH₂)]⁺ alkoxyde. Il a été noté que les interactions électrostatiques de l'espèce inorganique [Sn (OAm^l)(acac)(OH₂)]⁺ se trouvant sur la surface extérieure des micelles tensioactives CTAB sont responsables de la formation des particules colloïdales à partir desquelles les substrats mésoporiqes SnO₂. Le problème avec la synthèse assistée par surfactant de la structure mésoporique est que lors de l'élimination du surfactant la structure mésoporique est détruite. Ainsi, la préparation de SnO₂ mésopore sans le soutien d'un tensioactif est difficile à réaliser. On le remarque dans les travaux de Rao et al. [751], lors de l'hydrolyse de SnCl₄ en présence d'un tensioactif anionique dioctylosuccinate de sodium (AOT), un matériau mésopore de SnO₂OT avec une taille moyenne de pore de 3.2 nm. Les tentatives d'élimination de l'agent surfactant par calcination ou par extraction au solvant ont toutefois entraîné l'effondrement de la structure mésoporique à plus de 400 °C [755,770]. Pourtant, la stabilité thermique et la durabilité des mésostructures sans l'aide des surfactants sont importantes pour une réactivité catalytique élevée, une charge efficace et le transport de masse [761]. Dans un autre travail, Velásquez et al. [759] ont montré qu'il était possible de préparer des vides tubulaires mésoporiqes d'adsorbants nanométriques de SnO₂ sans agent de surface. Tung et al. [768] ont décrit en détail un processus en deux étapes pour la culture de nanostructures, dans lequel le CTAB a été introduit dans une solution de Sn-oxyhydroxyde de sol à pepification homogène. Cela diffère de certains autres rapports antérieurs, où les précurseurs organiques-inorganiques mésostructurés ont été formés en une seule étape en introduisant le gabarit dans une solution fraîchement hydrolysée non stérilisée contenant du précipité ségrégué [751,770]. Hyodo et al. [773] ont obtenu le mésopore SnO₂ avec une haute stabilité thermique jusqu'à 700 °C.

Demir-Cakan et al. [716] et d'autres auteurs [723,774] ont détaillé la préparation du SnO₂ sphérique mésoporique. À cette fin, les auteurs ont utilisé des matériaux de carbone hydrophile à partir de glucides solubles dans l'eau par carbonisation hydrothermique (HTC). Pour la production de structures mésoporiqes, l'utilisation du co-polymère en bloc comme agent directeur de la structure est très populaire car elle fournit une approche polyvalente à la création de nanostructures mésoporiqes [757,758,775]. Les copolymères blocs amphiphiles poly(oxyde d'alkylène) sont utilisés comme agents structurants dans les solutions non aqueuses pour l'organisation d'espèces métalliques formant des réseaux [776]. Ces oxydes mésoporiqes thermiquement stables portent des cadres inorganiques robustes et des parois de

canaux épais, à l'intérieur desquels une forte densité de nanocrystallites qui peuvent être nucléée et cultivée.

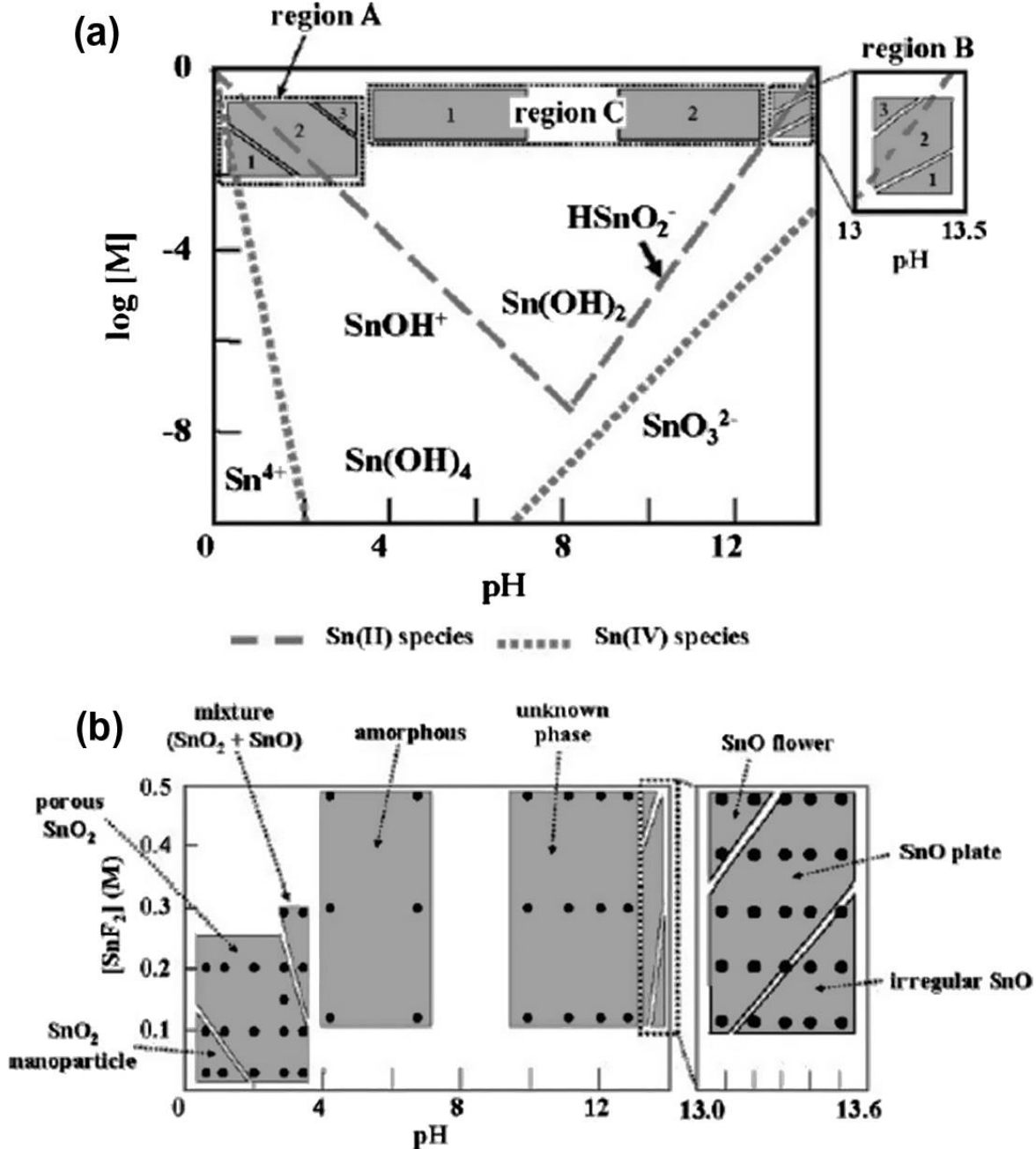


Figure 72 : (a) Diagramme de solubilité de Sn (IV) et Sn (II) dans l'eau à 25 °C contenant les conditions expérimentales et (b) aperçu des précipités dans toutes les conditions. Réf. [748].

Brezesinski et al. [758] ont produit des films SnO₂ mésoporeux sans fissures avec des parois poreuses très cristallines par auto-assemblage induit par évaporation (EISA). Urade et al. [775] ont utilisé des modèles ou matrices pluroniques afin de préparer le SnO₂ mésopore avec une grande régularité cristalline, mais l'échantillon manquait d'une grande cristallisation. Pan et al. [777] ont montré que la cristallisation des échantillons de SnO₂ mésoporeux augmentait rapidement avec l'augmentation de la température de calcination, et que le stress généré pendant cette cristallisation causait une distorsion grave de la structure mésopore. Mais la majorité des mésostructures hexagonales bidimensionnelles ne s'effondrent pas.

9. Capteurs de gaz :

9.1. Le SnO₂ comme capteur :

La technologie des capteurs a gagné en popularité en raison de la nécessité de systèmes de reconnaissance physique, chimique et biologique. Les capteurs de gaz sont utilisés pour détecter le gaz, pour distinguer les odeurs, ou généralement pour surveiller les changements dans l'atmosphère de gaz ambiant. Les détecteurs de gaz à base d'oxyde métallique sont utilisés depuis quelques décennies. Cependant, un choix approprié des matériaux pour un gaz particulier est très important, car tous les matériaux ne sont pas adaptés à tous les types de détection de gaz. Pour cela, l'analyse de divers paramètres des oxydes métalliques y compris la corrélation entre électro-physique (écart de bande (gap), électroconductivité, type de conductivité, diffusion d'oxygène), surface thermodynamique, électronique, propriétés structurales, l'activité catalytique est importante pour le choix d'un capteur à l'état solide efficace [778]. En nanoscience, le contrôle supérieur de la forme et de la taille des nanocristaux permet aux capteurs d'être plus sensibles et plus sélectifs. Les nanostructures de petite taille, légères et à haut rapport surface-volume sont le meilleur candidat pour améliorer la capacité de détecter les espèces chimiques et biologiques. Avec une forte puissance oxydante, une bonne inertie chimique, un faible coût, non toxique, une grande surface et une propriété optique unique, le SnO₂ nanostructuré offrent un grand potentiel pour les applications énergétiques et environnementales, y compris la détection de gaz. Le principe de détection de base de ce capteur est le changement de *la résistance* (ou de *la conductance*) de la couche de détection avec adsorption de gaz. Les variations observées de la résistance sont dues aux réactions catalytiques chimiques qui se produisent à la surface, entraînant la modulation des barrières de conduction entre les grains d'oxyde [779]. Pour les oxydes métalliques stœchiométriques avec le métal dans leur état d'oxydation le plus élevé, si les atomes de métal perdent tous ses électrons de valence. Il peut alors être compris comme isolant. Lorsque l'oxyde s'écarte de la stœchiométrie, notamment en raison de la présence de défauts, tels que des vides ou des adatoms, l'état d'oxydation des atomes de surface varie et le nombre d'électrons devient un facteur déterminant. Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans le SnO₂ est des lacunes d'oxygène plutôt que le Sn interstitiel.

Dans les cas d'oxygène libre, l'oxyde métallique est réduit, certains électrons remplissant le fond de la bande de conduction ou les niveaux dans l'espace. Ces postes vacants modifient le schéma d'adsorption en diminuant la coordination des atomes de surface et en modifiant le nombre d'électrons. L'élimination de l'oxygène neutre laisse deux électrons par atome d'oxygène à la surface, qui sont distribués dans des canaux passant par des ponts de sites d'oxygène. La densité d'électrons associée peut être attribuée à la réduction de Sn de Sn⁴⁺ à Sn²⁺, mais seulement si la distribution de charge sur Sn²⁺ est reconnue comme très asymétrique [217]. Cox et al. [780] ont souligné que l'énergie des états de surface est fortement influencée par la polarisation élevée de l'ion Sn²⁺. Lorsque l'adsorption implique les sites d'oxygène par un mécanisme à base acide, de faibles différences sont attendues pour les oxydes réductibles. La conductivité des films d'oxyde est liée aux disponibilités en oxygène générées pendant la croissance de l'oxyde. En général, plus la concentration d'oxygène disponible dans le film

d'oxyde est élevée, plus le film est conducteur. Théoriquement, la réduction de la charge de surface peut être réalisée en reconstruisant, c.-à-d. en enlevant la moitié des ions ou en créant des étapes. La relaxation se produit dans la région proche de la surface, ce qui contribue à réduire le potentiel de surface. À la surface réduite, la densité des électrons laissés par l'élimination de l'oxygène neutre est concentrée immédiatement au-dessus des atomes de Sn de pont. La variation de la densité d'électrons provoquée par la réduction se produit entièrement du côté vide des ions de liaison de Sn, qui, si considérés comme des ions Sn^{2+} , peuvent être considérés comme polarisés de manière optimale.

Pour une surface polaire, le potentiel de surface (V_A) peut être écrit comme :

$$V_A = \frac{2\pi}{A[Nb(2\sigma - 1) + (1 - \sigma)b]} \quad (69)$$

où A est l'aire de la cellule unitaire. Eq. (69) donne cette quantité en fonction du nombre de couches N , de sa séparation b et du paramètre σ qui décrit la différence de charge de la couche de surface par rapport à la couche de masse. Fig. 73 montre les cartes de densité de charge du plan (110) de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ vu avec des atomes d'O symétriquement équivalents [398].

La charge supplémentaire influence considérablement l'énergie de surface et les relaxations de surface par rapport à la surface correspondante sans charge supplémentaire. Cet effet est prononcé dans le cas des surfaces oxydées, où différentes adsorptions d'oxygène (O , O_2 et O_3) ont tendance à capter la charge. Sur la surface stœchiométrique, ces espèces d'oxygène sont absorbées sur le dessus des cinq atomes de Sn de surface coordonnés et sont attribuées aux espèces adsorbées O^- , O_2^- et O_3^- associées à la polarisation de spin. Les espèces d'oxygène adsorbées sont impliquées dans différentes réactions d'oxydation catalytique (électrophiles), comme l'oxydation du CO, des hydrocarbures, etc. Dans le cas de la surface de SnO_2 , les espèces mono-oxygénées (réagissant comme O^-) sont en grande partie responsables de l'importante réponse de détection [398]. Les lacunes d'oxygène de surface fournissent des sites actifs où les molécules d'oxygène peuvent se stabiliser et se réorganiser avec une diminution de l'énergie totale. Les adsorbats d'oxygène sont susceptibles d'être ionosorbés aux surfaces d'oxyde métallique par injection de charges à partir des surfaces de support, car ils se transforment en contreparties chargées négativement (O^- et O_2^-). Ces espèces peuvent être relativement stables et se lient à la surface par interaction électrostatique et liaison covalente. En raison de la réactivité accrue des atomes de surface, les molécules de la phase gazeuse seront adsorbées à la surface de SnO_2 . L'adsorption d'un accepteur d'électrons à la surface crée le niveau de surface de l'accepteur, où l'électron de la bande de conduction est piégé créant une couche d'appauvrissement, dont la profondeur est décrite par la longueur de Debye. La charge négative construite à la surface empêche tout autre transfert de charge. Ce champ électrostatique provoque une flexion des bandes d'énergie dans les solides, $k_B T \ln(G_0/G) = q/\Delta_s = \Delta\Phi$ [4]. Cette valeur peut être obtenue indépendamment de la différence de potentiel de contact $\Delta V_{CPD} = \Delta\Phi = -q\Delta V_s$, et mesures de conductance, $q/\Delta_s = k_B T \ln(G_0/G)$ (voir Fig. 74) [781]. Le SnO_2 présente des sensibilités très sélectives pour détecter le CO, le CO_2 , les gaz NO_x et la vapeur d'eau. Il y a donc eu de nombreuses études sur les détecteurs de gaz à base de SnO_2 . En réduisant les gaz, par exemple, le CO libère des électrons dans le matériau sensible lors de l'interaction avec la surface du capteur et diminue ainsi la résistance.

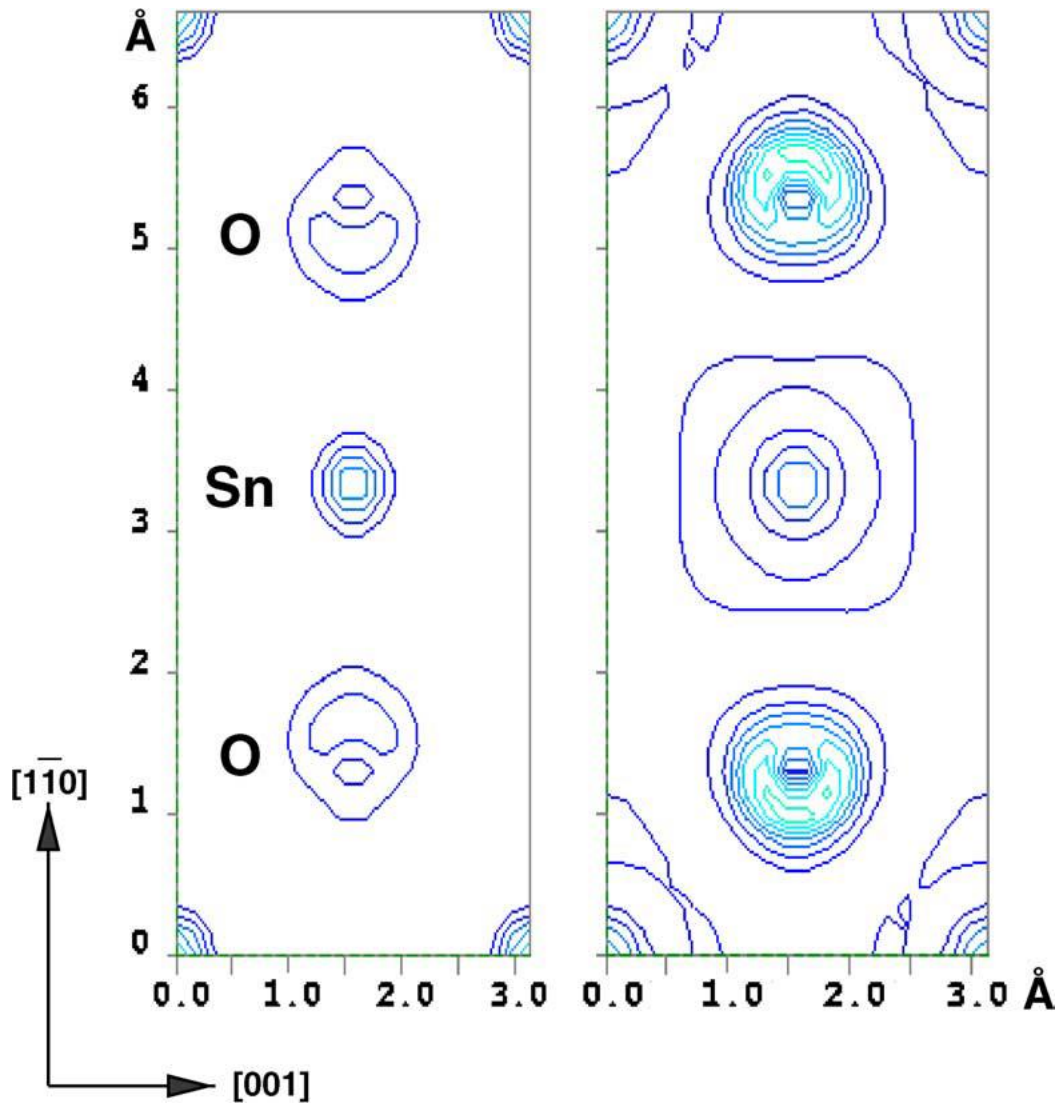


Figure 73 : Tracés de différence de charge montrant l'accumulation de différents types de charges supplémentaires dans le cristal SnO_2 . Le plan (110) de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ est visualisé avec des atomes d'O symétriquement équivalents. (*gauche*) Une distribution de charge sans charge supplémentaire est soustraite de la distribution de la charge du système chargé de 1 e. La densité de charge augmente par étapes, avec des étapes de valeur $0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$, à partir d'une densité de $0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$. (*droite*) Une distribution de charges avec un élargissement modeste de la bande est soustraite d'une distribution des charges du système associée à un élargissement élevé de la bande (largeur de 1 eV). Les échelons de densité sont $0.0005 \text{ e}/\text{Å}^3$ et commencent à partir d'une densité de $0.00025 \text{ e}/\text{Å}^3$. Réf. [398].

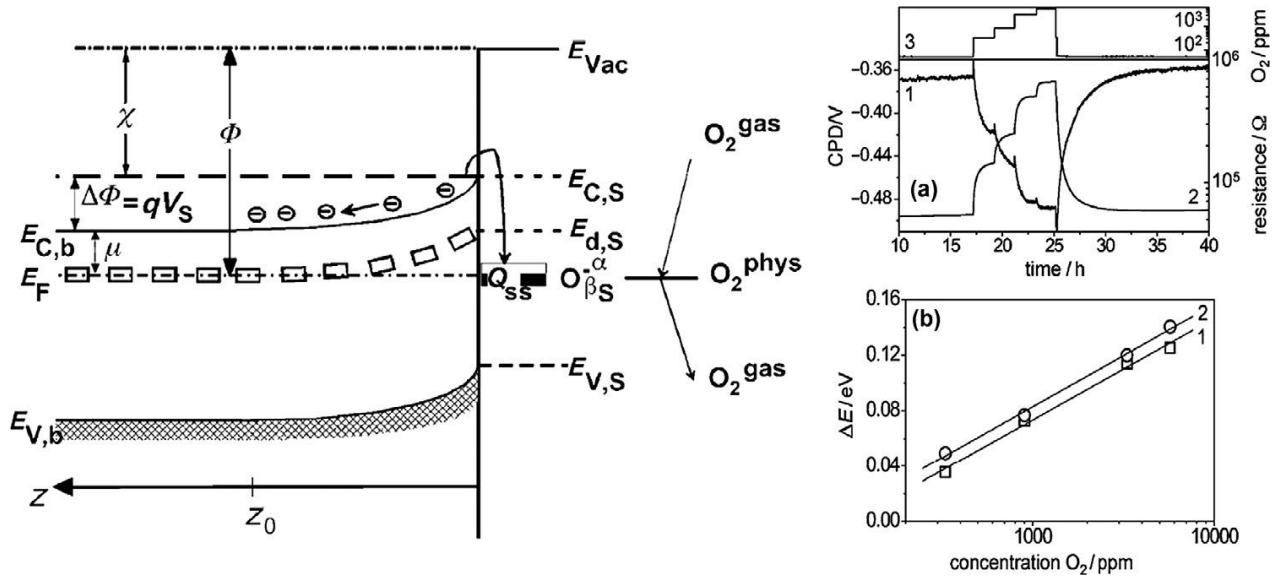


Figure 74 : *A gauche* : Flexion de la bande sur un semi-conducteur de type n après ionosorption de l'oxygène. *A droite* : La différence de potentiel de contact ($CPD = \delta\Phi$) (1) et la résistance (2) ont été enregistrées à différentes concentrations d' O_2 (3) sur le SnO_2 nanocristallin à $400^\circ C$ dans l'azote sec à pression atmosphérique. (b) Calculé à partir (a) du changement de fonction de travail ($\delta\Phi$) (1) et de la flexion de la bande $q/\Delta_s = k_B T \ln(G_0/G)$ (2) des changements. Réf. [781].

La réponse caractéristique du capteur de gaz est attribuable à l'évolution de la concentration de diverses espèces présentes à la surface et aux transferts de charge correspondants, y compris les variations de conductivité [779]. Donc, en supposant le flux moléculaire Φ_{gas} , nous avons :

$$\Phi_{gas} = C \frac{P_{gas} S}{\sqrt{M_{gas} T_{gas}}} \quad (70)$$

avec P_{gas} , la pression partielle du gaz entrant (en Pa), S est la surface de la cellule élémentaire, M_{gas} la masse moléculaire du gaz (en $kg \cdot mol^{-1}$), T_{gas} la température du gaz (K), et C est une constante. L'énergie d'activation d'un mécanisme élémentaire peut être prise en compte en considérant la loi d'Arrhenius où le taux de réaction chimique est exprimé comme :

$$k_i = \nu \times \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{R_g T_{sensor}}\right) \quad (71)$$

Avec ΔE_i l'énergie d'activation du mécanisme (en $J \cdot mol^{-1}$), R_g la constante de gaz idéale ($8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T_{sensor} la température de la couche de détection (en K), ν est le préfacteur dynamique représentant la fréquence de tentative de saut pour les espèces adsorbées du processus de désorption [779]. La valeur du préfacteur dépend toutefois du mécanisme, de l'environnement à l'échelle atomique. Le bon comportement de détection dépend bien sûr de la capacité de la surface à répondre à la présence d'espèces d'oxygène adsorbées. La réduction et l'oxydation de la couche sensible ont lieu successivement, correspondant à la formation et à l'annihilation des disponibilités en oxygène. On a observé que si aucun oxygène n'est fourni au

cours du processus de sélection des gaz, des gaz tels que le CO et le H₂O réduiront considérablement la couche de détection, ce qui entraînera une consommation complète des atomes d'oxygène en réseau. Enfin, le processus de détection s'arrêtera en raison du manque d'atomes d'oxygène réagissant [394,782]. Ainsi, la conductivité augmente en présence d'oxygène et d'eau sous atmosphère ambiante. La sensibilité (η_s) est définie comme le rapport de résistance dans l'air (R_a) et dans un gaz d'essai (R_g) à une concentration donnée (C_g) [783]. Elle est également exprimée comme suit :

$$\eta_s = \Delta R / R_a \quad (72)$$

$$\text{Ou, } \eta_s = \Delta R / R_a \times 100\% \quad (73)$$

où ΔR = changement de résistance en présence de gaz $|R_a - R_g|$. Parfois, la conductance peut également être utilisée pour définir la sensibilité, comme $\eta_{s_g} = \Delta\sigma / \sigma_a$, où $\Delta\sigma$ = changement de la conductance en présence d'un gaz = $|\sigma_a - \sigma_g|$, σ_a et σ_g = conductance dans l'air et gaz d'essai respectivement [784]. L'un des principaux avantages de SnO₂ est la facilité avec laquelle la stœchiométrie peut être créée dans le matériau. Dans un important travail de Wang et al. [785], les effets de la paire de défauts Sn interstitiel (Sn_i), lacune d'oxygène (V_O) et Sn_i + V_O sur la structure électronique du SnO₂ non dopé sont étudiés par des calculs fonctionnels de densité DFT. Les caractéristiques non linéaires de ces systèmes sont, dans une large mesure, influencées par la nature et la quantité des atomes de dopant, l'enveloppe gazeuse entourant l'échantillon et la voie synthétique [786–789].

Les atomes dopants dans le réseau d'oxyde peuvent, en fait, affecter les principales caractéristiques de l'interaction des molécules gazeuses avec la surface de l'oxyde. La compréhension des facteurs influant sur la variance de l'oxyde peut permettre de concevoir les matériaux électro-céramiques avec les caractéristiques non linéaires souhaitées. Il a été suggéré que les molécules adsorbées, en particulier l'oxygène, à la surface de l'oxyde produisent une couche de charge spatiale appauvrie en électrons dans la région de la surface interne des particules et à la surface de certaines espèces anioniques. Ce type de polarisation de charge crée une barrière potentielle entre les grains adjacents, dont la hauteur et la largeur, qui sont fonction de la concentration et de la nature de l'espèce d'oxygène anionique, affectent le coefficient non linéaire [387,790]. Trois types de chimisorption de l'O₂ sur le site Sn de la surface réduite de SnO₂ {110} correspondent à des processus exothermiques. Le processus thermodynamique le plus favorable est associé à l'adsorption de l'O₂ dans la direction [110], c.-à-d. parallèle à la rangée atomique Sn. Ce mode d'adsorption provoque un dépeuplement important des états le long de la bande interdite. Dans le processus, le complexe de chimisorption O₂^{''} est montré pour piéger les électrons de la bande de conduction, produisant une couche d'espace vide d'électrons dans la surface intérieure du matériau. Cette séparation de charge est responsable de la formation d'une barrière potentielle à l'interface entre les grains dans l'oxyde, dont les caractéristiques contrôlent ce comportement électronique des matériaux [791]. Comme mentionné précédemment, pour les oxydes de type n, tels que le SnO₂, la déviation de la stœchiométrie sous forme d'ions interstitiels métalliques d'équilibre ou d'oxygène libres détermine la concentration intrinsèque du transporteur. Dans les oxydes nanocristallins, la

lacune d'oxygène est connue comme étant le défaut le plus courant et est présente dans les trois états de charge différents dans les oxydes, V_O^0 ; V_O^+ et V_O^{++} , et leur réactivité dépend de la température de fonctionnement. Ainsi, en fonction de la variation du nombre d'espèces d'oxygène adsorbées sur les surfaces et par la variation du nombre d'inoccupations d'oxygène, la réactivité des nanostructures SnO₂ varie.

Les nanostructures ont fait l'objet d'une attention considérable en raison des applications potentielles comme dispositifs de détection intelligents. Le rapport surface-volume élevé des nanostructures augmente considérablement la sensibilité au gaz. Les nanostructures SnO₂, telles que les nanotige, nanofils, nanoceintures, nanotubes, sphères creuses ont été utilisées efficacement comme capteurs à température ambiante pour les gaz : NO_x, CO, O₂, H₂ et l'éthanol. De plus, les réseaux de capteurs de SnO₂ peuvent être modélisés et miniaturisés avec une bonne résistance mécanique. En raison de son écart de bande directe, les transitions sont plus rapides, qui couple avec une grande mobilité d'électrons se traduit par une réponse rapide à une faible concentration de gaz. La sensibilité et la sélectivité des capteurs pourraient être modifiées en modifiant les dimensions de ces nanostructures. Il sait qu'une surface spécifique est fortement augmentée avec la diminution de la taille des grains. Une surface spécifique élevée et la comparabilité de la taille des grains (D) avec l'épaisseur de la couche de charge d'espace de surface (L_S) offrent l'avantage de développer des capteurs de gaz très sensibles. Il est montré que le comportement de détection de SnO₂ augmente considérablement si la taille du grain est inférieure à 6–10 nm [117,132,778,792], comme le montre la Fig. 75 [132,793].

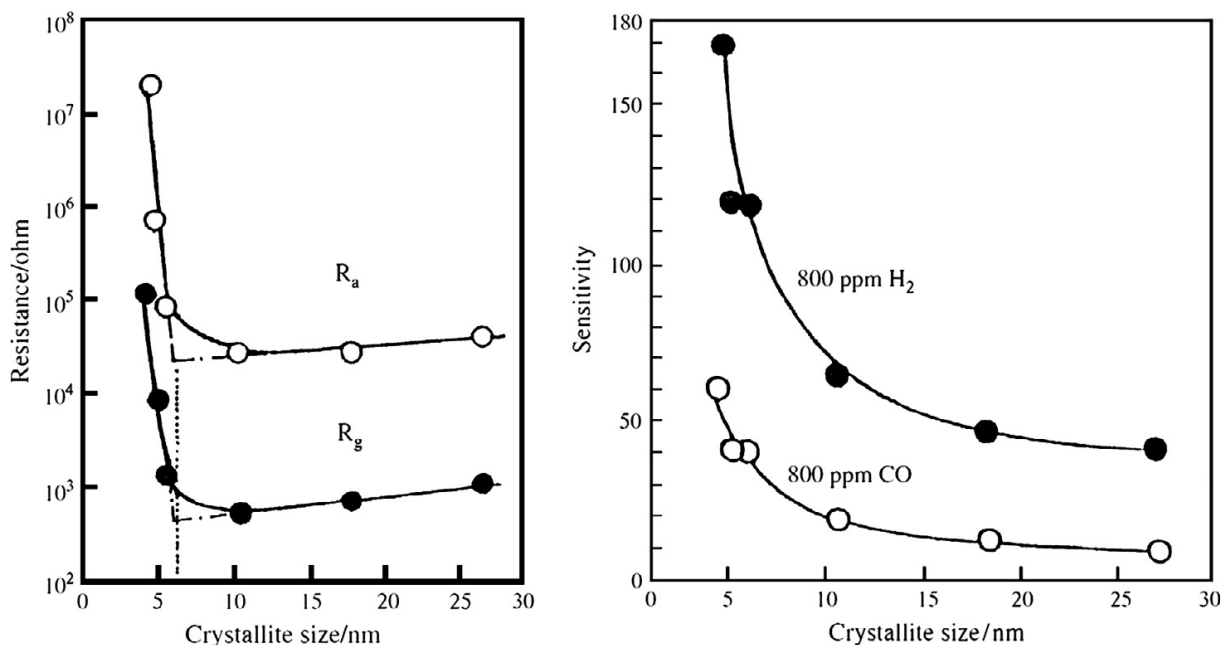


Figure 75 : Données expérimentales montrant l'effet de la taille cristalline de SnO₂ sur la résistance et la sensibilité du capteur pour le SnO₂ annulé généré par le traitement de synthèse sol-gel. Les données sont indiquées pour la réponse du capteur à 800 ppm de H₂ dans l'air à une température de fonctionnement de 300 °C. Réf. [132].

La relation entre la taille des particules (r) et la largeur de la couche de charge spatiale (appauvrissement) (L) produite autour de la surface des cristallites en raison des ions chimisorbés peut mener à de multiples scénarios [117]. Quand $r \gg 2L$, la conductivité de l'ensemble de la structure dépend des supports de charge mobiles internes et la conductivité électrique dépend exponentiellement de la hauteur de la barrière. Fait intéressant, il n'est pas sensible aux charges acquises à partir des réactions de surface. Lorsque $r \geq 2L$, la région de la couche de charge d'espace autour de chaque cou forme un canal de conduction rétréci à l'intérieur de chaque agrégat. Par conséquent, la conductivité dépend des limites du grain ainsi que de la section transversale de ces canaux. Par conséquent, les particules sont sensibles à la composition du gaz ambiant. Lorsque $r \geq 2L$, la couche de charge d'espace domine le grain entier et les cristaux sont presque complètement épuisés des transporteurs de charges mobiles. Les bandes d'énergie sont presque plates dans toute la structure des grains interconnectés et il n'y a pas de barrières significatives pour le transport de charges intercrystallines. La conductivité est essentiellement contrôlée par la conductivité intercrystalline. Peu de charges acquises à partir de réactions de surface provoquent de grands changements de conductivité de la structure entière, de sorte que le SnO₂ cristallin devient très sensible aux molécules de gaz ambiant lorsque sa taille de particule est petite. Un modèle schématisé de l'effet de la petite taille du grain est montré à la Fig. 76 [794,795].

De nombreux modèles macroscopiques ont été développés pour tenir compte de l'activité des capteurs des matériaux à base de SnO₂. Ces modèles sont basés sur les similitudes avec p-n jonction et leur accent est sur la relation entre les charges mobiles et les structures de bande [796,797]. Dans ce modèle [798], la densité de courant d'injection des électrons piégés de la surface dans le vac forme la densité de courant de base $J_B = -ek_B N_t$. N_t est la densité de surface des électrons piégés. La densité de courant à partir du flux moyen d'électrons de conduction entrant contre la surface du vac est la densité de courant émetteur $J_e = 1/4 eV_{th} n_s$, où $n_s = n_a \exp(-eV_S/k_B T)$ est la concentration d'électron de conduction pour un n-type semi-conducteur. Un schéma représentatif est présenté à la Fig. 77. Le taux d'injection d'électrons de la surface des pièges aux bandes de conduction en vac contrôle le courant de capteur d'un matériau d'oxyde poreux. La barrière Schottky à la surface, eV_S est très sensible à N_t [799].

Cependant, l'amélioration technologique s'est accompagnée d'une réduction des performances de détection due à une porosité plus faible de l'appareil préparé. Les propriétés électroniques des couches minces et épaisses dérivent en raison de la coalescence des grains, de la modification de la porosité et des modifications des limites des grains. La diffusion du gaz à travers un matériau poreux dépend de la taille des pores concernés, et cette diffusion en surface, la diffusion de Knudsen (rayon poreux 1-100 nm) et la diffusion moléculaire se produit lorsque la taille des pores augmente [800].

L'équation de diffusion est donnée par :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k C_A \quad (74)$$

où C_A est la concentration du gaz cible, t est le temps, D_A est le coefficient de diffusion, x la distance (profondeur) de la surface supérieure de la couche de détection, et k est la constante de vitesse.

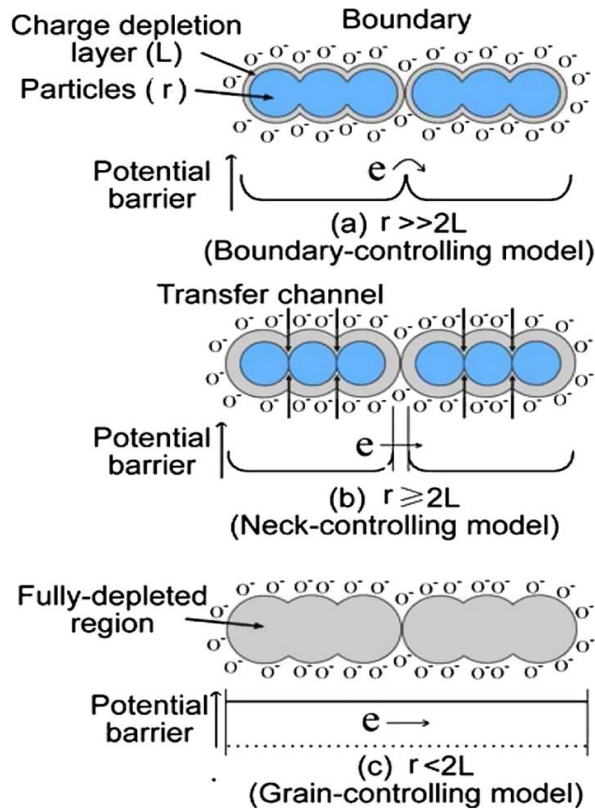


Figure 76 : Modèle schématique de l'effet de la taille cristalline sur la sensibilité des capteurs de gaz à oxyde métallique : (a) $r \gg 2L$; (b) $r \geq 2L$; (c) $r \ll 2L$. Réf. [138].

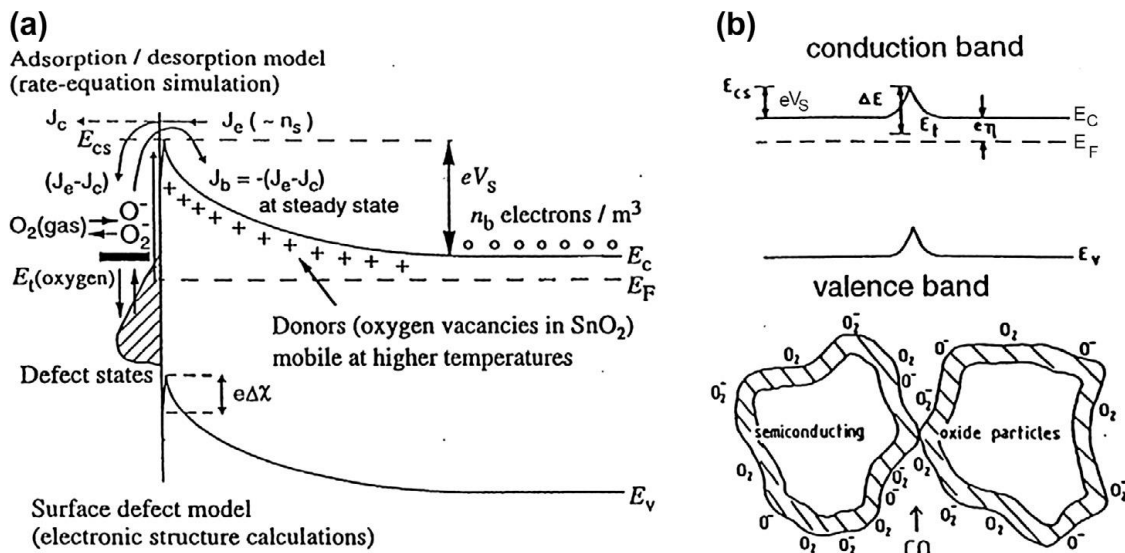


Figure 77 : Dessin de bande schématique décrivant des phénomènes possibles à la surface et dans la majeure partie des semi-conducteurs à oxyde de type N, tels que SnO_2 , et (b) une image schématique d'un contact de grain où les ions d'oxygène génèrent une couche d'appauvrissement et une barrière de surface Schottky eV_s comme est esquissé dans l'image de bande au-dessus des grains. Les densités actuelles J_b , J_e et J_c en haut du dessin de bande (a) se rapportent au modèle de transistor et le changement d'affinité $e\Delta\chi$ provient des dipôles de surface. Réf. [799].

La concentration de gaz à l'intérieur d'un film mince n'est pas constante, mais diminue avec la profondeur de diffusion croissante en raison de la réaction de surface [801]. Très récemment, Kida et al. [802] ont étudié les réponses des capteurs de gaz au H₂, au CO et au H₂S en fonction de la température de fonctionnement pour les films de tailles de particules différentes. Les résultats ont révélé que la diffusion du CO et du H₂S est limitée par de petits pores en raison de leur taux de diffusion plus faible que celui du H₂. Il est montré qu'en contrôlant la taille des pores des films de détection, on observe un changement important ($\sim 10^4$) de la résistance, même pour une faible concentration de H₂S (5 ppm). Il est révélé que les additifs et les dopants peuvent avoir plusieurs effets sur les applications de détection de gaz, y compris l'inhibition de la croissance des grains de SnO₂, modifier la longueur de l'électron de Debye et modifier l'interaction entre le gaz et la surface des matériaux de détection. Les caractéristiques importantes des capteurs de gaz de SnO₂ dopés sont fournies dans un article de Miller et al. [140]. Ainsi, l'introduction de dopants dans les matériaux de détection SnO₂ peut améliorer les performances des capteurs. Les catalyseurs métalliques nobles Pt, Pd, Ag, Rh, Au et Ir sont souvent utilisés comme additifs dans les capteurs de SnO₂ [132,803-808]. L'influence du cuivre (Cu) sur les propriétés des capteurs du film mince SnO₂ a également été signalée [809].

9.2. Éléments de détection et réseaux : fabrication de dispositifs :

Le SnO₂ en : poudre, mince film, nanostructure, surtout en nanofils sont intégrés dans les dispositifs de détection. Pour cette pâte épaisse des nanostructures de SnO₂ (nanotige, sphères, pyramide, etc.) sont préparés dans un milieu aqueux contenant une petite quantité de liant polyvinylalcool (PVA). Les pâtes ont été peintes sur la surface extérieure des tubes d'alumine (longueur 3 mm, diamètre extérieur 2 mm et épaisseur 0,5 mm). Des électrodes en or et des fils de plomb en platine étaient fixés aux extrémités des tubes (par durcissement à une température plus élevée) avant l'application de la pâte [810]. Après la peinture, les tubes d'alumine enduits ont été cuits à 600 °C pendant 1 h. Les serpentins chauffants Kanthal ont été placés à l'intérieur des tubes et les fils ont été collés à des goupilles de nickel. La résistance électrique et la sensibilité au gaz des revêtements ont été mesurées à différentes températures (jusqu'à 450 °C en plaçant une bobine chauffante Kanthal (ou une Nichrome (Ni-Cr) fil chauffant) à l'intérieur des tubes d'alumine revêtus) dans une humidité relative ambiante de 60 à 70 %. Le schéma des dispositions ci-dessus est présenté sur la Fig. 78 [811].

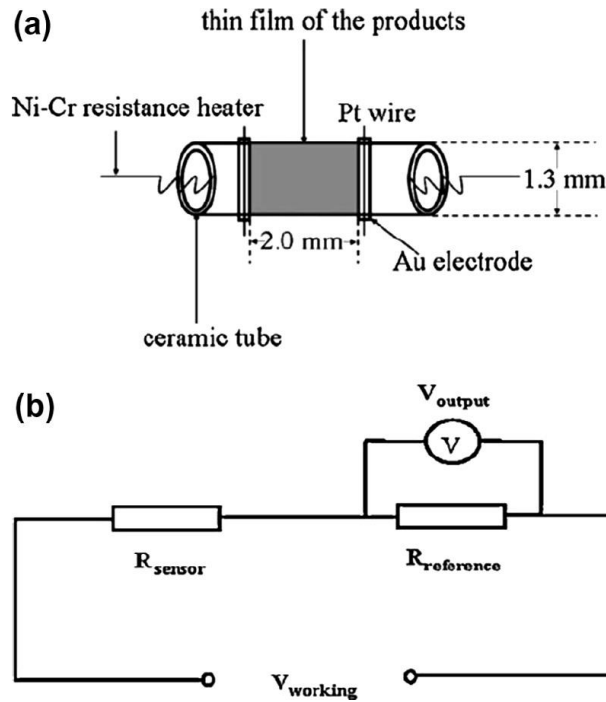


Figure 78 : Image schématique du capteur et schéma du circuit électrique pour la mesure du capteur de gaz SnO_2 . Réf. [811].

Les nanofils de SnO_2 unidimensionnels, les nanoceintures et les nanobarres forment une classe attrayante de matériaux pour l'application de détection de gaz en raison de leurs propriétés physiques liées à la taille et à la forme. En outre, les structures de SnO_2 unidimensionnels sont plus stables thermodynamiquement par rapport aux nanograins, ce qui les rend hautement candidats pour les capteurs de gaz à des températures plus élevées. Il est discuté dans la section précédente que de nombreuses méthodes de synthèse et de caractérisation ont été développées ces dernières années pour réaliser des nanofils semi-conducteurs de haute qualité avec des dimensions, la forme et la morphologie contrôlables. Pour fabriquer un dispositif fonctionnel à l'aide de nanofils, il est souvent nécessaire d'intégrer les nanofils à d'autres composants tels que les tampons de contact et les substrats de silicium. Il existe une quantité suffisante de stratégies pour intégrer les nanofils aux tampons de contact micro-fabriqués. Ceux-ci impliquent la croissance directe, l'impression ou l'assemblage dirigé. Si le dépôt est effectué sur un substrat, le nanofil peut également être gravé et dispersé dans un solvant, transféré par couche de goutte sur le tampon de contact [812]. Les nanofils semi-conducteurs homogènes sont naturellement minces. Il faut donc une lithographie considérable pour intégrer ces nanofils semi-conducteurs dans les dispositifs. Afin d'améliorer la stabilité mécanique et les contacts électriques, une métallisation fine peut être réalisée par faisceau d'ions focalisé (FIB) ou par dépôt de faisceau d'électrons (EBD) entre les nanofils et le pavé de contact. Le groupe de recherche de Lieber a utilisé des nanofils semi-conducteurs pour la détection à l'aide d'un transistor à effet de champ (FET) [813–816]. L'un des principaux défis techniques dans la fabrication de capteurs de gaz est la nécessité de modifier sélectivement une surface à l'échelle micro et même nanométrique, parfois avec une chimie de surface différente à différents endroits. Afin d'améliorer la vitesse de détection, en particulier à très faible concentration d'analyte, l'analyte devrait être livré directement aux zones de détection active.

Les nanofils unidimensionnels sont parmi les plus petites structures pour le transport efficace des porteurs de charges. Ils peuvent servir à la fois de dispositifs et d'interconnexions. Synthétisés par des voies chimiques choisies, les nanofils semi-conducteurs ont plusieurs caractéristiques extraordinaires, comme (i) une cristallinité élevée, (ii) une surface presque parfaite contrairement aux structures gravées, (iii) un diamètre « évolutif » contrôlé par l'auto-assemblage, (iv) section transversale idéale pour le contrôle des fuites FET, (v) transport de transporteur supérieur en raison de la diffusion phononique réduite dans faible dimensionnalité, et (vi) synthèse chimique rentable pour la préparation des matériaux. La nanostructure unidimensionnelle peut être assemblée en FET, la structure de base est montrée à la Fig. 79.

De cette façon, le niveau Fermi dans le gap du nanofil peut être varié et utilisé pour contrôler le processus de surface électroniquement. Dans un FET typique, le silicium de type p, agissant comme porte arrière, avec une couche de SiO₂ a été utilisé comme plate-forme de soutien. Deux électrodes métalliques attachées aux deux extrémités de la nanostructure unidimensionnelle ont été utilisées comme électrodes source et de drain. Ces dispositifs FET présentaient de bonnes relations de commutation entre les états ON et OFF. La conductance du canal et le seuil étaient sensibles à l'environnement gazeux environnant.

En supposant un fil cylindrique de rayon r et de longueur l , la capacité par unité de longueur par rapport à la porte arrière peut être simplement représentée comme, $C/l = 2\pi\epsilon\epsilon_0/\ln(2h/r)$, où ϵ est la constante diélectrique de la porte (gate) d'oxyde, h est l'épaisseur de la couche d'oxyde. A partir de caractéristiques de transfert bien définies, on peut estimer la concentration et la mobilité d'un porteur de charge unidimensionnel en utilisant deux relations simples. La concentration du transporteur est donnée par $[V_g(th)/e] C/l$, tandis que la mobilité du porteur de charge est écrite comme $\mu_e = dl/dV_g \times l^2/CV_{ds}V_g(th)$ est la tension seuil de la porte à laquelle les transporteurs dans le canal sont complètement épuisés, dl/dV_g indique la transconductance. La fonctionnalisation moléculaire sélective de la surface semi-conductrice est nécessaire pour obtenir la spécificité dans la détection chimique et biologique.

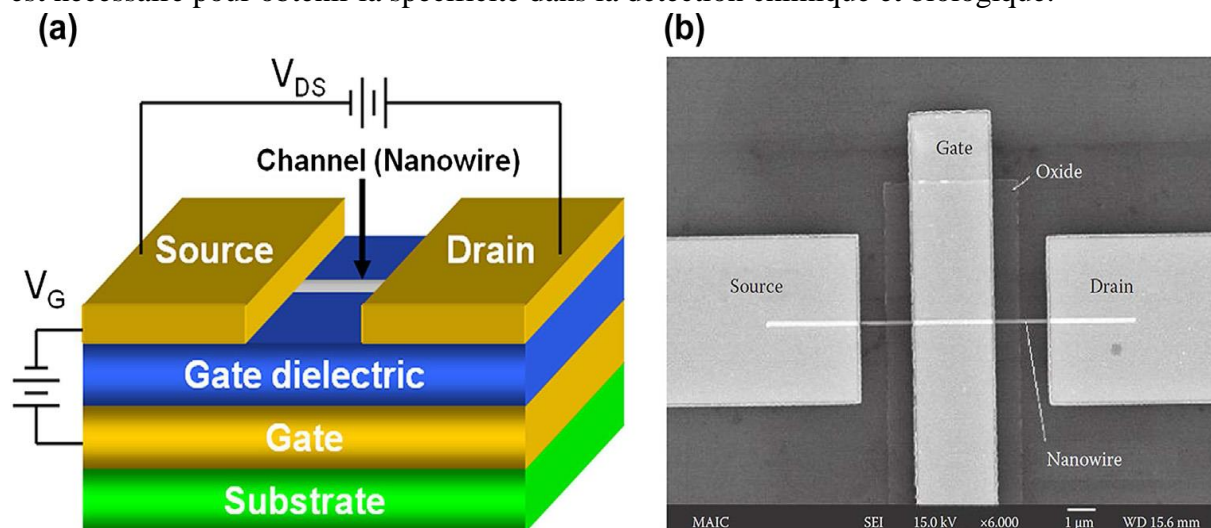


Figure 79 : Un schéma représentatif (a) du transistor à effet de champ à nanofil unidimensionnel (FET), (b) de l'image au microscope électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) de FET fabriqué [817].

Des dispositifs comme les FET peuvent facilement faire la distinction entre l'adsorption des molécules d'oxydation et la réduction des molécules de gaz à partir des changements (augmentation ou diminution) de la conductance du canal. Cependant, l'identification précise d'un type spécifique de molécules nécessite la fonctionnalisation de la surface avec des molécules ou des catalyseurs spécifiques. Avec de grands rapports surface-volume et une longueur de Debye comparable à leurs dimensions, les nanostructures unidimensionnelles ont montré de grands potentiels à être utilisés comme capteurs chimiques ou biocapteurs. Pour les capteurs basés sur les FET, le mécanisme de détection repose principalement sur le changement de conductivité électrique apporté par les interactions entre les nanostructures unidimensionnelles et leur environnement [99 818-821]. Sysoev et al. [822] ont montré que les capteurs composés de nanofils percolateurs présentaient une stabilité supérieure à long terme sur la couche mince de nanoparticules de SnO₂ pures. Les avantages peuvent être attribués à l'absence de recoins et de cols qui facilite l'adsorption directe et la désorption des molécules de gaz, améliorant le comportement dynamique des capteurs [823]. La morphologie de la nanostructure unidimensionnelle peut être utilisée pour contrôler la résistivité du capteur, qui à son tour contrôle la sensibilité ultime du dispositif. La résistance du capteur est augmentée en raison de la présence d'une couche d'appauvrissement de surface associée à la résistance de contact des nanotiges individuelles, ce qui limite le transport des électrons entre les nanotiges. Ainsi, la résistance totale de ces types de nanostructures peut être définie comme la somme de la résistance globale (R_N) et de la résistance de contact (R_C) comme $R = R_C + R_N$. Ainsi, la sensibilité de l'oxyde métallique est fortement liée à la dynamique de transfert de charge entre les molécules gazeuses cibles et la matrice d'oxyde [137]. Ainsi, l'analyse des données expérimentales sur les propriétés de détection de gaz de SnO₂ est basée sur les facteurs suivants : (1) morphologie et structure, (2) propriétés électrophysiques en vrac de SnO₂ par le changement de la concentration des défauts ponctuels, (3) le changement de la hauteur de la barrière de potentiel intergrain par l'influence sur la stœchiométrie de surface [824] (4) le changement de réactivité de surface, et (5) le changement de la teneur en phase dans la matrice de détection de gaz [808].

9.3. Rôles de divers analytes sur la surface SnO₂ :

Les capteurs de gaz à base de SnO₂ présentent une grande sensibilité à l'eau, ce qui entraîne de sérieuses limitations dans leurs applications industrielles [4,642]. Santarossa et al. [825] ont montré que l'oxygène de liaison joue un rôle décisif dans l'adsorption de l'eau, formant des groupes hydroxyles enracinés avec les atomes d'eau H. Il est conclu que la formation de liaison avec H modifie considérablement la configuration électronique de l'oxygène de pont, et conduit à la bande de flexion réduite à la surface de SnO₂. Des études dynamiques du transfert de protons d'eau sur le SnO₂ suggèrent que les états dissociatifs et associatifs sont en équilibre dynamique en raison de la formation de fortes liaisons hydrogène entre l'eau et l'oxygène de liaison de surface [826]. La réponse de SnO₂ à l'eau a été associée à la présence de groupes OH sur la surface d'oxyde métallique [827–830]. L'adsorption d'une molécule d'H₂O sur la surface du SnO₂ nécessite un atome de Sn [Sn (I)] et un atome d'oxygène de surface [O (I)]. Cette adsorption est dissociative, le H₂O se dissocie en deux constituants. L'atome d'hydrogène (H_{ads}) se lie à l'atome d'oxygène de surface, laissant une lacune derrière.

Le second, (OH_{ads}), se lie à un atome de surface de Sn. À la surface de la couche de détection, l'adsorption de H_2O se produit sous forme de $H_2(I) + Sn(I) + O(I) \leftrightarrow OH_{ads} + H_{ads}$ [831,832]. Selon les rapports [825,833], au départ, la molécule d'eau désorbée s'adsorbe à la surface de l'oxyde pour former une espèce stable à la liaison moléculaire. Ensuite, la dissociation se produit sur la surface menant au mode d'adsorption le plus stable. Lors de l'adsorption sur la surface de SnO_2 , un électron est donné de la molécule H_2O à la surface se produit. Cependant, le déplacement de charge est réparti également entre les atomes des molécules. Par rapport aux espèces désorbées, les atomes H et O perdent respectivement 0.06 et 0.08 électrons. On observe que la réduction de la surface n'a qu'un effet marginal sur la stabilité du H_2O adsorbé par association, qui est de 0.05 eV les plus stables que la configuration moléculaire la plus stable sur la surface stœchiométrique. En revanche, le H_2O adsorbé dissociativement est stabilisé de 0.24 eV par rapport à la configuration correspondante sur le SnO_2 stœchiométrique. La formation de liaisons H supplémentaires conduit à un changement de stabilité du H_2O moléculaire et dissocié en fonction de la couverture d'oxygène de surface. À faible taux d'oxygène (surface réduite), les espèces dissociées ont été stabilisées. Cependant, à haute couverture d'oxygène (surface oxydée), l'adsorption associative est facilitée. Dans une étude très détaillée, Santarossa et al. [825,833] ont observé que sur une surface partiellement réduite {110}, la dissociation du H_2O est renforcée, résultant d'un transfert accru de charge de la surface Sn-site aux adsorbats. Cela indique que la réduction de la surface favorise son rôle de donneur d'électrons. Lorsque la couverture d'oxygène est plus élevée, le transfert d'électrons de la surface vers les adsorbats est réduit, ce qui entraîne une déstabilisation des espèces H_2O dissociées. En fait, la réaction entre la vapeur d'eau et la surface de SnO_2 provoque des changements remarquables dans la conductivité de l'oxyde et par conséquent dans la réponse du capteur [829,834]. Pour le SnO_2 , il a été démontré que l'ajout de Ti entraîne une stabilisation significative de la réponse du capteur en présence d'une teneur variable en vapeur d'eau [835].

Le monoxyde de carbone (CO) est cependant capté par l'oxygène de surface, en particulier par l'oxygène adsorbé sur le SnO_2 et devient une espèce gazeuse à température ambiante. L'interaction du SnO_2 avec le CO entraîne la formation de V_0^+ par l'interaction du CO avec l'oxygène de surface pour former le CO_2 et des lacunes neutres d'oxygène par la réaction de défaut $CO+O_0 \rightarrow CO_2+V_0^\times$. Ceci forme un défaut paramagnétique à travers la réaction de défaut $V_0^\times \rightarrow V_0^+ + e'$, produisant un électron dans la bande de conduction. V_0^+ est censé transférer des électrons sur les ions Sn pour former V_0^{++} par la réaction $Sn_{Sn}^\times + 2V_0^+ \rightarrow Sn_{Sn}'' + 2V_0^{++}$. Les niveaux de donneurs peu profonds pour V_0^+/V_0^\times et V_0^{++}/V_0^\times ont été identifiés à 0,03 et 0.15 eV sous le CBM, respectivement [243]. Ciriaco et al. [375] expliquent les changements de structures électroniques induits par l'adsorption de molécules de CO à différents sites de surface. Il a été déduit que l'adsorption des molécules de CO sur les plaques de SnO_2 n'injecte pas d'états électroniques dans le gap du substrat et n'induit donc pas de changements sensibles des propriétés électriques. Toutefois, l'adsorption de CO modifie le potentiel chimique des électrons, ce qui est pertinent pour les propriétés du capteur de SnO_2 en raison de l'échange de charge avec les niveaux électroniques des défauts et d'impuretés [383,836]. Le CO peut saturer le système de la même façon que l'oxygène. L'adsorption de CO sur les sites de Sn diminue la densité des niveaux au niveau de Fermi et donc la conductivité du système. De nombreux auteurs ont examiné les propriétés d'adsorption des molécules de CO, d' O_2 et d'eau déposées [228,836,837]. Des études [836,838] montrent cependant que

l'interaction des molécules déposées avec l'atome mince sous-jacent a un caractère essentiellement électrostatique et est renforcée par un don important de CO au cation. Pour le CO et l'O₂, l'adsorption est généralement sans caractéristiques et la configuration électronique des grains adsorbés dépend peu des paramètres structuraux, tels que la taille des grains, la forme et le site d'adsorption. Ces propriétés sont suggestives de l'existence d'interactions multiples et à longue portée. Au début de 1989, Tamaki et al. [376] ont discuté du mécanisme d'adsorption du CO, et le résumé est présenté à la Fig. 80.

Il y a un nombre limité d'oxygène adsorbé (O⁻ ou O²⁻), qui est plus réactif que l'oxygène en réseau abondant à la surface. Les molécules de CO sont capturées sur ces espèces d'oxygène pour former des espèces de CO₂³ [839]. Cependant, la quantité désorbée de CO₂ après l'exposition au CO a fortement diminué lorsque la surface partiellement réduite de SnO₂ est utilisée, et une très faible réduction a entraîné une diminution drastique de la désorption du CO₂. Il est conclu que les molécules de CO seraient capturées par l'oxygène adsorbé que par l'oxygène en réseau. Par conséquent, la quantité de CO capturé dans des conditions fixes diminuerait considérablement lorsque l'oxygène adsorbé a été éliminé par la réduction partielle. L'adsorption du CO₂ sur une surface d'oxyde de Sn⁴⁺ se fait par le CO₂ physiquement adsorbé, un groupe de type carboxylate, un carbonate non coordonné, un groupe de carbonate non denté ou bidentée, un groupe de carbonate de type organique et un groupe de bicarbonate. On peut s'attendre à ce que la formation de bicarbonate se produise avec une plus grande facilité sur des surfaces fortement hydroxylées, c.-à-d. celles prétraitées à basse température [839,840]. Les résultats indiquent que la vapeur d'eau qui s'adsorbe fortement sur le SnO₂ sous forme d'hydroxyles de surface interfère de façon significative avec l'adsorption de CO. On a observé que la désorption du CO₂ en présence de H₂O est beaucoup plus petite que celle après exposition au CO seul [376].

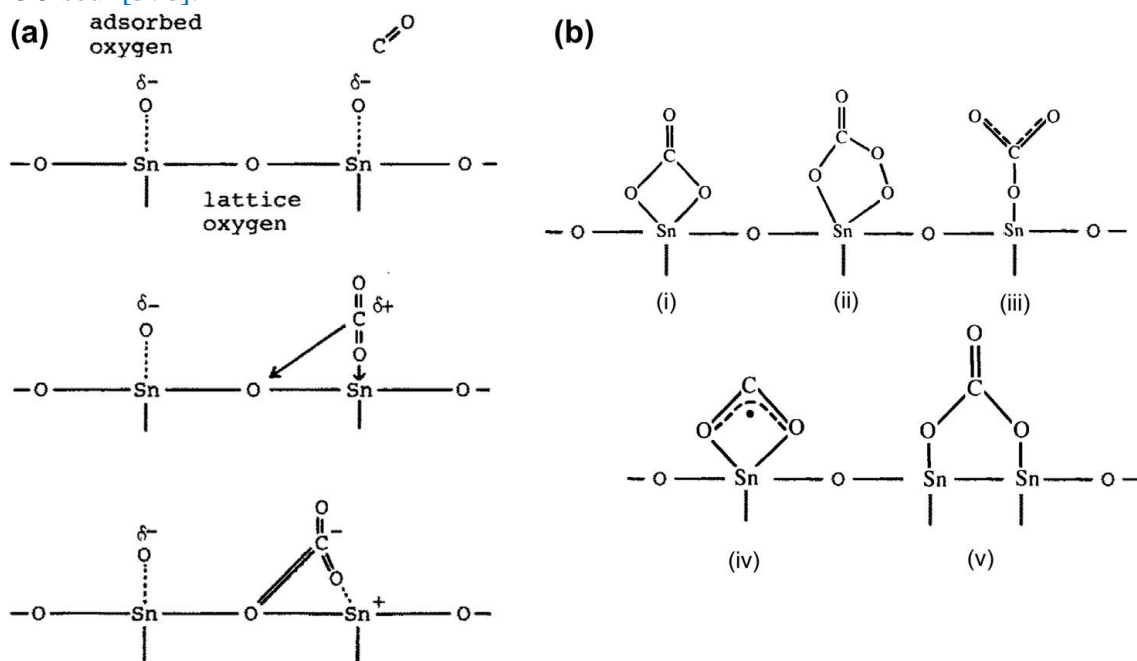


Figure 80 : (a) Schéma du mécanisme d'adsorption du CO., (b) L'adsorption du CO₂ sur le SnO₂ et (i) le carbonate de surface bidentée, (ii) le peroxycarbonate de surface, (iii) le carbonate de surface non denté, (iv) le carboxylate de surface bidentée et (v) le carbonate de surface de pont. Ref. [376,839].

L'oxyde nitrique (NO) est une espèce électronégative avec un électron impair. Interagissant avec le site métallique, il devrait prendre un électron et devenir chargé négativement, NO⁻ (anion nitrosyl). Le NO et le NO₂ sont adsorbés sur la surface du SnO₂ sous trois formes différentes, en fonction de l'état d'oxydation du SnO₂ : un type nitrito (Sn–O–N=O) et deux types nitrosyl (Sn–NO⁺, Sn–NO⁻) [841]. Sur le chauffage, ils se sont désorbés presque exclusivement comme espèces NO⁺, plutôt que NO⁻. L'espèce de type nitrito, Sn–O–N=O, peut se former naturellement par adsorption de NO₂ sur un cation de surface. En chauffant l'espèce se désorbe exclusivement comme NO [376]. L'adsorption de la molécule de NO sur l'atome d'oxygène terminal, une partie des molécules de NO₂ adsorbées dissociativement sous forme de nitrosyl même sur la surface oxydée. Sur la surface réduite, les espèces nitrito ne sont plus formées, tous les adsorbats sont du type nitrosyl, probablement en raison de l'existence de lacunes d'oxygène de surface facilitant l'adsorption dissociative du NO₂. Ainsi, l'effet du NO₂ est très semblable à celui du NO. Il est généralement proposé [842] que la détection du NO₂ à basse température de fonctionnement, où nous avons obtenu les réponses les plus élevées, soit due à la chimisorption du NO₂ et à l'appauvrissement de la charge qui en résulte des matériaux de détection après la réaction :



Les calculs d'Epifani et al. [843] ont montré que la réduction de la surface influence à la fois l'échange d'énergie et le transfert de charge entre la surface et l'analyte. Les nanorubans de SnO₂ avec des surfaces {101} et {010} exposées sont considérés comme très efficaces pour la détection du NO₂ à température ambiante [844]. L'interaction du NO₂ avec la surface se produit par les sites vacants d'oxygène, et que la présence de lacunes d'oxygène de pontage améliore fortement le transfert de charge de la surface du NO₂. Ainsi, le NO₂ a tendance à s'absorber sur le plan {110} de SnO₂ dans le plan de l'Oxygène et les sites de raccordement des lacunes d'O et à augmenter la résistance électrique. La Fig. 81 résume les observations ci-dessus.

Il a été montré par les calculs de la DFT que dans le cadre réel, non dans le cas d'un réseau d'oxygène adsorbé sur le SnO₂, présentent un caractère plus fondamental que le réseau de ponts d'oxygènes, Par conséquent, l'oxygène joue un rôle crucial dans la déshydrogénation du NH₃ sur le SnO₂, dont les principaux produits sont le N₂ et le H₂O. Deux mécanismes de réaction différents sont proposés pour expliquer les interactions entre le NH₃ et le SnO₂. L'un a conduit à la formation d'eau et de NO, qui est une réaction endothermique. L'autre mécanisme de réaction forme N₂ et H₂O, le processus est moins endothermique. Ces valeurs sont légèrement affectées par l'énergie de liaison d'O₂. Le calcul [845] montre que l'azote (N) pair isolé se comporte comme un donneur à la surface. L'adsorption se produit alors au centre de l'acide Sn-Lewis. À l'étape de l'adsorption, l'ammoniac se déshydrogène. Sur la surface stœchiométrique {110}, les atomes d'oxygène en réseau peuvent dépouiller un atome d'hydrogène de la molécule NH₃, conduisant à la formation d'un groupe hydroxyle et le NH₂ restant sur le centre acide Sn-Lewis. Comme la réaction pour générer NH a besoin de plus d'énergie (2 eV), donc, une fois dans les positions voisines, le NH₂ se couple pour former de l'hydrazine, N₂H₄ (0.75 eV). À partir du composé d'hydrazine adsorbé, l'extraction H par l'oxygène en réseau a lieu, conduisant à N₂H₃, N₂H₂ et N₂H avec l'endothermicité de tous ces

processus étant inférieure à 1.3 eV. Dans tous les cas, les atomes H quittent la molécule et finissent par former des groupes hydroxyles avec les atomes d'oxygène de liaison à partir de la surface. La dernière étape de cette déshydrogénation correspond à N_2H à N_2 . Le **Tableau 7** montre la thermodynamique du processus le plus probable sur une surface SnO_2 (110) propre et réduite.

Toutefois, pour une surface réduite (110), lorsque le NH_3 interagit avec la surface partiellement recouverte d'O, les atomes d'oxygène non gazeux sont des bases beaucoup plus efficaces que l'oxygène non gazeux. Ensuite, la voie de détection se poursuit avec l'adsorption des molécules d'ammoniac dans les sites voisins de Lewis Sn. Les moitiés de NH à la surface peuvent se combiner à d'autres fragments de NH_x puisque la diffusion de NH_2 et de NH demande peu d'énergie. Ainsi, le NH_3 interagit avec le SnO_2 par la formation d'azote et d'eau et modifie les propriétés électriques du solide. Shao et al. [845] ont montré que sur la surface réduite, les molécules de NH_3 sont attirées par le site vacant car elles concentrent un certain degré de densité électronique, qui repousse la paire d'électrons située à l'atome N. Il a été décrit que les atomes d'O dans les positions n'appartenant au réseau sont plus susceptibles d'attirer les atomes H de molécules voisines de NH_3 . Cependant, une couverture d'eau globale bloque partiellement l'adsorption de l'ammoniac sur le SnO_2 [846].

Les capteurs SnO_2 présentent un intérêt particulier pour la détection des gaz inflammables et des composés organiques, tels que le méthanol (CH_3OH) [847,848]. Le même type d'éthylène (C_2H_4), d'autre part, offre des problèmes en raison de ses fortes liaisons doubles et donc, il y a des difficultés à le dissocier à des températures modestes. À un biais prospectif donné, le courant augmente à l'introduction du C_2H_4 . Un mécanisme possible pour l'augmentation de courant implique hydrogène atomique qui est soit décomposé à partir de C_2H_4 dans la phase gazeuse ou chemisorbé sur les contacts métalliques Schottky puis décomposé catalytiquement pour libérer de l'hydrogène atomique.

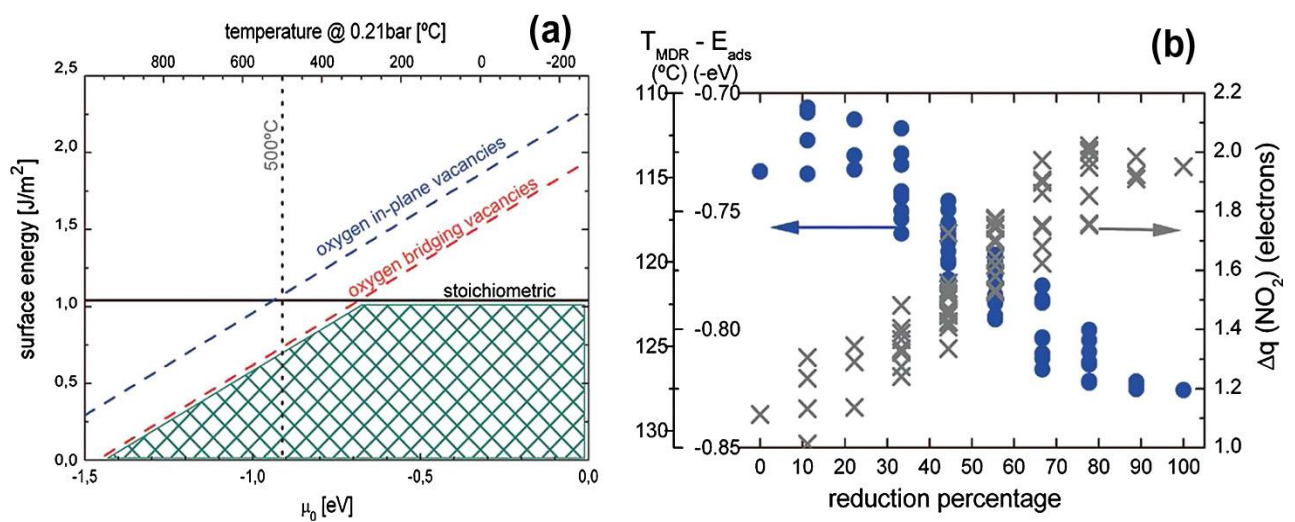


Figure 81 : (a) Énergies libres de surface pour trois terminaisons différentes de la surface SnO_2 {110} en fonction du potentiel chimique de l'oxygène. (b) Influence du pourcentage de réduction (en raison de la production d' $O_{inPlane}$) sur les transferts énergétiques et de charge de l'adsorption de NO_2 sur un site $O_{inplane}$ à la surface de SnO_2 {110}. L'énergie d'adsorption

(E_{ads}) et la température maximale de désorption (T_{MDR}) correspondante sont représentées dans l'axe gauche. Réf. [843].

	SnO ₂ {1 1 0} surface/eV
O vacancy formation	-2.17
Ammonia adsorption	-1.07/-1.58 close to O _{sc}
O ₂ adsorption at vacancy	-0.63 vacancy site
O ₂ dissociation barrier	1.12 vacancy site
O ₂ dissociative adsorption	0.49 vacancy site
NH ₃ + O → NH ₂ + OH	0.19 with O _b /-0.06 with O _{sc}
NH ₂ + OH → NH + H ₂ O	2.34 with O _b /0.37 with O _{sc}
NH ₂ + NH ₂ → N ₂ H ₄	0.71
N ₂ H ₄ → N ₂ H ₃ + H	-0.06
N ₂ H ₃ → N ₂ H ₂ + H	1.26
N ₂ H ₂ → N ₂ H + H	0.95
N ₂ H → N ₂ + H	-0.74
H ₂ O → H + O _{sc} H	-1.26

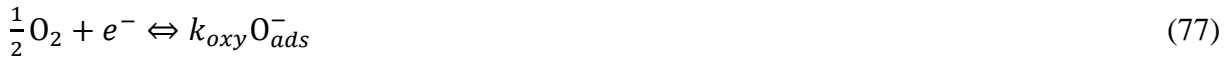
Tableau 7 : Thermodynamique pour les processus les plus probables en SnO₂ propre et réduit (110) Surface. Réf. [845].

L'hydrogène peut alors se diffuser rapidement à travers les électrodes métalliques et l'oxyde sous-jacent à l'interface où il forme une couche de dipôle et abaisse la hauteur effective de la barrière. Calatayud et al. [228] ont décrit une approche théorique fondée sur la méthode du pseudopotentiel de Hartree-Fock et les calculs de la DFT à l'aide d'une combinaison hybride de GGA pour étudier l'adsorption et la dissociation du méthanol sur l'isomère stable et stoechiométrique {110} surface. Il a été constaté que la dissociation de la molécule de méthanol par le clivage hétérolytique de la liaison C-O est favorisée avec l'OH⁻ et le CH₃⁻ se lient aux atomes de Sn₅ et l'oxygène de liaison, O_b, respectivement. Viitala et al. [849] ont étudié l'application DFT pour l'adsorption de trois petites molécules d'hydrocarbures, l'acétylène, l'éthylène et l'éthane. Sur la surface réduite, l'éthylène et l'acétylène se trouvent symétriquement sur le dessus de l'atome de Sn qu'ils tournent dans le plan de la surface. Cependant, l'éthane ne se trouve pas à plat à la surface, mais il est incliné considérablement, ce qui rapproche l'hydrogène des atomes de Sn, ce qui suggère que l'éthane est physiosorbé à la surface, tandis que les molécules insaturées sont probablement adsorbées avec un mécanisme combiné de physiosorption et de chimiosorption [386]. Les énergies d'adsorption et la surface de SnO₂ sont données dans le Tableau 8. Dans le cas de l'acétylène, l'énergie d'adsorption décrit la chimiosorption clairement.

Normalement, la vapeur d'éthanol est adsorbée sur la surface du SnO₂ activé thermiquement comme [850] :



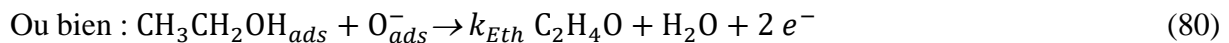
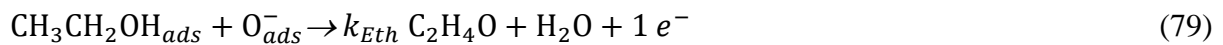
les molécules d'oxygène sont dissociées en ion oxygène avec des charges électriques simples ou doublement négatives en attirant un électron de la bande de conduction de SnO₂ comme :



	Reduced				Stoichiometric			
	eV	Å	A (C-C)	A (C-H)	eV	Å	A (C-C)	A (C-H)
Acetylene	0.23	3.09	0.01	0.01	1.02	2.68	0.02	0.03
Ethylene	0.21	3.25	0.01	0.01	0.68	2.91	0.02	0.01
Ethane	0.07	4.42	0.01	0.04	0.32	3.39	0	0.04

Tableau 8 : Les énergies d'adsorption (eV) et les distances surface-hydrocarbures SnO₂ mesurées comme la distance du centre de masse moléculaire par rapport au plan des atomes de Sn de surface quintuplés. Ref. [849].

Les ions d'oxygène sur la surface de SnO₂ sont actifs avec la molécule d'éthanol et donnent les électrons de la surface à la bande de conduction de SnO₂ semi-conducteur. La réaction chimique entre la molécule d'éthanol et les ions oxygène s'exprime comme suit :



Ceux-ci provoquent une augmentation de la conductivité et donc, la diminution de la résistance du capteur. Pour le formaldéhyde et l'acétone, les réactions sont semblables. Les molécules d'oxygène sont ionosorbées parce qu'elles captent la charge électronique locale associée à ces ions Sn²⁺ réduits, ce qui conduit à la réaction de détection des composés organiques.

Les nanostructures de SnO₂ à une, deux et trois dimensions, comme les nanofils, les nanoceintures, les nanorubans, les nanotiges, les sphères denses et creuses, les feuilles et la structure mésoporeuse, sont couramment et constamment utilisées pour les applications de détection de gaz. Hwang et al. [851] détaillent les propriétés de détection de gaz des nanofils de SnO₂ pour la détection de NO₂. Les diamètres des nanofils variaient de 50 à 100 nm. À une concentration de NO₂ de 20 ppm, une sensibilité de 300, un temps de réponse de 100 s et un temps de récupération de 200 s ont été observés. Auparavant, il a été constaté que les capteurs de gaz en forme de nanoceintures de SnO₂ peuvent détecter 3 ppm de NO_x à la température ambiante [819]. Il est également observé que la réduction de la taille des nanofils de SnO₂ donne lieu à une augmentation de la valeur de la sensibilité en raison d'un changement considérable de la couche d'appauvrissement. Lorsque la couche d'appauvrissement est supérieure ou égale au diamètre des nanofils, la valeur de la sensibilité augmente considérablement [800,819,852]. Le mécanisme de détection du gaz est principalement déterminé par l'adsorption et la désorption des molécules de gaz à la surface des nanofils. Les nanofils de SnO₂ exposés aux

NO_x augmentent la valeur de la résistance due à la capture des électrons de la bande de conduction. Ces électrons captifs donnent lieu à une flexion de la bande d'énergie à l'interface entre le semi-conducteur et le gaz incident. Hernández-Ramírez et al. [853] ont analysé une mesure de deux et quatre sondes de nanofils individuels pour détecter la faible concentration (5 ppm) de CO. La configuration des nanofils illustrée à la Fig. 82 a été fabriquée en suivant une approche ascendante, dans laquelle un nanofil de SnO_2 individuel est entré en contact avec des bandes Pt à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB). On a également conclu qu'à la température ambiante, la contribution de la résistance de contact est supérieure à la résistance des nanofils. La partie principale de la résistance de contact mesurée provient de la jonction PtSnO_2 -nanofil. Tischner et al. [559] ont décrit la performance du nanofil de SnO_2 cristallin unique pour la détection du CO et du CH_4 dans le régime à faible ppm (3 ppm).

Wan et al. [854] ont signalé que les nanofils de SnO_2 défauts présentaient un comportement très médiocre comme étant des transistors dans l'air en raison de leur haute résistivité et de la formation de contacts Schottky. La performance électrique de ces nanofils de SnO_2 , cependant, peut être considérablement améliorée par le dopage Sb. Les données du tracé de *Nyquist* du nanofil de SnO_2 sous les environnements 1% d' O_2 et de N_2 ont révélé que la conductance dans le nanofil semi-conducteur augmente avec la température croissante. Dans l'environnement riche en oxygène, la largeur des barrières Schottky dans le nanofil de SnO_2 devient plus large puisque les molécules d'oxygène absorbées à la surface du nanofil peuvent piéger les électrons à proximité de la surface. Par conséquent, l'impédance du nanofil devient plus élevée sous 1% d' O_2 que dans le N_2 [855].

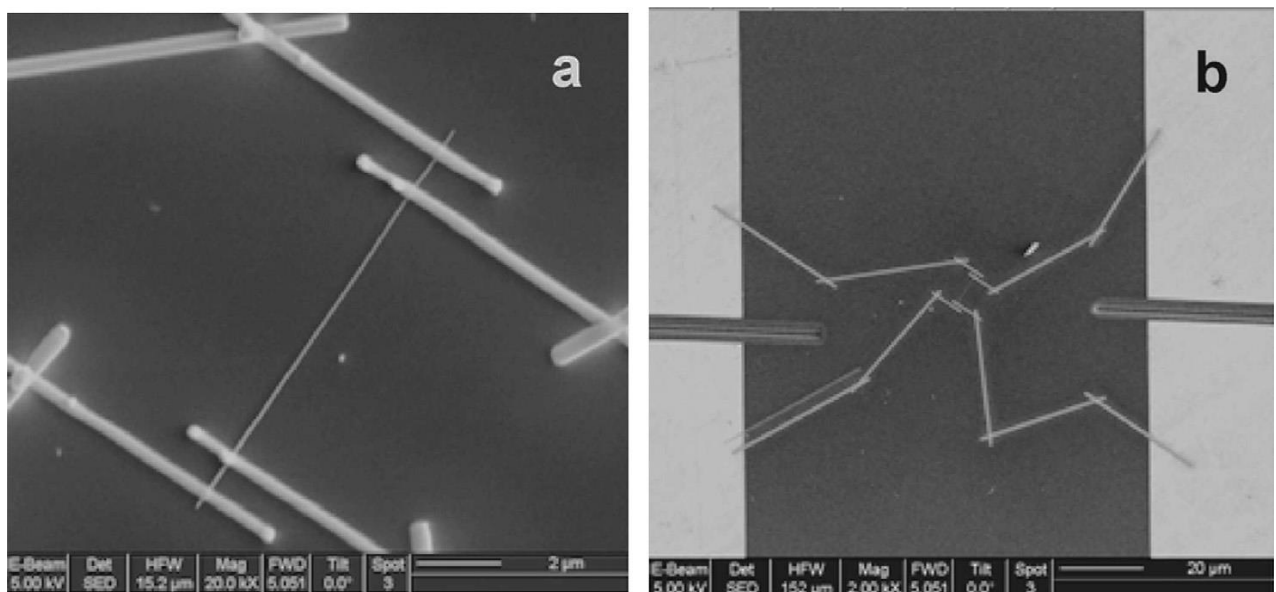


Figure 82 : (a) Détail d'un nanofil de SnO_2 unique avec quatre contacts et (b) bandes de connexion entre les nano et microélectrodes. Ref. [853].

Le nanofil de SnO_2 cristallin obtenu par CVD a été assemblé sur un substrat Si oxydé avec une microélectrode Au/Ti à motifs pour détecter l'ammoniac (NH_3). Les contacts avec les nanofils ont ensuite été modélisés à l'aide de la lithographie FIB. Le mécanisme d'interaction du NH_3 et du SnO_2 est un processus activé thermiquement avec une réponse maximale entre

215 et 250 °C. Dans cette plage de température, des impulsions de 500 ppb à des centaines de ppm ont été détectées [845,856]. Les résultats obtenus par Shao et al. [845] sont présentés à la Fig. 83. Les auteurs ont également étudié le rôle de l'eau dans la performance de détection du nanofil de SnO₂. On observe que les interactions H₂O– SnO₂ interfèrent avec la réponse de détection de cet oxyde métallique vers les traces typiques de NH₃. En fait, le signal NH₃ a été considérablement supprimé dans des conditions humides, sans changement significatif de la réponse finale pour différentes concentrations d'eau [845]. Dans un rapport récent, l'étude de détection du méthanol sur le nanofil de SnO₂ cultivé a été réalisée par modulation de température et de concentration pour trouver la température de fonctionnement optimale (T_{opt}) d'environ 450 °C [857]. Les nanofils étaient cultivés uniformément dans tout le substrat Au/Si et étaient verticaux par rapport au substrat, avec une longueur et un diamètre de 2 à 2.5 µm et de 30 à 80 nm, respectivement. Toutefois, le rapport n'a pas fourni les détails de la configuration des circuits de nanofils utilisés pour étudier la détection du gaz. Une amélioration massive de la sensibilité à l'oxygène et à l'hydrogène a été attribuée à la dissociation catalytique accrue de l'adsorbate moléculaire sur les surfaces de nanoparticules de Pd [119,550]. Ce processus augmente considérablement à la fois la quantité d'oxygène qui peut repeupler les lacunes sur la surface de SnO₂ et le taux auquel cette repopulation se produit, résultant en un plus grand (et plus rapide) degré de retrait des électrons du SnO₂ (et à une température inférieure) que pour le nanofil d'oxyde métallique pur. Des résultats similaires ont récemment été obtenus par Jang et al. [858] avec catalyseur Pt pour la détection de l'hydrogène et Jin et al. [859] avec catalyseur d'Or pour la détection de l'éthanol. Les temps de réponse et de récupération des nanostructures de SnO₂ ont été réduits de la fonctionnalisation de l'Or indépendamment de la concentration d'éthanol. Le capteur nanostructure fonctionnalisé était supérieur au capteur nanostructure strict de SnO₂ en termes de réponse et de vitesse de détection.

La pré-adsorption de l'eau et de l'humidité affecte le comportement de détection de gaz des nanostructures de SnO₂ tel que rapporté par Li et al. [860]. Contrairement au travail de Hernández Ramírez et al. [853], qui décrit un effet négatif de l'humidité (H₂O) sur la détection de CO, le courant augmente linéairement pour le SnO₂ nanobelt monocristallin avec humidité relative dans l'air et avec concentration d'eau dans le vide. La réponse actuelle à l'éthanol gazeux a augmenté considérablement lorsque l'eau a été pré-adsorbée. Toutefois, aucun changement n'a été constaté sans pré-adsorption d'eau. Ce comportement intéressant est attribué à la concurrence entre les molécules H₂O et C₂H₅OH qui tentent de s'adsorber sur des sites oxygénés à la surface du SnO₂. L'eau dissociée agit comme canal de conduction de surface, ce qui améliore la conductivité, tandis que l'éthanol est physiosorbé sans pré-adsorption d'eau. Dans un travail connexe, la performance du capteur d'humidité hautement sensible à base de nanofils de SnO₂ a été analysée [861]. Un seul nanofil SnO₂ de 250 nm de diamètre a été placé entre deux électrodes d'Or de 100 nm d'épaisseur et déposé avec Pt par microscopie à faisceau d'ions focalisé (FIB) comme électrode supérieure pour améliorer le contact. Les essais statiques et dynamiques ont révélé que le capteur d'humidité a une réponse rapide et une sensibilité élevée aux changements d'humidité relative (HR) dans l'air, et en même temps, sa sensibilité de réponse est linéaire avec l'HR dans l'air.

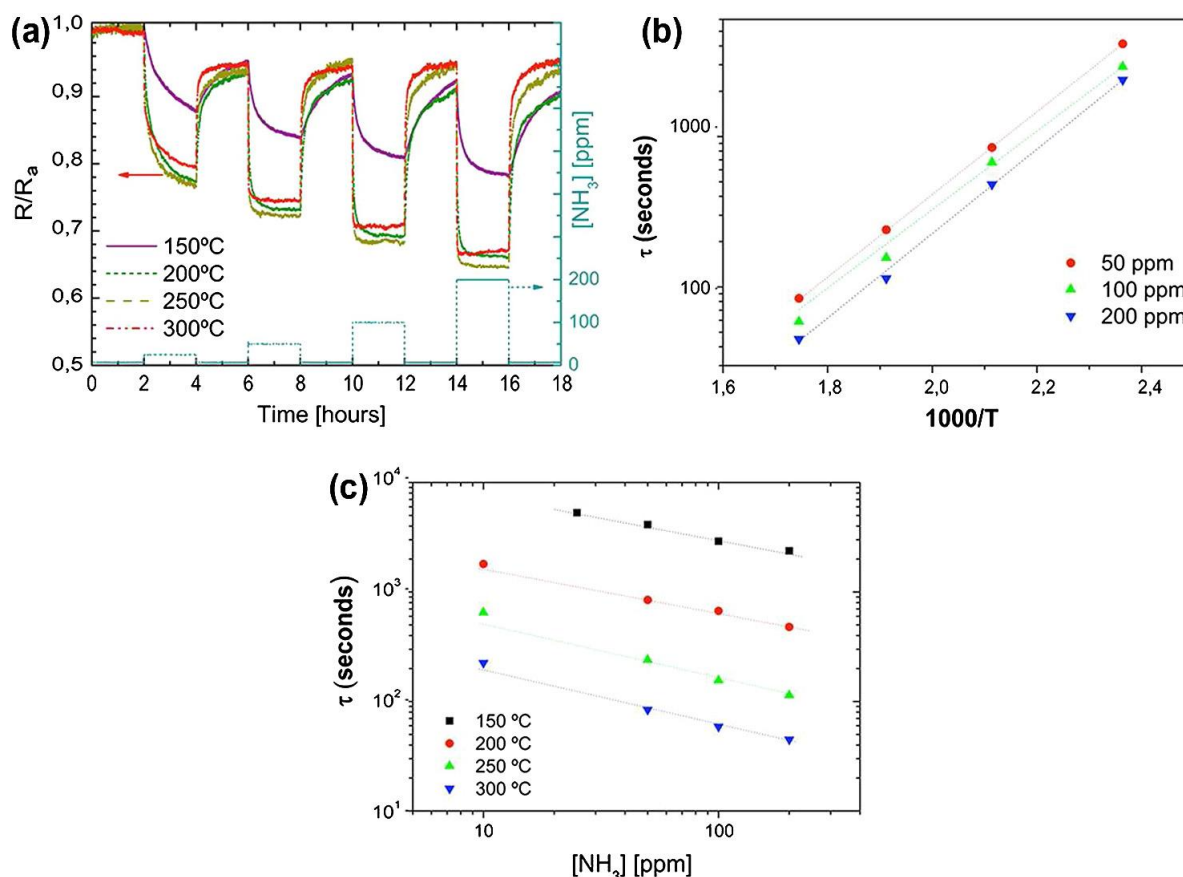


Figure 83 : (a) Réponse du nanofil de SnO₂ aux impulsions séquentielles de NH₃ à différentes températures. La réponse a été normalisée à la résistance dans l'air synthétique R_a . (b) Variations du temps de réponse τ à différentes concentrations de NH₃ en fonction de la température de fonctionnement. Les données expérimentales suivent une loi Arrhenius avec une énergie d'activation de $E_a = 0.5 \text{ eV}$. (c) Dépendance du temps de réponse τ sur la concentration de NH₃. Réf. [845].

Firooz [862] et Jiang et al. [746] ont signalé la présence de CO et de H₂ ayant une morphologie florale. Les sensibilités maximales se produisent à environ 400 °C. Il a été décrit que le SnO₂ florale se compose de nombreuses nanoparticules réunies dans la structure florale, résultant en des sites beaucoup plus actifs exposés pour la chimisorption des gaz. Ainsi, la réalisation d'une haute sensibilité de morphologie florale peut s'expliquer en termes de diffusion rapide de gaz sur l'ensemble de la surface de détection en raison de la morphologie spécifique de ce matériau. Dans un travail séparé [863], ces nanostructures en forme de fleur sont utilisées pour détecter De 50 à 1000 ppm de CO ont été étudiés à 275 °C. Les morphologies en forme de fleur, de cube et de prisme ont été obtenues par une voie de solution aqueuse assistée de surfactant (CTAB : SDS) avec une nanostructure en forme de fleur enregistrant la réponse la plus élevée pour le CO et l'éthanol. Un capteur de CO très sensible et à réponse rapide a été fabriqué à partir d'une feuille de SnO₂ [864]. La réponse du capteur de nanofeuilles de SnO₂ à 10 ppm de CO a été augmentée jusqu'à 2.34, et le temps de réponse du capteur de 90% pourrait être réduit à 6 s, qui sont significativement plus élevés et plus courts que ceux des poudres SnO₂ (1.57 et 88 s), respectivement.

La réalisation de la haute sensibilité et de la réponse rapide a été attribuée à la diffusion rapide de gaz sur toute la surface de détection en raison de la structure moins agglomérée et très mince de nanofeuilles de SnO₂. Dans un autre rapport de ce genre, Kim et al. [865] ont souligné que les sphères hiérarchiques de SnO₂ présentaient à la fois une réponse ultra-rapide (~1s) et une sensibilité élevée à l'éthanol à 50 ppm. Deux capteurs de gaz différents ont été fabriqués à l'aide des sphères nanoporeuses hiérarchiques et denses de SnO₂, et leurs caractéristiques de détection dynamique à 400 °C ont été examinées. Les valeurs R_a/R_g des sphères hiérarchiques à 10–50 ppm d'éthanol variaient de 7.7 à 33.1, tandis que celles des sphères denses variaient de 4.6 à 10.1. La différence a été attribuée à la diffusivité de gaz supérieure dans l'assemblage nanoporeux de la sphère hiérarchique à la sphère dense. Les sphères creuses SnO₂ revêtues de polypyrrole [866] ont toutefois enregistré des caractéristiques très sensibles pour détecter l'ammoniac (NH₃) gazeux à température ambiante, que la sphère SnO₂ pure n'a pas détecté. Les sphères creuses SnO₂ synthétisées au moyen d'une méthode de microémulsion eau-huile montrent une bonne réponse au CO dans la plage de concentration de 50 à 300 ppm [867]. La structure lâche et poreuse fournit aux hybrides un rapport surface-volume plus élevé, ce qui contribue énormément au processus de diffusion du gaz. Xu et al. [742] ont comparé les sensibilités des films minces mésoporeux bidimensionnels et des nanofils (diamètre de 1.5 à 4.5 nm) pour la détection de l'éthanol. Il a été remarqué (Fig. 84) que les films lisse ultramince de points quantiques de SnO₂ sans structures poreuses, la sensibilité des gaz était faible. Le film lisse de nanofils de SnO₂ a montré la sensibilité au gaz qui était un facteur de 2 plus élevé que le film lisse. Fait intéressant, la sensibilité du film poreux préparé à partir des points quantiques de SnO₂ était presque cinq fois plus élevée que celle du film lisse.

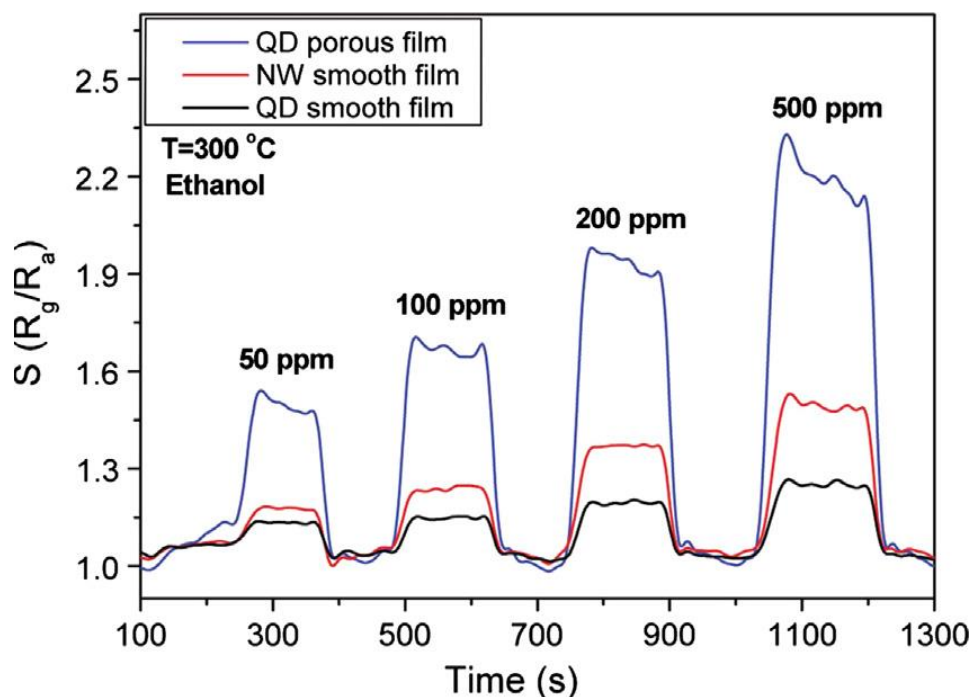


Figure 84 : Mesures par détection de gaz pour le film lisse de points quantiques de SnO₂, film lisse ultrafin de nanofils, et film poreux de points quantiques. Le temps de réponse et de récupération est inférieur à 20 s. Réf. [742].

Lingmin et al. [868] ont effectué l'expérience de détection de gaz pour examiner les réponses comparatives du nanofil, de la nanotige et du nanoamas de SnO₂ à l'éthanol, au H₂, au CO et au CH₄. On a conclu que le capteur à nanofils de SnO₂ présentait une très faible réponse au H₂, au CO, en particulier au CH₄, mais une bonne réponse à l'éthanol. Cette sélectivité a été attribuée au rapport surface-volume plus élevé, ainsi qu'à la stabilité thermique supérieure des nanofils. En fait, plusieurs travaux ont souligné la viabilité des nanofils, les nanotubes [728,731] ou nanostructures [867,869] avec un rapport surface-volume plus élevé et une morphologie poreuse avec une plus grande probabilité de diffusion de gaz comme matériaux de détection de haute qualité [645,706,744,870–873]. Xi et al. [735] ont souligné que, par rapport aux propriétés de détection de gaz éthanol des nanobâres de SnO₂ (31.4 à 300 ppm) [874], des sphères creuses (7.5 à 50 ppm) [429] et des nanotubes (8 à 20 ppm) [731], signalées par d'autres personnes, ceux des nanotiges de SnO₂ ultraminces synthétisées sont supérieurs.

La relation entre le rapport surface-volume et la sensibilité au gaz est décrite comme suit [850,868] :

$$S_{\Phi} = \frac{\Gamma_t k_{Eth} \sigma_0 C_g \Phi}{n_0} \frac{V_m}{V_s} + 1 \quad (81)$$

où Γ_t est une constante de temps, n_0 est la concentration d'électrons du capteur à une température de fonctionnement dans l'atmosphère, k_{Eth} est la constante de vitesse de réaction, C_g est la concentration de gaz, σ_0 est un nombre d'ions d'oxygène par unité de surface, Φ est un rapport de surface par volume de matériau V_m et V_s est le volume du système. Ainsi, S_{Φ} une relation linéaire avec $(V_m/V_s) k_{Eth}$ et ayant une pente de $\Gamma \sigma_0 C_g \Phi / n_0$. Ainsi, pour les nanostructures avec des voies de diffusion plus élevées pour les gaz cibles et un meilleur rapport de contact efficace surface-volume, la sensibilité à la détection des gaz est supérieure. Une extension de l'Eq. (81) ci-dessus pour la géométrie cylindrique, qui est la forme de base dans une dimension, peut être considérée dans le modèle espace-charge.

À une température de fonctionnement, l'ion est adsorbé en fixant un électron à la surface du cylindre. Par conséquent, la couche d'appauvrissement est formée sur la surface du cylindre avec une épaisseur de L , puis une taille du canal conducteur est réduite le long de la direction radiale. La concentration du transporteur peut être écrite comme :

$$n' = n_0 \frac{\pi(D-2L)^2}{\pi D^2} \quad (82)$$

où n_0 est la concentration du matériau intrinsèque du support, n' représente la concentration du porteur de la longueur de Debye, et D le diamètre du cylindre. Ainsi, Eq. (81) pour une nanostructure cylindrique peut être écrit comme :

$$S_{\Phi} = \frac{\Gamma_t k_{Eth} \sigma_0 C_g \Phi}{n_0} \frac{V_m}{V_s} \frac{D^2 C_g}{(D-2L)^2} + 1 \quad (83)$$

Lorsqu'un diamètre cylindrique diminue jusqu'à l'ordre du nanomètre et est comparable à la longueur de Debye ($D \sim 2L$), la couche d'appauvrissement a un fort effet et la réponse du

capteur dépend fortement d'un diamètre cylindrique. Donc, Eq. (83) peut être utilisé pour expliquer la réponse des capteurs de toutes les tailles de structure, du nanomètre au solide massif, et peut être considéré comme une forme générale de réponse des capteurs. Un enregistrement de la réponse gaz comparative pour différentes nanostructures unidimensionnelles sur la base de travaux expérimentaux antérieurs est compilé dans le [Tableau 9](#).

Autrement, pour les structures hiérarchiques (comme l'oursin, la fleur, les nanofeuilles, etc.) et sphériques (denses ou creuses), les paramètres clés pour déterminer les caractéristiques de détection de gaz de la structure de l'oxyde creux sont l'épaisseur, la perméabilité aux gaz et la morphologie de la surface de la couche extérieure. Dans le cas de coques denses, la détection de gaz se produit seulement près de la région de surface de la sphère creuse, tandis que la partie intérieure reste largement inactive. Cependant, si la coque est mince ou microporeuse, alors la coque entière participe à la détection de gaz. Pour les nanofils fins et longs, la surface de la microsphère de type oursin est inversement proportionnelle au diamètre du nanofil. Ainsi, des nanofils plus minces aident à améliorer la sensibilité au gaz en augmentant la surface d'interaction avec le gaz. On observe que la résistance des particules primaires près de la surface des particules secondaires est affectée par l'exposition à des gaz réducteurs et que la réponse des gaz devient lente. En revanche, la longueur de diffusion gazeuse des nanostructures hiérarchiques et des sphères creuses à surface poreuse contribue à une diffusion gazeuse efficace. Ainsi, la réponse au gaz est très rapide et la structure devient très conductrice lorsqu'elle est exposée au gaz réducteur dans des capteurs de gaz à semi-conducteur de type n [\[700\]](#).

Morphology	Diameter	Length	Dopant	Gas	Response	T	Method		
Nanowire	30–100 nm	10 μm	–	C ₂ H ₅ OH	(R _a /R _g)	240 °C	VS [875]		
					326.4				
					H ₂			56.4	296 °C
					CO			15.6	296 °C
Nanowire	25 nm	~ μm	–	Synthetic air	1909	296 °C	VLS [551]		
					NO ₂			10	300 °C
Nanowire	70 nm	~ μm	–	Synthetic air	(R _g /R _a)	295 °C	VLS [853]		
					(ΔR %)				
					93				
Nanowire	185 nm	200 μm	–	LPG/NH ₃	45	200 °C	VLS [876]		
					30				
					(R _a /R _g)				
Nanowire	40 nm	400 μm	–	LPG/NH ₃	1.4/3	350°/200 °C	VLS [876]		
					~6/11				
					21.8/17				
Nanowire	50–150 nm	5–50 μm	Pd	CO	(R _a /R _g)	400 °C	VLS [877]		
					7				
Nanobelt	330 nm	20 μm	–	H ₂	(R _a –R _g /R _a)	80 °C	VS [878]		
					60%				
Nanowire	80 nm	100 μm	–	NO _x	(R _g –R _a /R _a)	200 °C	VS [879]		
					105%				
Nanowire	50–100 nm	10 μm	–	NO ₂	(R _g –R _a /R _a)	300 °C	VLS [851]		
					300				
Nanowire	250 nm	10 μm	–	Humidity	(R _{RH} /R _{dry air})	30 °C	CVD [861]		
					30 (at RH 75%)				
Nanowire	186 nm	38.6 μm	Sb	Humidity	–	30 °C	VLS [880]		

Tableau 9 : La réponse de gaz comparative pour différentes nanostructures unidimensionnelles.

Ces derniers temps, les chercheurs ont proposé des capteurs hautement efficaces et développés basés sur des nanofils SnO_2 en réseau avec une plus grande sélectivité et stabilité. Il est à noter que bien que le capteur basé sur un ou plusieurs nanofils est connu pour une détection rapide et une grande sensibilité, son application pratique a encore des défis considérables. En effet, la fabrication de capteurs chimiques à partir d'un seul nanofil nécessite généralement un processus de lithographie extrêmement minutieux. L'incohérence dans la répétabilité parce que le changement actuel dans un seul nanofil pendant le processus d'interaction des espèces gazeuses à sa surface est infinitésimal. La solution probable consiste à fabriquer des réseaux de capteurs composés de nanofils verticaux et aléatoires [881]. Les nanofils verticaux peuvent être obtenus par les méthodes décrites ci-dessus [549,882]. Comme le montre le schéma de la Fig. 85, avant la croissance des nanofils de SnO_2 , des électrodes à motifs inter-numériques (PIEs) ont été fabriquées sur des substrats de Si (100) cultivés par SnO_2 à l'aide d'un procédé photolithographique classique. Cela comprend le dépôt d'une couche photorésistante (PR) par une méthode de filature (spinning), l'exposition de la couche PR à la lumière ultraviolette à l'aide d'un photomasque d'un motif d'électrode interdigitale, l'élimination de la zone exposée et le dépôt de trois couches de **Au (3 nm)/Pt (100 nm)/Ni (50 nm)** par pulvérisation séquentielle, et, enfin, en enlevant la couche PR restante par un processus de décollage. En particulier, pour améliorer l'adhérence entre les couches SnO_2 et Pt, une couche de 50 nm-Ni a été insérée entre elles. Les nanofils SnO_2 en réseau ont été synthétisés par la méthode de croissance bien connue du VLS [882].

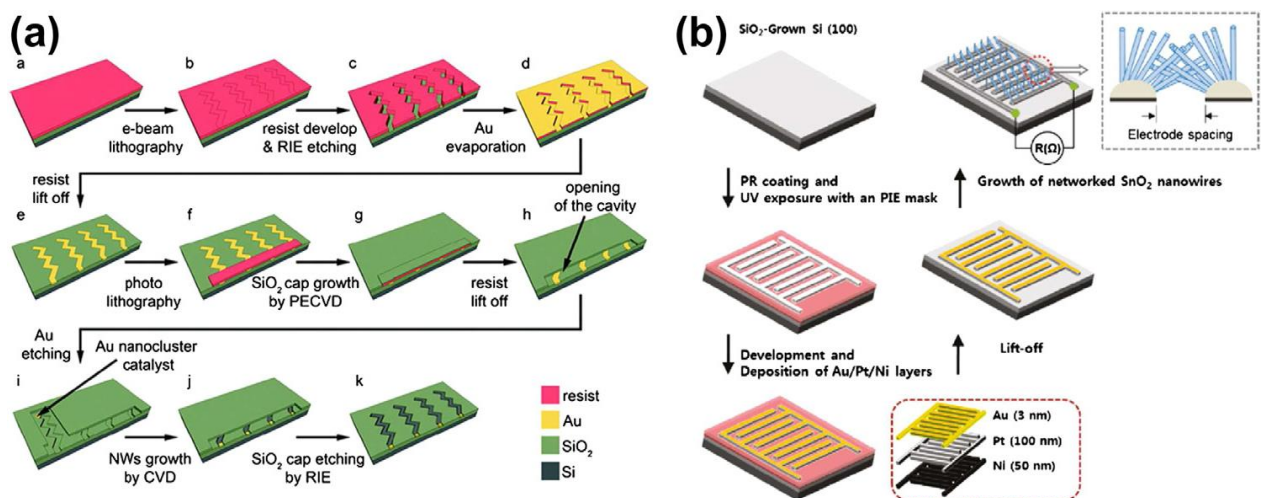


Figure 85 : (a) Illustration schématique de la méthode de croissance guidée par la forme. (b) Schéma du processus de fabrication typique des capteurs nanofils de SnO_2 en réseau. Réf. [881,882].

Les panneaux supérieur et inférieur de la Fig. 86 montrent les capteurs à motifs ainsi que la réponse du capteur. Les nanofils développés sur les substrats à motifs ont été traités par plasma, et la réponse de ces nanofils sur la détection de NO_2 est montrée. Il est évident que la détection du NO_2 a été grandement améliorée par le traitement par plasma, passant d'une réponse de 40 pour les nanofils de SnO_2 vierges à 420 pour les nanofils SnO_2 traités à 180 s. Sur la droite du panneau inférieur, les courbes de réponse du capteur de gaz nanofil SnO_2 à

différentes concentrations d'hydrogène à différentes températures de fonctionnement dans la gamme de 200 à 300 °C, avec une purge d'air entre les cycles d'hydrogène, une tension continue fixe de 5 V est indiquée. Le gaz d'hydrogène est dilué avec l'air à des concentrations de 10 à 1000 ppm. Avec l'avancement de la technologie et l'exigence élargie de capteurs pour diverses applications, la recherche sur les prototypes et les capteurs portatifs est entrée dans une nouvelle phase. Bruno et al. [883] ont fabriqué un système complet de détection de gaz à des fins portatives de surveillance de l'air ambiant, composé d'un capteur (avec chauffage intégré et thermomètre) et d'une interface intégrée (avec canal de lecture et circuit de contrôle de la température en boucle fermée). Le schéma fonctionnel du système de détection de gaz est présenté à la Fig. 87. La réponse du capteur au CO a été caractérisée en l'exposant à différentes concentrations de 5 à 50 ppm à une température de fonctionnement de 350 °C.

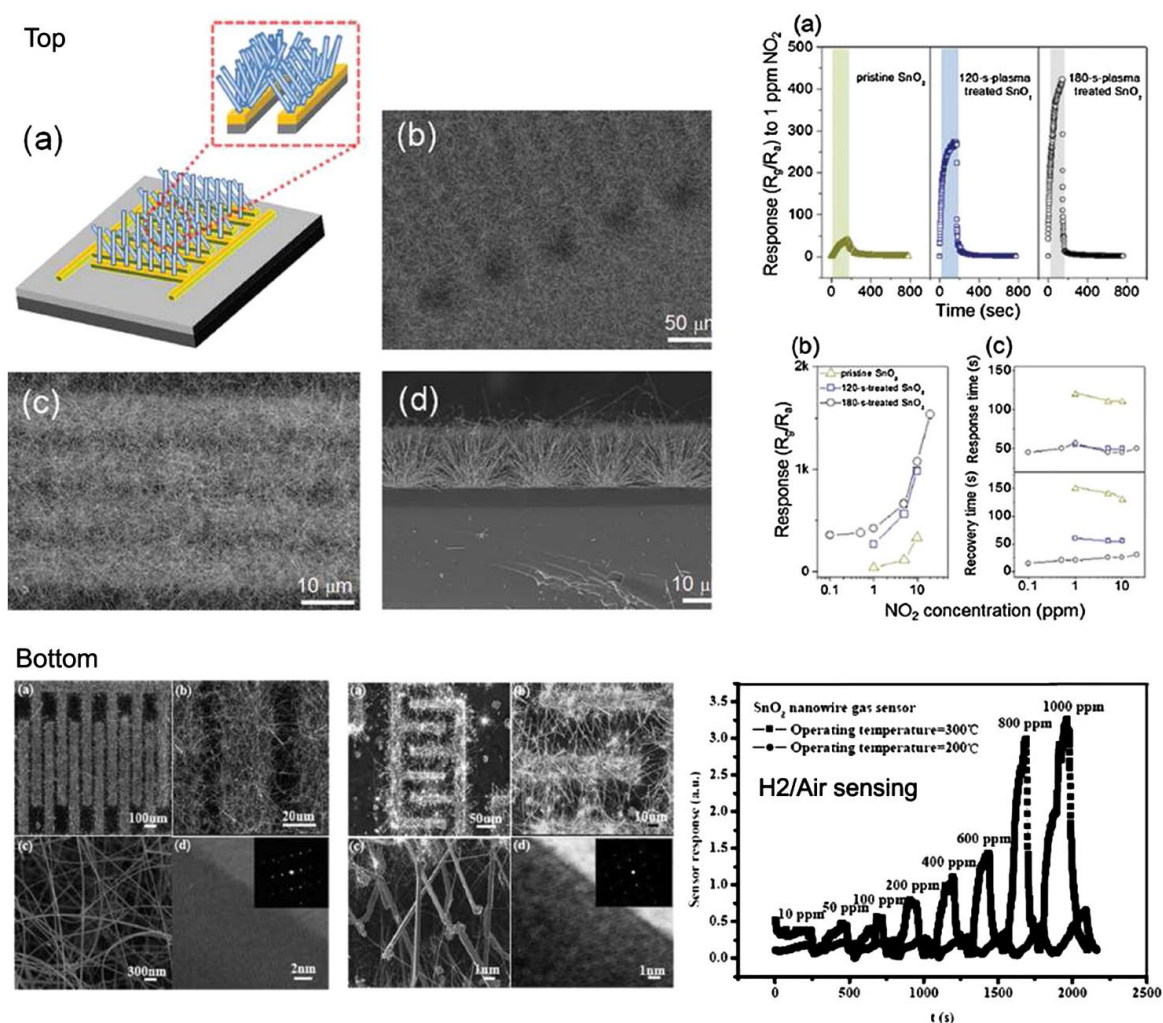


Figure 86 : *En haut* : Image schématique des capteurs nanofils de SnO₂ en réseau via le processus de croissance sélective sur les électrodes à motifs. Courbe de réponse à 1 ppm de NO₂ des nanofils SnO₂ en réseau, traités en 120 s et 180 s. *En bas* : images de microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM) et microscopiques électroniques à transmission (TEM) du capteur de gaz nanotige de SnO₂. Réponse du capteur du nanofil SnO₂ à une tension continue fixe de 5 V à l'hydrogène à 200 °C et 300 °C, en mode de fonctionnement continu à diverses concentrations de 10 à 1000 ppm d'hydrogène dilué dans l'air. Réf. [550].

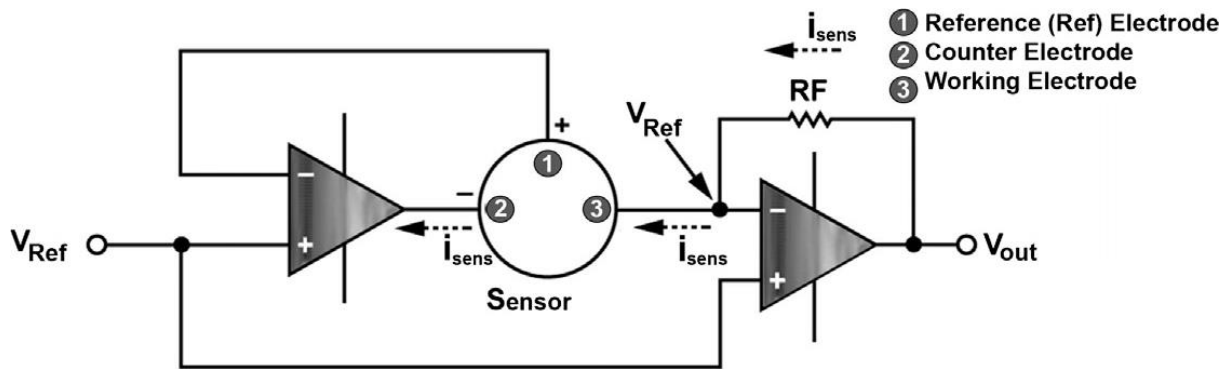


Figure 87 : Illustrations schématiques du système portable de détection de gaz [883].

Dans un article récent, Dai et al. [884] ont présenté une nouvelle structure de capteur par la fusion de films nanoporeux d'oxyde métallique et de puces de détection à base de systèmes micro-électromécaniques (MEMS). La stratégie proposée visait à contrôler la microstructure, la porosité et l'homogénéité de la structure obtenue poreuse de SnO₂ mince films contrôlables. Fig. 88 illustre la conception du système de support sous la forme d'une puce sandwich, qui comprend des IDE micro-espacés, une couche isolante et un microchauffage superposés sur un substrat SiO₂/Si₃N₄. Le nouveau dispositif de détection peut être construit par la fabrication in situ d'un film mince poreux d'ordre sur le tapis à copeaux à microchauffage IDEs à base de MEMS en transférant le modèle colloïdal organique trempé dans la solution. Le comportement des capteurs de gaz à l'éthanol et à l'acétone est mesuré pour démontrer les performances des capteurs de gaz fabriqués avec une sensibilité élevée, une réponse rapide et une faible consommation d'énergie [884].

En outre, avec l'émergence de l'industrie électronique imprimée, le développement de la technologie de détection sur des substrats non conventionnels tels que la feuille de plastique et d'autres substrats gagne en popularité. Le traitement simplifié et la flexibilité accrue des capteurs de gaz entièrement plastiques permettraient de nouvelles applications, telles que leur intégration dans les textiles, les enveloppes et les dispositifs portatifs [885]. La plupart des échantillons sont faits de polyéthylène-téréphtalate (PET), de polyéthylène-naphtalate (PEN) et de polyimide (PI), et certains sur des substrats de parylène. Zhan et al. [886] ont signalé que le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDDAC) dopé au nanopoudre de SnO₂ s'était déposé sur un capteur à base de substrat polyimide (PI). PDDAC a agi à la fois comme liant favorisant l'adhésion entre le SnO₂ et le substrat P flexible. Le capteur obtenu a une limite de détection de 10 ppm à température ambiante et montre une bonne sélectivité dans l'éthanol. Les Fig. 89a et b montrent qu'un capteur de gaz SnO₂ complet est fabriqué sur une plaque chauffante en polyimide fabriquée sur une feuille de polyimide comme substrat. Des mesures de gaz ont été effectuées à 325 °C à différentes concentrations de CO (20, 50 ppm), NO_x (0.35, 1.7 ppm), et CH₄ (700, 5000 ppm) dans l'air et la réponse est indiquée à la Fig. 89c.

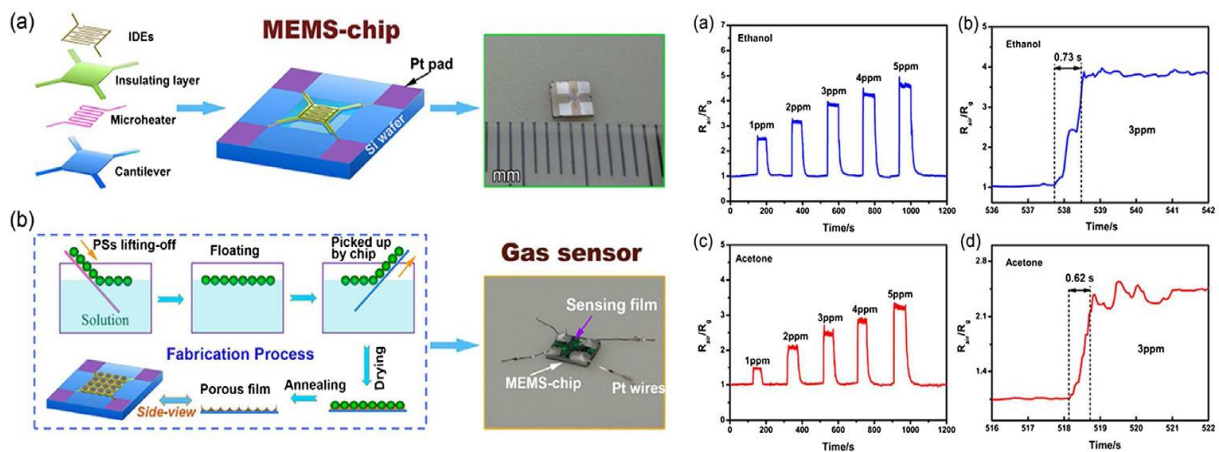


Figure 88 : Illustrations schématiques et photos correspondantes, (a) la structure de la puce basée sur MEMS; (b) les étapes de traitement utilisées pour fabriquer in situ SnO_2 ordonné film poreux sur une puce MEMS encapsulée. Réf. [884].

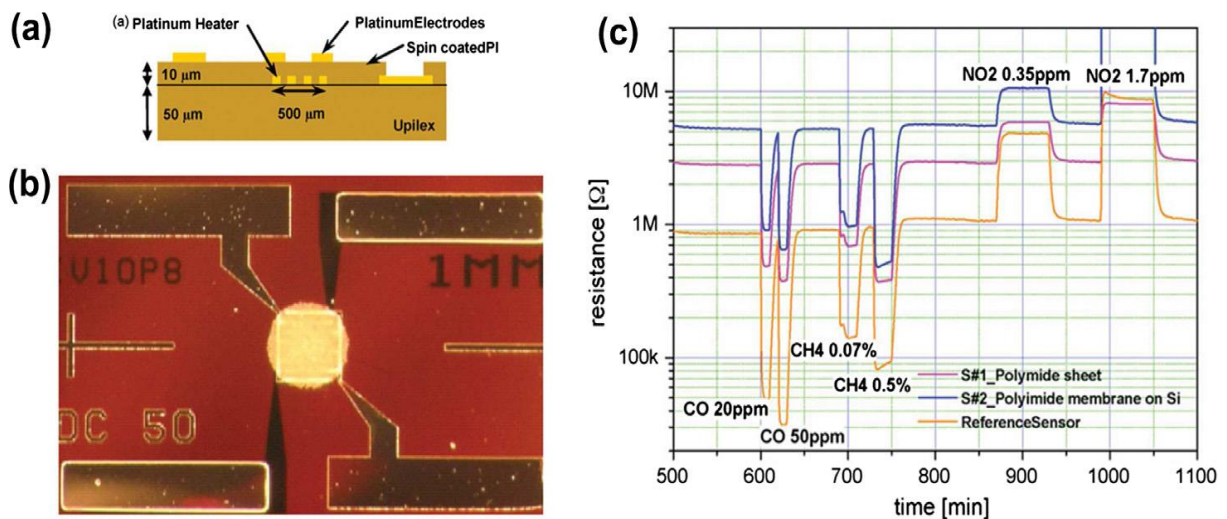


Figure 89 : Capteurs complets de gaz d'oxyde métallique sur une plaque chauffante en polyimide fabriquée sur une feuille de polyimide comme substrat. Réf. [885].

9.4. Orientation future :

Les progrès et l'avancement des outils de caractérisation modernes nous permettent de pénétrer plus profondément même dans la configuration de molécules complexes. Au cours des deux dernières décennies, les chercheurs ont considérablement progressé dans la compréhension de la nature fondamentale des nanomatériaux. Avec l'aide de progiciels de simulation sophistiqués, et armés de calcul de haute performance, nous avons beaucoup appris sur la géométrie des cristaux, les structures des bandes et les propriétés électroniques de nombreux matériaux. Au cours du proche avenir, la nanotechnologie s'engagera dans la conversion du mode de vie des gens ordinaires, plus confortable et plus sûr en termes de protection contre les calamités naturelles. La nanotechnologie offre le contrôle sur les éléments constitutifs primaires des matériaux et leur assemblage ultérieur en dispositifs pour applications

avancées. Compte tenu de cette vaste expérience, la recherche sur le SnO₂ repose sur l'exploitation de ses caractéristiques dans les dispositifs d'énergie non classique et renouvelable, les tamis moléculaires, les catalyseurs sur mesure et les systèmes de distribution de médicaments. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) continuera à jouer un rôle important dans les dispositifs photovoltaïques. Cependant, il y a quelques réserves sur son rôle dans la génération d'écrans tactiles EXT et probable de la prochaine génération d'écrans. Il y a donc des problèmes comme les dispositifs d'émission de lumière organique sans ITO (OLED), mais quand il s'agit de correspondre à la conductivité, ITO est loin en avance sur ses rivaux les plus ressemblants.

La miniaturisation des dispositifs à l'échelle nanométrique apportera un avantage supplémentaire à la possibilité technologique existante d'outils de détection de gaz et de pH à base de SnO₂. En fait, la miniaturisation des capteurs de pH est cruciale dans de nombreuses applications biochimiques, chimiques ou industrielles, car ces processus dépendent du pH. Pour les batteries de stockage Li-ion de grande capacité, les défis sont de développer des cathodes et des anodes bon marché et respectueuses de l'environnement. À l'heure actuelle, les cellules lithium-ion commerciales sont fabriquées avec une anode au carbone qui présente une grande capacité irréversible. La cathode d'oxyde de cobalt de lithium stratifié (électrode positive) a malheureusement utilisé seulement 50% de la capacité théorique de l'oxyde de cobalt. Ainsi, l'objectif futur est de développer de nouveaux matériaux hôtes avec une capacité électrochimique élevée et une densité énergétique tout en préservant une bonne stabilité structurelle et chimique nécessaire pour le cycle charge / décharge à long terme. Ces propriétés seront réalisées par des nanotechnologies sophistiquées basées sur l'auto-assemblage et des dispositifs à motifs très sophistiqués. Les applications industrielles de ces dispositifs réuniraient des scientifiques des matériaux, des électroniciens, des ingénieurs en mécanique et des théoriciens. Un contrôle minutieux de la surface, de l'interface et de la configuration géométrique des matériaux apporterait une nouvelle ère dans l'application pratique de la nanotechnologie. Les capteurs à base d'oxyde d'étain et d'autres oxydes ont la capacité spéciale de les réutiliser pour des occasions infinies.

Références:

- [1] Rogers B, Pennathur S, Adams J. Nanotechnology: understanding small systems. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2011.
- [2] Chopra KL, Major S, Pandya DK. Transparent conductors: a status review. *Thin Solid Films* 1983;102:1.
- [3] Wang ZL. Nanowires and nanobelts materials, properties and devices: nanowires and nanobelts of functional materials, vol. 2. New York: Kluwer Academic Press; 2003.
- [4] Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci* 2005;79:47.
- [5] Kucheyev SO, Baumann TF, Sterne PA, Wang YM, van Buuren T, Hamza AV, et al. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures. *Phys Rev B* 2005;72:035404.
- [6] Suda Y, Kawasaki H, Namba J, Iwatsuji K, Doi K, Wada K. Properties of palladium doped tin oxide thin films for gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process. *Surf Coat Tech* 2003;174–175:1293.
- [7] Hosono H, Mishima Y, Takezoe H, Mackenzie KJD, editors. *Nanomaterials: from research to applications*. London: Elsevier Ltd.; 2006.
- [8] Walsh A, Silva LFD, Wei SH. Origins of band gap renormalization in degenerately doped semiconductors. *Phys Rev B* 2008;78:075211.
- [9] Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond Sci Technol* 2005;20:S35.
- [10] Vishwakarma SR, Rahmatullah, Prasad HC. Low cost SnO₂:P/SiO₂/n-Si (textured) heterojunction solar cells. *J Phys D: Appl Phys* 1993;26:959.
- [11] Vasu V, Subrahmanyam A. Photovoltaic properties of indium tin oxide (ITO)/silicon junctions prepared by spray pyrolysis-dependence on oxidation time. *Semicond Sci Technol* 1992;7:320.
- [12] Tennakone K, Kumara GRRA, Kottegoda IRM, Perera VPS. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chem Commun* 1999:15.
- [13] Ito S, Makari Y, Kitamura T, Wadab Y, Yanagida S. Fabrication and characterization of mesoporous SnO₂/ZnO-composite electrodes for efficient dye solar cells. *J Mater Chem* 2004;14:385.
- [14] Ferlauto AS, Ferreira GM, Pearce JM, Wronski CR, Collins RW, Deng X, et al. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: applications in thin film photovoltaics. *J Appl Phys* 2002;92:2424.
- [15] Suzuki T, Yamazaki T, Oda H. Effects of composition and thickness on the electrical properties of indium oxide/tin oxide multilayered films. *J Mater Sci* 1989;24:1383.
- [16] Zhang JP, Kwok HS. Preparation of indium tin oxide films at room temperature by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 1993;232:99.
- [17] Orel B, Štangar UL, Opara U, Gaberšček M, Kalcher K. Preparation and characterization of Mo and Sb: Mo-doped SnO₂ solgel derived films for counter-electrode applications in electrochromic devices. *J Mater Chem* 1995;5:617.
- [18] Bagheri-Mohagheghi MM, Shokooh-Saremi M. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique. *J Phys D: Appl Phys* 2004;37:1248.
- [19] Reddy VS, Das K, Dhar A, Ray SK. The effect of substrate temperature on the properties of ITO thin films for OLED applications. *Semicond Sci Technol* 2006;21:1747.
- [20] Kityk IV, Eboth J, Miedzinski R, Addou M, Sieder H, Karafiat A. Optically-induced non-linear optical effects in indium-tin oxide crystalline films. *Semicond Sci Technol* 2003;18:549.
- [21] Munir MM, Iskandar F, Yun KM, Okuyama K, Abdullah M. Optical and electrical properties of indium tin oxide nanofibers prepared by electrospinning. *Nanotechnology* 2008;19:145603.
- [22] Morgado J, Barbagallo N, Charas A, Matos M, Alcácer L, Cacialli F. Self-assembly surface modified indium-tin oxide anodes for single-layer light-emitting diodes. *J Phys D: Appl Phys* 2003;36:434.
- [23] Guillén C, Herrero J. Influence of the film thickness on the structure, optical and electrical properties of ITO coatings deposited by sputtering at room temperature on glass and plastic substrates. *Semicond Sci Technol* 2008;23:075002.
- [24] Liu C, Matsutani T, Yamamoto N, Kiuchi M. High-quality indium tin oxide films prepared at room temperature by oxygen ion beam assisted deposition. *Europhys Lett* 2002;59:606.
- [25] Lee WJ, Fang YK, Ho JJ, Chen CY, Tsai RY, Huang D, et al. Pulsed-magnetron-sputtered low-temperature indium tin oxide films for flat-panel display applications. *J Electronic Mater* 2002;31:129.
- [26] Pyke DR, Reid R, Tilley RJD. Structures of tin oxide — antimony oxide catalysts. *J Chem Soc Faraday I* 1980;76:1174.
- [27] Dodd A, McKinley A, Saunders M, Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO₂-ZnO photocatalysts. *Nanotechnology* 2006;17:692.
- [28] Cai X, Ogorevc B, Tavčar G, Wang J. Indium-tin oxide film electrode as catalytic amperometric sensor for hydrogen peroxide. *Analyst* 1995;120:2579.

- [29] Jyothi TM, Sugunan S, Rao BS. Selective methylation of anisole to 2,6-xyleneol over rare earth promoted SnO₂ catalyst. *Green Chem* 2000;2:269.
- [30] Bond GC, Molloy LR, Fuller MJ. Oxidation of carbon monoxide over palladium-tin(IV) oxide catalysts: an example of spillover catalysis. *J Chem Soc Chem Commun* 1975:796.
- [31] Jyothi TM, Rajagopal R, Sreekumar K, Talawar MB, Sugunan CS, Rao BS. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate over a CeO₂-SnO₂ catalyst. *J Chem Res* 1999:674.
- [32] Hines RI, Allan NL, Flavell WR. Oxidation catalysts: a comparative simulation study of the lattice, defect and surface structure of the stannates ASnO₃ (A = Ca, Sr and Ba) and SnO₂. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92:2057.
- [33] Cavani F, Trifiro F, Bartolini A, Ghisletti D, Nalli M, Santucci A. SnO₂-V₂O₅ based catalysts. Nature of surface species and their activity in o-xylene oxidation. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92:4321.
- [34] Kohl D, Thoren W, Schnakenberg U, Schull G, Heiland G. Decomposition of gaseous acetic acid on SnO₂. *J Chem Soc Faraday Trans* 1991;87:2647.
- [35] Ferrere S, Zaban A, Gsegg BA. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives. *J Phys Chem B* 1997;101:4490.
- [36] Song JE, Lee DK, Kim YH, Kang YS. Preparation of water dispersed indium tin oxide sol solution. *Mol Cryst Liq Cryst* 2006;444:247.
- [37] Sakanoue T, Nakatani S, Ueda Y, Izumi TIH, Motoyama M. Fabrication of well-ordered indium-tin-oxide film and characterization of organic films vacuum-deposited on it. *Mol Cryst Liq Cryst* 2003;405:59.
- [38] Varghese OK, Malhotra LK. Electrode-sample capacitance effect on ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films. *Sens Actuators B: Chem* 1998;53:19.
- [39] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Pan Z, Wang ZL. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl Phys Lett* 2002;81:1869.
- [40] Khanna A, Kumar R, Bhatti SS. CuO doped SnO₂ thin films as hydrogen sulfide gas sensor. *Appl Phys Lett* 2003;82:4388.
- [41] Huang H, Tan OK, Lee YC, Tran TD, Tse MS, Yao X. Semiconductor gas sensor based on tin oxide nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with post plasma treatment. *Appl Phys Lett* 2005;87:163123.
- [42] Coles GSV, Williams G, Smith B. The effect of oxygen partial pressure on the response of tin (IV) oxide based gas sensors. *J Phys D: Appl Phys* 1991;24:633.
- [43] Panchapakesan B, DeVoe DL, Widmaier MR, Cavicchi R, Semancik S. Nanoparticle engineering and control of tin oxide microstructures for chemical microsensor applications. *Nanotechnology* 2001;12:336.
- [44] Llobet E, Vilanova X, Brezmes J, Alcubilla R, Calderer J, Sueiras JE, et al. Conductance-transient analysis of thick-film tin oxide gas sensors under successive gas-injection steps. *Meas Sci Technol* 1997;8:1133.
- [45] Eastwood PG, Claypole TC, Watson J, Coles GSV. The behaviour of tin dioxide sensors in exhaust environments at low and intermediate temperatures. *Meas Sci Technol* 1993;4:524.
- [46] Choi YJ, Hwang IS, Park JG, Choi KJ, Park JH, Lee JH. Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity. *Nanotechnology* 2008;19:095508.
- [47] Dong Q, Su H, Zhang D, Zhang F. Fabrication and gas sensitivity of SnO₂ hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique. *Nanotechnology* 2006;17:3968.
- [48] Hernández-Ramírez F, Barth S, Tarancon A, Casals O, Pellicer E, Rodríguez J, et al. Water vapor detection with individual tin oxide nanowires. *Nanotechnology* 2007;18:424016.
- [49] Partridge JG, Field MR, Peng JL, Sadek AZ, Kalantar-zadeh K, Plessis JD, et al. Nanostructured SnO₂ films prepared from evaporated Sn and their application as gas sensors. *Nanotechnology* 2008;19:125504.
- [50] Preier H. Physics and applications of IV-VI compound semiconductor lasers. *Semicond Sci Technol* 1990;5:S12.
- [51] Medvedeva JE, Freeman AJ. Combining high conductivity with complete optical transparency: a band structure approach. *Europhys Lett* 2005;69:583.
- [52] Brus LE. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *J Chem Phys* 1983;79:5566.
- [53] Brus LE. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys* 1984;80:4403.
- [54] Babić D, Tsu R, Greene RF. Ground-state energies of one- and two-electron silicon dots in an amorphous silicon dioxide matrix. *Phys Rev B* 1992;45:14150.
- [55] Tsu R, Babić D. Doping of a quantum dot. *Appl Phys Lett* 1994;64:1806.
- [56] Bechstedt F, Fuchs F, Kresse G. Ab initio theory of semiconductor band structures: new developments and progress. *Phys Status Solidi (b)* 2009;246:1877.
- [57] Nieminen RM. Issues in first-principles calculations for defects in semiconductors and oxides. *Modelling Simul Mater Sci Eng* 2009;17:084001.

- [58] Williamson AJ, Wang LW, Zunger A. Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Phys Rev B* 2000;62:12963.
- [59] Kobayashi A, Sankey OF, Voltz SM, Dow JD. Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Phys Rev B* 1983;28:935.
- [60] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *J Chem Phys* 2003;118:8207.
- [61] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Erratum: hybrid functionals based on a screened coulomb potential [*J Chem Phys* 118 (2003) 8207]. *J Chem Phys* 2006;124:219906.
- [62] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048.
- [63] Schleife A, Varley JB, Fuchs F, Rödl C, Bechstedt F, Rinke P, et al. Tin dioxide from first principle: quasiparticles electronic states and optical properties. *Phys Rev B* 2011;83:035116.
- [64] Kawazoe H, Yanagi H, Ueda K, Hosono H. Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of p-n heterojunctions. *Mater Res Bull* 2000;25:28.
- [65] Banerjee AN, Chattopadhyay KK. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films. *Prog Cryst Growth Charact Mater* 2005;50:52.
- [66] Mohagheghi MMB, Saremi MS. Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study. *Semicond Sci Technol* 2004;19:764.
- [67] Samson S, Fonstad CG. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *J Appl Phys* 1973;44:4618.
- [68] Kiliç C, Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Phys Rev Lett* 2002;88:095501.
- [69] Asahi R, Mannstadt W, Freeman AJ. Optical properties and electronic structures of semiconductors with screenedexchange LDA. *Phys Rev B* 1999;59:7486.
- [70] Errico LA, Fabricius G, Rentería M. FP-LAPW calculations of the EFG at Cd impurities in rutile SnO₂. *Hyperfine Interac* 2001;136-137:749.
- [71] Rohatgi A, Viverito T, Slack LH. Electrical and optical properties of tin oxide films. *J Am Ceram Soc* 1974;57:278.
- [72] Stjerna B, Olsson E, Granqvist CG. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *J Appl Phys* 1994;76:3797.
- [73] Goyal DJ, Agashe C, Marathe BR, Takwale MG, Bhide VG. Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO₂: Sb films. *J Appl Phys* 1993;73:7520.
- [74] Carroll AF, Slack LH. Effects of additions to SnO₂ thin films. *J Electro Chem Soc* 1976;123:1889.
- [75] Casey V, Stephenson MJ. A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique. *J Phys D* 1990;23:1212.
- [76] Terrier C, Chatelon JP, Berjoan R, Roger JA. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. *Thin Solid Films* 1995;263:37.
- [77] Shanthi E, Dutta V, Banerjee A, Chopra KL. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J Appl Phys* 1980;51:6243.
- [78] Mishra KC, Jhonson KH, Schimdt PC. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. *Phys Rev B* 1995;51:13972.
- [79] Randhawa HS, Matthews MD, Bunshah RF. SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films* 1981;83:267.
- [80] Kim H, Piqué A. Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett* 2004;84:218.
- [81] Thangaraju B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films* 2002;402:71.
- [82] Agashe C, Major SS. Effect of heavy doping in SnO₂: F films. *J Mater Sci* 1996;31:2965.
- [83] Manificier JC, Szepessy L, Bresse JF, Perotin M, Stuck R. In₂O₃: (Sn) and SnO₂: (F) films – application to solar energy conversion part II – Electrical and optical properties. *Mater Res Bull* 1979;14:163.
- [84] Wan Q, Dattoli EN, Lu W. Transparent metallic Sb-doped SnO₂ nanowires. *Appl Phys Lett* 2007;90:222107.
- [85] Liu H, Sun J, Xuan R, Wan Q. Transparent SnO₂ nanowire electric-double-layer transistors with different antimony doping level. *Electron Device Lett IEEE* 2011;32:1358.
- [86] Bhise AB, Late DJ, Sathé B, More MA, Mulla IS, Pillai VK, et al. Fabrication of In-doped SnO₂ nanowire arrays and its field emission investigations. *J Exp Nanosci* 2010;5:527.
- [87] Qin L, Xu J, Dong X, Pan Q, Cheng Z, Xiang Q, et al. The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors. *Nanotechnology* 2008;19:185705.
- [88] Bhise AB, Late DJ, Walke P, More MA, Mulla IS, Pillai VK, et al. A single In-doped SnO₂ submicrometre sized wire as a field emitter. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:3644.

- [89] Sun SH, Meng GW, Zhang MG, An XH, Wu GS, Zhang LD. Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder. *J Phys D: Appl Phys* 2004;37:409.
- [90] Chacko S, Bushiri MJ, Vaidyan VK. Photoluminescence studies of spray pyrolytically grown nanostructured tin oxide semiconductor thin films on glass substrates. *J Phys D: Appl Phys* 2006;39:4540.
- [91] Paraguay-Delgado F, Antúnez-Flores W, Miki-Yoshida M, Aguilar-Elguezabal A, Santiago P, Diaz R, et al. Structural analysis and growing mechanisms for long SnO₂ nanorods synthesized by spray pyrolysis. *Nanotechnology* 2005;16:688.
- [92] Luo SH, Fan J, Liu W, Zhang M, Song Z, Lin C, et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. *Nanotechnology* 2006;17:1695.
- [93] Wang Y, Ramos I, Santiago-Avilés J. Electrical characterization of a single electrospun porous SnO₂ nanoribbon in ambient air. *Nanotechnology* 2007;18:435704.
- [94] Huang H, Tan OK, Lee YC, Tse MS, Guo J, White T. In situ growth of SnO₂ nanorods by plasma treatment of SnO₂ thin films. *Nanotechnology* 2006;17:3668.
- [95] Velásquez C, Rojas F, Ojeda ML, Ortiz A, Campero A. Structure and texture of self-assembled nanoporous SnO₂. *Nanotechnology* 2005;16:1278.
- [96] Ying Z, Wan Q, Song ZT, Feng SL. SnO₂ nanowhiskers and their ethanol sensing characteristics. *Nanotechnology* 2004;15:1682.
- [97] Zhang G, Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J Mater Sci* 1999;34:3213.
- [98] Cheng B, Russell JM, Shi W, Zhang L, Samulski ET. Large-scale, solution-phase growth of single-crystalline SnO₂ nanorods. *J Am Chem Soc* 2004;126:5972.
- [99] Wang Y, Jiang X, Xia Y, solution-phase A. precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *J Am Chem Soc* 2003;125:16176.
- [100] Jiang L, Sun G, Zhou Z, Sun S, Wang Q, Yan S, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *J Phys Chem B* 2005;109:8774.
- [101] Dai ZR, Gole JL, Stout JD, Wang ZL. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. *J Phys Chem B* 2002;106:1274.
- [102] Wang Y, Su F, Lee JY, Zhao XS. Crystalline carbon hollow spheres, crystalline carbon-SnO₂ hollow spheres, and crystalline SnO₂ hollow spheres: synthesis and performance in reversible Li-ion storage. *Chem Mater* 2006;18:1347.
- [103] Huang H, Tan OK, Lee YC, Tse MS, Guo J, White T. Effects of plasma treatment on the growth of SnO₂ nanorods from SnO₂ thin films. *Nanotechnology* 2006;17:743.
- [104] Zhang DF, Sun LD, Yin JL, Yan CH. Low-temperature fabrication of highly crystalline SnO₂ nanorods. *Adv Mater* 2003;15:1022.
- [105] Liu Y, Zheng C, Wang W, Yin C, Wang G. Synthesis and characterization of rutile SnO₂ nanorods. *Adv Mater* 2001;13:1883.
- [106] Cheng G, Wang J, Liu X, Huang K. Self-assembly synthesis of single-crystalline tin oxide nanostructures by a poly(acrylic acid)-assisted solvothermal process. *J Phys Chem B* 2006;110:16208.
- [107] Fujihara S, Maeda T, Ohgi H, Hosono E, Imai H, Kim S-H. Hydrothermal routes to prepare nanocrystalline mesoporous SnO₂ having high thermal stability. *Langmuir* 2004;20:6476.
- [108] Zhu H, Yang D, Yu G, Zhang H, Yao K. A simple hydrothermal route for synthesizing SnO₂ quantum dots. *Nanotechnology* 2006;17:2386.
- [109] Das S, Kar S, Chaudhuri S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process. *J Appl Phys* 2006;99:114303.
- [110] Grandjean D, Benfield RE, Nayral C, Maisonnat A, Chaudret B. EXAFS and XANES study of a pure and Pd doped novel Sn/ SnO_x nanomaterial. *J Phys Chem B* 2004;108:8876.
- [111] Acciarri M, Canevali C, Mari CM, Mattoni M, Ruffo R, Scotti R, et al. Nanocrystalline SnO₂-based thin films obtained by sol-gel route: a morphological and structural investigation. *Chem Mater* 2003;15:2646.
- [112] Toupance T, Babot O, Jousseau B, Villaca G. Nanocrystalline mesoporous tin dioxide prepared by the sol-gel route from a Dialkoxidi(b-diketonato) tin complex. *Chem Mater* 2003;15:4691.
- [113] Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci YO. The structural, elastic, and electronic properties of the pyrite-type phase for SnO₂. *J Phys Chem Solids* 2008;69:859.
- [114] Hartnagel HL, Dawar AL, Jain AK, Jagadish C. *Semiconducting transparent thin films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Publishing; 1995.
- [115] Ogawa H, Abe A, Nishikawa M, Hayakawa S. Preparation of tin oxide films from ultrafine particles. *J Electrochem Soc* 1981;128:685.
- [116] Ogawa H, Abe A, Nishikawa M, Hayakawa S. Electrical properties of tin oxide ultrafine particle films. *J Electrochem Soc* 1981;128:2020.
- [117] Xu CN, Tamaki J, Miura N, Yamazoe N. Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sens Actuators B: Chem* 1991;3:147.

- [118] Xi L, Qian D, Tang X, Chen C. High surface area SnO₂ nanoparticle: synthesis and gas sensing properties. *Mat Chem Phys* 2008;108:232.
- [119] Choi KJ, Jang HW. One-dimensional oxide nanostructures as gas sensing materials: review and issues. *Sensors* 2010;10:4083.
- [120] Jiménez-Cadena G, Riu J, Rius FX. Gas sensors based on nanostructured materials. *Analyst* 2007;132:1083.
- [121] Lim CB, Oh S. Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes. *Sens Actuators B: Chem* 1996;30:223.
- [122] Göpel W, Schierbaum D. SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sens Actuators B: Chem* 1995;26-27:1.
- [123] Yamoze N, Mura N. Environmental gas sensing. *Sens Actuators B: Chem* 1994;20:95.
- [124] Morrison SR. Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1987;12:425.
- [125] Matsuura Y, Takahata K. Stabilization of SnO₂ sintered gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1991;5:205.
- [126] Liu C, Matsutani T, Yamamoto N, Kiuchi M. High-quality indium tin oxide films prepared at room temperature by oxygen ion beam assisted deposition. *Europhys Lett* 2002;59:606.
- [127] Salehi A, Gholizade M. Gas-sensing properties of indium-doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration. *Sens Actuators B: Chem* 2003;89:173.
- [128] Liu X, Tang D, Zeng C, Hai K, Xie S. Preparation of tin oxide self-assembly nanostructures by chemical vapor deposition. *Acta Phys Chim Sin* 2007;23:361.
- [129] Salehi A. The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties. *Thin Solid Films* 1998;324:214.
- [130] Cobianu C, Saraniu C, Ciciliano P, Caponoe S, Utrianien M, Ninisto L. SnO₂ sol-gel derived thin films for integrated gassensors. *Sens Actuators B: Chem* 2001;77:496.
- [131] Wan Q, Wang TH. Single-crystalline Sb-doped SnO₂ nanowires: synthesis and gas sensor application. *Chem Comm* 2005:3841.
- [132] Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1991;5:7.
- [133] Renault O, Tadeev AV, Delabouglise G, Labeau M. Integrated solid-state gas sensors based on SnO₂(Pd) for Co detection. *Sens Actuators B: Chem* 1999;59:260.
- [134] McAleer JF, Moseley PT, Norris JOW, Williams DE, Tofield BC. Tin dioxide gas sensors. Part 1. Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations. *Faraday Trans* 1987;183:1323.
- [135] Reddy MHM, Chandorkar AN. E-beam deposited SnO₂, Pt-SnO₂ and Pd-SnO₂ thin films for LPG detection. *Thin Solid Films* 1999;349:260.
- [136] Kumar V, Sen S, Muthe KP, Gaur NK, Gupt SK, Yakhmi JV. Copper doped SnO₂ nanowires as highly sensitive H₂ gas sensor. *Sens Actuators B: Chem* 2009;138:587.
- [137] Arafat MM, Dinan B, Akbar SA, Haseeb ASMA. Gas sensors based on one-dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors* 2012;12:7207.
- [138] Sun YF, Liu SB, Meng FL, Liu JY, Jin Z, Kong LT, et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors* 2012;12:2610.
- [139] Lou X, Peng C, Wang X, Chu W. Gas-sensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods. *Vacuum* 2007;81:883.
- [140] Miller TA, Bakrania SD, Perez C, Wooldridge MS. *Function nanomaterials: nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications*. California, USA: American Scientific Publishers; 2006.
- [141] Gu C, Xu X, Huang J, Wang W, Sun Y, Liu J. Porous flower-like SnO₂ nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection. *Sens Actuators B: Chem* 2012;174:31.
- [142] Kolmakov A, Klenov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M. Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. *Nano Letter* 2005;5:667.
- [143] Liu S, Li Y, Xie M, Guo X, Ji W, Ding W, et al. Novel hierarchical urchin-like hollow SnO₂ nanostructures with enhanced gas sensing performance. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:6725.
- [144] Gracia L, Beltrán A, Andrés J. Characterization of the high pressure structures and phase transformation of SnO₂: a density functional theory study. *J Phys Chem B* 2007;111:6479.
- [145] Karki BB, Warren MC, Stixrude L, Ackland GJ, Crain J. Ab initio studies of high-pressure structural transformations in silica. *Phys Rev B* 1997;55:3465.
- [146] Teter DM, Hemley RJ, Kresse G, Hafner J. High pressure polymorphism in silica. *Phys Rev Lett* 1998;80:2145.
- [147] Tsuchiya T, Caracas R, Tsuchiya J. First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica. *Geophys Res Lett* 2004;331:L11610.
- [148] Oganov AR, Gillan MJ, Price GD. Structural stability of silica at high pressures and temperatures. *Phys Rev B* 2005;71:064104.
- [149] Hamad BA. First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile-phase dioxides (MO₂), M = Ti, V, Ru, Ir and Sn. *Eur Phys JB* 2009;70:163.

- [150] Chao ECT, Fahey JJ, Littler J, Milton DJ. SiO₂, a very high pressure new mineral from meteor crater. *J Geophys Res* 1962;67:419.
- [151] Martini JEJ. Coesite and stishovite in the vredefort dome, South Africa. *Nature* 1978;272:715.
- [152] Liu L. A fluorite isotype of SnO₂ and a new modification of TiO₂: implications for the earth's lower mantle. *Science* 1978;199:422.
- [153] Endo S, Nitawaki S, Shige T, Akahama Y, Kikegawa T, Shimomura O. X-ray study of SnO₂ under high pressure and temperature generated with sintered diamond anvils. *High Press Res* 1990;4:408.
- [154] Haines J, Leger JM. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides. *Phys Rev B* 1997;55:11144.
- [155] Ming LC, Manghnani MH. High pressure research in geophysics. Tokyo: Centre Academic; 1982.
- [156] Shieh SR, Kubo A, Duffy TS, Prakapenka VB, Shen G. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. *Phys Rev B* 2006;73:014105.
- [157] Jiang JZ, Gerward L, Olsen JS. Pressure induced phase transformation in nanocrystal SnO₂. *Scr Mater* 2001;44:1983.
- [158] Ono S, Funakoshi K, Nozawa A, Kikegawa T. High-pressure phase transitions in SnO₂. *J Appl Phys* 2005;97:073523.
- [159] Suito K, Kawai N, Masuda Y. High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂. *Mater Res Bull* 1975;10:677.
- [160] Kusaba K, Fukuoka K, Syono Y. Shock-induced phase transition in SnO₂, PbO₂ and FeTaO₄. *J Phys Chem Solids* 1991;52:845.
- [161] Haines J, Léger JM, Schulte O. Pa₃ modified fluorite-type structures in metal dioxides at high pressure. *Science* 1996;271:629.
- [162] Liu B, Wang C, Zhang Y. Electron beam induced crystallization in Fe-doped SnO₂ nanoparticles. *Appl Phys Lett* 1997;70:717.
- [163] Kraševc V, Prodan A, Hudomalj M, Sulc'ic' S. A new form of SnO₂ found during oxidation of a-SnO thin films. *Phys Status Solidi (a)* 1985;87:127.
- [164] Chen Z, Lai JKL, Shek CH. Facile strategy and mechanism for orthorhombic thin films. *Appl Phys Lett* 2006;89:231902.
- [165] Tolbert SH, Alivisatos AP. Size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals. *Science* 1994;265:373.
- [166] Tolbert SH, Alivisatos AP. The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure. *J Chem Phys* 1995;102:4642.
- [167] Tolbert SH, Herhold AB, Brus LE, Alivisatos AP. Pressure-induced structural transformations in Si nanocrystals: surface and shape effects. *Phys Rev Lett* 1996;76:4384.
- [168] Jiang JZ, Olsen JS, Gerward L, Forst D, Rubie D, Peyronneau J. Structural stability in nanocrystalline ZnO. *Europhys Lett* 2000;50:48.
- [169] Jiang JZ, Gerward L, Forst D, Secco R, Peyronneau J, Olsen JS. Grain-size effect on pressure-induced semiconductor-to-metal transition in ZnS. *J Appl Phys* 1999;86:6608.
- [170] Jiang JZ, Gerward L, Secco R, Forst D, Olsen JS, Peyronneau J. Phase transformation and conductivity in nanocrystal PbS under pressure. *J Appl Phys* 2000;87:2658.
- [171] He Y, Liu JF, Chen W, Wang Y, Wang H, Zeng YW, et al. High pressure behavior of SnO₂ nanocrystals. *Phys Rev B* 2005;72:212102.
- [172] Solliard C, Flueli M. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum. *Surf Sci* 1980;156:487.
- [173] Birch F. Elasticity and constitution of the earth's interior. *J Geophys Res* 1952;57:227.
- [174] Berry RS, Rice SA, Ross J. Physical chemistry. VCH, New York: Wiley; 1980.
- [175] McCusker LB, Dreele RBV, Cox DE, Loueërd D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Cryst* 1999;32:36.
- [176] Clendenen RL, Drickamer HG. Lattice parameters of nine oxides and sulfides as a function of pressure. *J Chem Phys* 1965;44:4223.
- [177] Hazen RM, Finger LW. Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds. *J Phys Chem Solids* 1981;42:143.
- [178] Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P, Zhao X, et al. Optical properties of high pressure phase of SnO₂: first principles calculation. *J Phys Chem A* 2010;114:1052.
- [179] Hassan FEH, Moussawi S, Noun W, Salameh C, Postnikov AV. Theoretical calculations of the high-pressure phases of SnO₂. *Computational Mater Sci* 2013;72:86.
- [180] Casali RA, Lasave J, Caravaca MA, Koval S, Ponce CA, Migoni RL. Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO₂ under pressure. *J Phys Condens Matter* 2013;25:135404.

- [181] Ono S, Ito E, Katsura T, Yoneda A, Walter MJ, Urakawa S, et al. Thermoelastic properties of the high-pressure phase of SnO₂ determined by in situ x-ray observations up to 30 GPa and 1400 K. *Phys Chem Miner* 2000;27:618.
- [182] Catti M. High-pressure stability, structure and compressibility of Cmc₂m - MgAl₂O₄: an ab initio study. *Phys Chem Miner* 2001;28:729.
- [183] Liebermann RC. Elastic properties of polycrystalline SnO₂ and GeO₂: comparison with stishovite and rutile data. *Phys Earth Planet Inter* 1973;7:461.
- [184] Chang E, Graham EK. The elastic constants of cassiterite SnO₂ and their pressure and temperature dependence. *J Geophys Res* 1975;80:2595.
- [185] y Blancá ELP, Svane A, Christensen NE, Rodriguez CO, Cappannini OM, Moreno MS. Calculated static and dynamic properties of b-Sn and Sn-O compounds. *Phys Rev B* 1993;48:15712.
- [186] Zhu B, Liu CM, Lv MB, Chen XR, Zhu J, Ji GF. Structures, phase transition, elastic properties of SnO₂ from first principles analysis. *Physica B* 2011;406:3508.
- [187] Wang ZL, Gao RP, Pan ZW, Dai ZR. Nano-scale mechanics of nanotubes, nanowires, and nanobelts. *Adv Eng Mater* 2001;3:657.
- [188] Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, de Heer WA. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science* 1999;283:1513.
- [189] Philippe L, Peyrot I, Michler J, Hassel A, Milenkovic S. Yield stress of monocrystalline rhenium nanowires. *Appl Phys Lett* 2007;91:111919.
- [190] Barth S, Harnagea C, Mathur S, Rosei F. The elastic moduli of oriented tin oxide nanowires. *Nanotechnol* 2009;20:115705.
- [191] Zheng Y, Geer RE, Dovidenko K, Kopycinska-Müller M, Hurley DC. Quantitative nanoscale modulus measurements and elastic imaging of SnO₂ nanobelts. *J Appl Phys* 2006;100:124308.
- [192] Mao SX, Zhao M, Wang ZL. Nanoscale mechanical behavior of individual semiconducting nanobelts. *Appl Phys Lett* 2003;83:993.
- [193] Kulkarni AJ, Zhou M, Ke FJ. Orientation and size dependence of the elastic properties of zinc oxide nanobelts. *Nanotechnol* 2005;16:2749.
- [194] Wang Z, Mook WM, Niederberger C, Ghisleni R, Philippe L, Michler J. Compression of nanowires using a flat indenter: diametrical elasticity measurement. *Nano Lett* 2012;12:2289.
- [195] Feng G, Nix WD, Yoon Y, Lee CJ. A study of the mechanical properties of nanowires using nanoindentation. *J Appl Phys* 2006;99:074304.
- [196] Philippe L, Wang Z, Peyrot I, Hassel A, Michler J. Nanomechanics of rhenium wires: elastic modulus, yield strength and strain hardening. *Acta Mater* 2009;57:4032.
- [197] Dong Z, Song Y. Pressure-induced morphology-dependent phase transformations of nanostructured tin dioxide. *Chem Phys Lett* 2009;480:90.
- [198] Mathur S, Barth S. Molecule-based chemical vapor growth of aligned SnO₂ nanowires and branched SnO₂/V₂O₅ heterostructures. *Small* 2007;3:2070.
- [199] Barnett DM, Lothe J. Line force loadings on anisotropic half-spaces and wedges. *Phys Norv* 1975;8:13.
- [200] Xu J, Huang S, Wang Z. First principle study on the electronic structure of fluorine-doped SnO₂. *Solid State Commun* 2009;149:527.
- [201] Wright P. Band structure calculations. *Comput Part III Project* 2000.
- [202] Penn DR. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys Rev* 1962;128:2093.
- [203] Tsu R, Babić D, Ioriatti Jr L. Simple model for the dielectric constant of nanoscale silicon particle. *J Appl Phys* 1997;82:1327.
- [204] Das S, Basu S, Majumdar G, Chakravorty D, Chaudhuri S. Solgel synthesized SnO₂ nanoparticles and their properties. *J Nanosci Nanotechnol* 2007;7:4402.
- [205] Huang S, Cho E-C, Conibeer G, Green MA, Bellet D, Bellet-Amalric E, et al. Fabrication and characterization of tin-based nanocrystals. *J Appl Phys* 2007;102:114304.
- [206] Allan G, Delerue C, Lannoo M, Martin E. Hydrogenic impurity levels, dielectric constant, and Coulomb charging effects in silicon crystallites. *Phys Rev B* 1995;52:11982.
- [207] Orlandi A, Goldoni G, Manghi F, Molinari E. The effect of dielectric polarization-induced surface states on many-body configurations in a quantum dot. *Semicond Sci Technol* 2002;17:1302.
- [208] Hybertsen MS, Louie SG. Electron correlation in semiconductors and insulators: band gaps and quasiparticle energies. *Phys Rev B* 1986;34:5390.
- [209] Berger JA, Reining L, Sottile F. Efficient GW calculations for SnO₂, ZnO, and rubrene: the effective-energy technique. *Phys Rev B* 2012;85:085126.
- [210] van Setten MJ, Weigend F, Evers F. The GW-method for quantum chemistry applications: theory and implementation. *J Chem Theory Comput* 2013;9:232.
- [211] Hedin L. On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation. *J Phys: Condens Matter* 1999;11:R489.

- [212] Trani F, Vidal J, Botti S, Marques MAL. Band structures of delafossite transparent conductive oxides from a self-consistent GW approach. *Phys Rev B* 2010;82:085115.
- [213] Roman LS, Valaski R, Canestraro CD, Magalhaes ECS, Persson C, Ahuja R, et al. Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂. *Appl Surf Sci* 2006;252:5361.
- [214] Errico LA. Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO₂. *Physica B* 2007;389:140.
- [215] Parlinski K, Kawazoe Y. Ab initio study of phonons in the rutile structure of under pressure. *Eur Phys JB* 2000;13:679.
- [216] Zhu Z, Deka RC, Chutia A, Sahnoun R, Tsuboi H, Koyama M, et al. Enhanced gas-sensing behaviour of Ru-doped SnO₂ surface: a periodic density functional approach. *J Phys Chem Solid* 2009;70:1248.
- [217] Manassidis I, Goniakowski J, Kantorovich LN, Gillan MJ. The structure of the stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surface. *Surf Sci* 1995;339:258.
- [218] Chen HT, Xiong SJ, Wu XL, Zhu J, Shen JC. Tin oxide nanoribbons with vacancy structures in luminescence-sensitive oxygen sensing. *NanoLett* 2009;9:1926.
- [219] Mazzone AM. The conductance of SnO₂ small nanowires: a study based on density functional and scattering theories. *Solid State Commun* 2007;143:481.
- [220] Singh J. Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures. United Kingdom: Cambridge University Press; 2003.
- [221] Mazzone AM, Morandi V. Defects in nanocrystalline SnO₂ studied by tight binding. *Eur Phys JB* 2004;42:435.
- [222] Goringe CM, Bowler DR, Hernandez E. Tight-binding modelling of materials. *Rep Prog Phys* 1997;60:1447.
- [223] Slater JC, Koster GF. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys Rev* 1954;94:1498.
- [224] Godin TJ, Lafemina JP. Surface atomic and electronic structure of cassiterite SnO₂ (110). *Phys Rev B* 1993;47:6518.
- [225] Robertson J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. *J Phys C: Solid State Phys* 1979;12:4767.
- [226] Robertson J, Falabretti B. Handbook of transparent conductors. United Kingdom: Springer Science; 2011.
- [227] Barbat P, Matar SF. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO₂. *Comput Mater Sci* 1998;10:368.
- [228] Calatayud M, Andrés J, Beltrán A. A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH₃OH on the stoichiometric SnO₂(110) surface. *Surf Sci* 1999;430:213.
- [229] Jacquemin JL, Bordure G. Band structure and optical properties of intrinsic tetragonal dioxides of groups-IV elements. *J Phys Chem Solids* 1975;36:1081.
- [230] Odaka H, Iwata S, Taga N, Ohnishi S, Kaneta Y, Shigesato Y. Study on electronic structure and optoelectronic properties of indium oxide by first-principles calculations. *Jpn J Appl Phys* 1997;36:5551.
- [231] Benchamekh R, Raouafi F, Even J, Larbi FBC, Voisin P, Jancu JM. Electronic wave function in empirical tight-binding theory. arXiv:1303.7357v1.
- [232] Filippetti A, Spaldin NA. Self-interaction-corrected pseudopotential scheme for magnetic and strongly-correlated systems. *Phys Rev B* 2003;67:125109.
- [233] Becke AD. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 1993;98:5648.
- [234] Muscat J, Wander A, Harrison NM. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chem Phys Lett* 2001;342:397.
- [235] Robertson J, Peacock PW, Towler MD, Needs R. Electronic structure of p-type conducting transparent oxides. *Thin Solid Films* 2002;411:96.
- [236] Robertson J, Xiong K, Clark SJ. Band gaps and defect levels in functional oxides. *Thin Solid Films* 2006;496:1.
- [237] Hedin L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem. *Phys Rev* 1965;139:A796.
- [238] Hedin L. Effect of electron correlation on band structure of solids. *Ark Fys* 1965;30:231
- [239] Aryasetiawan F, Gunnarsson O. The GW method. *Rep Prog Phys* 1998;61:237.
- [240] Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev Mod Phys* 2002;74:601.
- [241] Huang P, Carter EA. Advances in correlated electronic structure methods for solids, surfaces, and nanostructures. *Annu Rev Phys Chem* 2008;59:261.
- [242] Berger JA, Reining L, Sottile F. Ab initio calculations of electronic excitations: collapsing spectral sums. *Phys Rev B* 2010;82:041103.
- [243] Godinho KG, Walsh A, Watson GW. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects of SnO₂. *J Phys Chem C* 2009;113:439.
- [244] Alkauskas A, Deák P, Neugebauer J, Pasquarello A, de Walle CGV, editors. Advanced calculations for defects in materials. Germany: Wiley-VCH; 2011.

- [245] Oba F, Choi M, Togo A, Seko A, Tanaka I. Native defects in oxide semiconductors: a density functional approach. *J Phys: Condens Matter* 2010;22:384211.
- [246] Singh AK, Janotti A, Schewer M, de Walle CGV. Sources of electrical conductivity in SnO₂. *Phys Rev Lett* 2008;101:055502.
- [247] Scanlon DO, Watson GW. On the possibility of p-type SnO₂. *J Mater Chem* 2012;22:25236.
- [248] Trani F, Causá M, Ninno D, Cantele G, Barone V. Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites. *Phys Rev B* 2008;77:245410.
- [249] Liu CM, Chen XR, Ji GF. First-principles investigations on structural, elastic and electronic properties of SnO₂ under pressure. *Comput Mater Sci* 2011;50:1571.
- [250] Sensato FR, Custódio R, Calatayud M, Beltrán A, Andrés J, Sambrano JR, et al. Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂(110) surfaces and the interaction with O₂. *Surf Sci* 2002;511:408.
- [251] Nabi Z, Kellou A, Méabih S, Khalfi A, Benosman N. Optoelectronic properties of rutile SnO₂ and orthorhombic SnS and SnSe compounds. *Mater Sci Eng B* 2003;98:104.
- [252] Wimmer E, Krakauer H, Weinert M, Freeman AJ. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. *Phys Rev B* 1981;24:864.
- [253] Schwarz K, Blaha P. Description of an LAPW DF Program (WIEN95): lecture notes in chemistry, vol. 67. Berlin: Springer; 1996.
- [254] Borges PD, Scolfaro LMR, Alves HWL, da Silva Jr EF. DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂. *Theor Chem Acc* 2010;126:39.
- [255] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. *Phys Rev B* 2006;73:245212.
- [256] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J Chem Phys* 1999;110:6158.
- [257] Schleife A, Rödl C, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F. Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations. *Phys Rev B* 2009;80:035112.
- [258] Rödl C, Fuchs JFF, Bechstedt F. Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys Rev B* 2009;79:235114.
- [259] Hassan FEH, Alaeddine A, Zoater M, Rachidi I. First-principles investigation of SnO₂ at high pressure. *Int J Mod Phys B* 2005;19:4081.
- [260] da Silva AF, Pepe I, Person C, de Almeida JS, Moysés-Araújo C, Johansson B, et al. Optical properties of oxide compounds PbO, SnO₂ and TiO₂. *Phys Scripta* 2004;109:180.
- [261] Jamieson JC. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of compounds of indium, gallium, and aluminum. *Science* 1963;139:845.
- [262] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *J Chem Phys* 2006;124:221101.
- [263] Dixit H, Saniz R, Cottenier S, Lamoen D, Partoens B. Electronic structure of transparent oxides with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential. *J Phys: Condens Matter* 2012;24:205503.
- [264] Bagheri-Mohagheghi MM, Shokooh-Saremi M. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique. *J Phys D: Appl Phys* 2004;37:1248.
- [265] Yang T, Qin X, Wang H, Yu QJR, Wang B, Wang J, et al. Preparation and application in p-n homojunction diode of p-type transparent conducting Ga-doped SnO₂ thin films. *Thin Solid Films* 2010;518:5542.
- [266] Janotti A, de Walle CGV. LDA + U and hybrid functional calculations for defects in ZnO, SnO₂ and TiO₂. *Phys Status Solidi (b)* 2011;248:799.
- [267] Varley JB, Janotti A, Singh AK, de Walle CGV. Hydrogen interactions with acceptor impurities in SnO₂: first-principles calculations. *Phys Rev B* 2009;79:245206.
- [268] Lany S, Zunger A. Polaronic hole localization and multiple hole binding of acceptors in oxide wide-gap semiconductors. *Phys Rev B* 2009;80:085202.
- [269] Varley JB, Janotti A, de Walle CGV. Group-V impurities in SnO₂ from first-principles calculations. *Phys Rev B* 2010;81:245216.
- [270] Kim YC, Yoon CH, Park J, Yoon J, Han NS, Song JK, et al. Effect of Sb doping on the optoelectronic properties of SnO₂ nanowires. *Thin Solid Films* 2012;520:6471.
- [271] Gu F, Wang SF, Lu MK, Zhou GJ, Xu D, Yuan DR. Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by solgel method. *J Phys Chem B* 2004;108:8119.
- [272] Mochel JM. US Patent No. 2,564,706.
- [273] White ME, Bierwagen O, Tsai MY, Speck JS. Electron transport properties of antimony doped SnO₂ single crystalline thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Appl Phys* 2009;106:093704.

- [274] Lu PF, Shen Y, Yu ZY, Zhao L, Li QY, Ma SJ, et al. Electronic structure and optical properties of antimony-doped SnO₂ from first-principle study. *Commun Theor Phys* 2012;57:145.
- [275] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865.
- [276] Yahla H, Boukra A, Belhakem M, Lippens P. First-principles calculations of the electronic structure and Mössbauer parameters of Sb-doped SnO₂. *Solid State Commun* 2009;149:2202.
- [277] Li ZQ, Yin YL, Liu XD, Li LY, Liu H, Song QG. Electronic structure and optical properties of Sb-doped SnO₂. *J Appl Phys* 2009;106:083701.
- [278] Ágoston P, Albe K, Nieminen RM, Puska MJ. Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: a comparative hybrid-functional study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO. *Phys Rev Lett* 2009;103:245501.
- [279] Ágoston P, Körber C, Klein A, Puska MJ, Nieminen RM, Albe K. Limits for n-type doping in In₂O₃ and SnO₂: a theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology. *J Appl Phys* 2010;108:053511.
- [280] Frank G, Köstlin G. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 1982;27:197.
- [281] Körber C, Agoston P, Klein A. Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO₂ thin films. *Sens Actuators B: Chem* 2009;139:665.
- [282] Long R, English NJ. Density functional theory description of the mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped SnO₂. *Phys Lett A* 2009;374:319.
- [283] Xiao WZ, Wang LL, Xu L, Wan Q, Zou B. Magnetic properties in nitrogen-doped SnO₂ from first-principle study. *Solid State Commun* 2009;149:1304.
- [284] Pan SS, Li GH, Wang LB, Shen YD, Wang Y, Mei T, et al. Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO₂. *Appl Phys Lett* 2009;955:222112.
- [285] Polfus JM, Bjorheim TS, Norby T, Haugrud R. Nitrogen defects in wide band gap oxides: defect equilibria and electronic structure from first principles calculations. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:11808.
- [286] Rahman G, García-Suárez VM, Morbec JM. Intrinsic magnetism in nanosheets of SnO₂: a first-principles study. *J Magn Magn Mater* 2013;328:104.
- [287] Mukashev BN, Aimagambetov AB, Mukhamedshina DM, Beisenkhanov NB, Mit KA, Valitova IV, et al. Study of structural, optical and electrical properties of ZnO and SnO₂ thin films. *Superlattice Microstruct* 2007;42:103.
- [288] Wei W, Dai Y, Guo M, Lai K, Huang B. Density functional study of magnetic properties in Zn-doped SnO₂. *J Appl Phys* 2010;108:093901.
- [289] Wei W, Dai Y, Guo M, Lai K, Huang B. Effects of oxygen vacancy on the magnetic properties of Cr-doped SnO₂: density functional investigation. *J Solid State Chem* 2010;183:3073.
- [290] Zhang C, Yan S. Origin of ferromagnetism of Co-doped SnO₂ from first-principles calculations. *J Appl Phys* 2009;106:063709.
- [291] Williams DE, Dusastre V. Sb(III) as a surface site for water adsorption on Sn(Sb)O₂, and its effect on catalytic activity and sensor behavior. *J Phys Chem B* 1998;102:6732.
- [292] Canestraro CD, Oliviera MM, Vlasaski R, da Silva MVS, David DGF, Pepe I, et al. Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. *Appl Surf Sci* 2008;255:1874.
- [293] Velikokhatnyi OI, Kumta PN. Ab-initio study of fluorine doped tin dioxide: a perspective catalyst support for water electrolysis. *Physica B* 2011;406:471.
- [294] Gottlieb B, Koropecski R, Arce R, Crisalle R, Ferron J. Characterization of fluorine-doped tin oxide produced by the pyrosol method. *Thin Solid Films* 1991;199:13.
- [295] Acosta DR, Zironi EP, Montoya E, Estrada W. About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine. *Thin Solid Films* 1996;288:1.
- [296] Kim H, Auyeung RCY, Pique A. Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 2008;516:5052.
- [297] Moholkar AV, Pawar SM, Rajpure KY, Bhosale CH, Kim JH. Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films. *Appl Surf Sci* 2009;255:9358.
- [298] Zaouk D, al Asmar R, Podelecki J, Zaatar Y, Khoury A, Foucaran A. X-ray diffraction studies of electrostatic sprayed SnO₂: F films. *Microelectronics J* 2007;38:884.
- [299] Vishwakarma SR, Upadhyay JP, Prasad HC. Physical properties of arsenic-doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films* 1989;176:99.
- [300] Mazzone AM. A simple tight binding model of vacancies in SnO₂ crystalline grains. *Philosophical Mag Lett* 2004;84:275.
- [301] Mazzone AM. Small tin oxide grains: structural and electronic properties evaluated using the density functional theory. *J Phys: Condens Matter* 2007;19:026214.

- [302] Joseph J, Mathew V, Abraham KE, Cu Studies on. Fe and Mn doped SnO₂ semiconducting transparent films prepared by a vapour deposition technique. *Chinese J Phys* 2007;45:84.
- [303] Parra R, Ramajo LA, Góes MS, Varela JA, Castro MS. From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)- doped SnO₂: sintering behaviour, microstructural and electrical features. *Mater Res Bull* 2008;43:3202.
- [304] Wang H, Yan Y, Li K, Du X, Lan Z, Jin H. Role of intrinsic defects in ferromagnetism of SnO₂: first principles calculations. *Physica Status Solid B* 2010;247:444.
- [305] Zhang SB. The microscopic origin of the doping in semiconductors and wide-gap materials and recent developments in overcoming these limits: a review. *J Phys: Condens Matter* 2002;14:R881.
- [306] de Walle CGV, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: applications in III-nitrides. *J Appl Phys* 2004;95:3851.
- [307] Wei SH. Overcoming the doping bottleneck in semiconductors. *Comput Mater Sci* 2004;30:337.
- [308] Robertson J. Defect levels of SnO₂. *Phys Rev B* 1984;30:3520.
- [309] Prades JD, Arbiol J, Cirera A, Morante JR, Avella M, Zanotti L, et al. Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: application to nanowires. *Sens Actuators B: Chem* 2007;126:6.
- [310] Robertson J. Electronic structure of SnS₂, SnSe₂, CdI₂ and PbI₂. *J Phys C: Solid State Phys* 1979;12:4753.
- [311] Meriaudeau P, Naccache C, Tench AJ. Paramagnetic oxygen species adsorbed on reduced SnO₂. *J Catalysis* 1971;21:208.
- [312] Mazzonea AM, Morandi V. A tight binding study of defects in nanocrystalline SnO₂. *Comput Mater Sci* 2005;33:346.
- [313] Zhang SB, Northrup JE. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: application to Ga selfdiffusion. *Phys Rev Lett* 1991;67:2339.
- [314] Guo D, Hu C. First-principles study on the electronic structure and optical properties for SnO₂ with oxygen vacancy. *Appl Surf Sci* 2012;258:6987.
- [315] Zhang KC, Liu Y, Li YF, Zhu Y. Origin of ferromagnetism in Cu-doped SnO₂: a first-principles study. *J Appl Phys* 2013;113:053713.
- [316] Tanaka I, Oba F, Tatsumi K, Kunisu M, Nakano M, Adachi H. Theroretical formation energy of oxygen-vacancies in oxides. *Mater Transac* 2002;43:1426.
- [317] Zhang YL, Tao XM, Tan MQ. Origin of ferromagnetism in Zn-doped SnO₂ from first-principles study. *J Magn Magn Mater* 2013;325:7.
- [318] Zunger A. Electronic-structure theory of semiconductor quantum dots. *MRS Bulletin* 1998:35.
- [319] Bastard G, Brum JA, Ferreira R. *Solid state physics*. New York: Academic Press; 1991.
- [320] Wang LW, Zunger A. Local-density-derived semi-empirical pseudopotentials. *Phys Rev B* 1995;51:17398.
- [321] Zunger A. Local-density-derived semi-empirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots. *Phys Rev B* 1997;55:1642.
- [322] Voon LCLY, Willatzen M. Angular confinement, non-integral quantum numbers, and controllable degeneracies. *Europhys Lett* 2003;62:299.
- [323] Morse PM, Feshbach H. *Methods of theoretical physics*. New York: McGraw-Hill; 1953.
- [324] Galeriu C, Voon LCLY, Melnik R, Willatzen M. Modeling a nanowire superlattice using the finite difference method in cylindrical polar coordinates. *Comput Phys Commun* 2004;157:147.
- [325] Maslov AV, Ning CZ. Origin and elimination of spurious solutions of the eight-band $k \cdot p$ theory. *Phys Rev B* 2005;72:233309.
- [326] Bester G. Electronic excitations in nanostructures: an empirical pseudopotential based approach. *J Phys-Condens Mat* 2011;21:023202.
- [327] Cardenas JR, Bester G. Atomic effective pseudopotentials for semiconductors. *Phys Rev B* 2012;86:115332.
- [328] Singh R, Bester G. Effects of charged defects on the electronic and optical properties of self-assembled quantum dots. *Phys Rev B* 2012;85:205405.
- [329] Han P, Bester G. Confinement effects on the vibrational properties of III-V and II-VI nanoclusters. *Phys Rev B* 2012;85:041306.
- [330] Han P, Bester G. Interatomic potentials for the vibrational properties of III-V semiconductor nanostructures. *Phys Rev B* 2011;83:174304.
- [331] Niquet YM, Lherbier A, Quang NH, Fernández-Serra MV, Blase X, Delerue C. Electronic structure of semiconductor nanowires. *Phys Rev B* 2006;73:165319.
- [332] Deng HX, Li SS, Li J. Quantum confinement effects and electronic properties of SnO₂ quantum wires and dots. *J Phys Chem C* 2010;114:4841.
- [333] Garcia JC, Assali LVC, Justo JF. The structural and electronic properties of tin oxide nanowires: an ab initio investigation. *J Phys Chem C* 2012;116:13382.
- [334] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;54:11169.
- [335] Voon LCLY, Zhang Y, Lassen B, Willatzen M, Xiong Q, Eklund PC. Electronic properties of semiconductor nanowires. *J Nanosci Nanotechnol* 2008;8:1.

- [336] Li J, Wang LW. Comparison between quantum confinement effects of quantum wires and dots. *Chem Matter* 2004;16:4012.
- [337] Li J, Wang LW. Band-structure-corrected local density approximation study of semiconductor quantum dots and wires. *Phys Rev B* 2005;72:125325.
- [338] Peng H, Li J, Li SS, Xia JB. First-principles study on rutile TiO₂ quantum dots. *J Phys Chem C* 2008;112:13964.
- [339] Jing M, Ni M, Song W, Lu J, Gao Z, Lai L, et al. Anisotropic and passivation-dependent quantum confinement effects in germanium nanowires: a comparison with silicon nanowires. *J Phys Chem B* 2006;110:18332.
- [340] Schmidt TM, Miwa RH, Venezuela P, Fazzio A. Stability and electronic confinement of free-standing InP nanowires: Ab initio calculations. *Phys Rev B* 2005;72:193404.
- [341] Zhao X, Wei CM, Chou MY. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. *Phys Rev Lett* 2004;92:236805.
- [342] Bruneval F, Botti S, Reining L. Comment on “quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires”. *Phys Rev Lett* 2005;94:219701.
- [343] Mcleod JA, Skorikov NA, Finkelstein LD, Kurmaev EZ, Moewes A. Chemical bonding and hybridization in 5p binary oxides. *J Phys Chem C* 2012;116:24248.
- [344] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J. WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Austria: Techn. Universität, Wien; 2001.
- [345] Themlin JM, Sporken R, Darville J, Caudano R, Gilles JM. Resonant-photoemission study of SnO₂: cationic origin of the defect band- gap states. *Phys Rev B* 1990;42:11914.
- [346] Fröhlich D, Kenklies R, Helbig A. Band-gap assignment in SnO₂ by two-photon spectroscopy. *Phys Rev Lett* 1978;41:1750.
- [347] Reimann K, Steube M. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂. *Solid State Commun* 1978;105:649.
- [348] Hoflund GB, Corallo GR. Electron-energy-loss study of the oxidation of polycrystalline tin. *Phys Rev B* 1992;46:7110.
- [349] Moreno MS, Egerton RF, Rehr JJ, Midgley PA. Electronic structure of tin oxides by electron energy loss spectroscopy and real-space multiple scattering calculations. *Phys Rev B* 2005;71:035103.
- [350] Sherwood PMA. Valence-band spectra of tin oxides interpreted by X_a calculations. *Phys Rev B* 1990;41:10151.
- [351] Barbarat P, Matar SF, Blevennec GE. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO₂. *J Mater Chem* 1997;7:2547.
- [352] Watson GW. The origin of the electron distribution in SnO. *J Chem Phys* 2001;114:758.
- [353] Chouvin J, Olivier-Fourcade J, Dumas JC, Simon B, Biensan FJFMP, Tirado JL, et al. SnO reduction in lithium cells: study by X-ray absorption, Sn-119 Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. *J Electroanalytical Chem* 2000;494:136.
- [354] Mi Y, Odaka H, Iwata S. Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃. *Jpn J Appl Phys* 1999;38:3453.
- [355] Mäki-Jaskari MA, Rantala TT. Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface. *Phys Rev B* 2001;64:075407.
- [356] Vidal J, Trani F, Bruneval F, Marques MAL, Botti S. Effects of electronic and lattice polarization on the band structure of delafossite transparent conductive oxides. *Phys Rev Lett* 2010;104:136401.
- [357] de Walle CGV. Computational studies of conductivity in wide band gap semiconductors and oxides. *J Phys: Condens Matter* 2008;20:064230.
- [358] Gobby PL, Lapeyre GL. Physics of semiconductors. In: Proc XIII intern conf; 1976.
- [359] McGuinness C, Stagarescu CB, Ryan PJ, Downers JE, Fu DF, Smith KE, et al. Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption. *Phys Rev B* 2003;68:165104.
- [360] Gibson AS, LaFemina JP. Structures of mineral surfaces (in) physics and chemistry of mineral surfaces. Florida: CRC Press LLC; 1996.
- [361] Sinner-Heppenbach M, Göthelid M, Weib T, Bârsan N, Weimar U, von Schenck H, et al. Electronic structure of SnO₂ (110) – 4 – 1 and sputtered SnO₂ (110) revealed by resonant photoemission. *Surface Sci* 2002;499:5213.
- [362] Nagasawa M, Shionoya S. Zeeman effect and symmetry of the intrinsic SnO₂ exciton. *Phys Rev Lett* 1968;21:1070.
- [363] Agekyan VT. Exciton absorption and symmetry of energy levels in SnO₂. *Opt Spektrosk* 1970;29:741.
- [364] McRoberts RD, Fonstad CG, Hubert D. Thermoabsorption in SnO₂. *Phys Rev B* 1974;10:5213.
- [365] Lu Y, Wang PJ, Zhang CW, Feng XY, Jiang L, Zhang GL. First principle study on the electronic and the optical properties of Mn-doped SnO₂. *Physica B* 2011;406:3137.

- [366] Sun X, Long R, Cheng X, Zhao X, Dai Y, Huang B. Structural, electronic and optical properties of N-doped SnO₂. *J Phys Chem C* 2008;112:9861.
- [367] Monkhorst JDPHJ. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188.
- [368] Blaha P, Schwarz K, Luitz J. WIEN97-a full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties. Austria: Tech. Universität Wien; 1999. ISBN, 3-9501031-0-4.
- [369] Batzill M, Katsiev K, Burst JM, Diebold U, Chaka AM, Delley B. Gas-phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100) and (101) single-crystal surfaces: structure, composition, and electronic properties. *Phys Rev B* 2005;72:165414.
- [370] Henrich VE, Cox PE. *The surface of metal oxides*. Cambridge: Cambridge University Press; 1996.
- [371] Oviedo J, Gillan MJ. Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations. *Surf Sci* 2000;463:93.
- [372] Muscat J, Harrison NM. The physical and electronic structure of the rutile (001) surface. *Surf Sci* 2000;446:119.
- [373] Bergermayer W, Tanaka I. Reduced SnO₂ surfaces by first-principles calculations. *Appl Phys Lett* 2004;84:909.
- [374] Ménétrey M, Markovits A, Minot C, Pacchioni G. Formation of schottky defects at the surface of MgO, TiO₂, and SnO₂: a comparative density functional theoretical study. *J Phys Chem B* 2004;108:12858.
- [375] Ciriaco F, Cassidei L, Cacciatore M, Petrella G. First principle study of processes modifying the conductivity of substoichiometric SnO₂ based materials upon adsorption of CO from atmosphere. *Chemical Phys* 2004;303:55.
- [376] Tamaki J, Nagaishi M, teraoka Y, Miura N, Yamazoe N, Moriya K, et al. Adsorption behaviour of Co and interfering gases on SnO₂. *Surf Sci* 1989;221:183.
- [377] Cross YM, Pyke DR. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the surface composition of tin and antimony mixed metal oxide catalysts. *J Catalysis* 1979;58:61.
- [378] Catlow CRA, Ackermann L, Bell RG, Corá F, Gay DH, Nygren MA, et al. Introductory lecture computer modelling as a technique in solid state chemistry. *Faraday Discuss* 1997;106:1.
- [379] Mulheran PA, Harding JH. The stability of SnO₂ surfaces. *Mod Sim Mater Sci Eng* 1992;1:39.
- [380] Henrich VE. The surfaces of metal oxides. *Rep Prog Phys* 1985;48:1481.
- [381] Mäki-Jaskari MA, Rantala TT. Theoretical study of oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces. *Phys Rev B* 2002;65:245428.
- [382] Abee MW, Cox DF. BF₃ adsorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces. *J Phys Chem B* 2003;107:1814.
- [383] Munnix S, Schmeits M. Electronic structure of tin dioxide surfaces. *Phys Rev B* 1983;27:7624.
- [384] Slater B, Catlow CR, Gay DH, Williams DE, Dusastre V. Study of surface segregation of antimony on SnO₂ surfaces by computer simulation techniques. *J Phys Chem B* 1999;103:10644.
- [385] Rantala TT, Rantala TS, Lantto V. Electronic structure of SnO₂ (110) surface. *Mater Sci Semiconduct Processing* 2000;3:103.
- [386] Viitala M, Cramariuc O, Rantala TT, Golovanov V. Small hydrocarbon adsorbates on SnO₂ (110) surfaces: density functional theory study. *Surf Sci* 2008;602:3038.
- [387] Cox DF, Fryberger TB, Semancik S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110) - 1₁ surface. *Phys Rev B* 1998;38:2072.
- [388] Munnix S, Schmeits M. Electronic structure of point defects on oxide surfaces. *Phys Rev B* 1986;33:4136.
- [389] Leite ER, Giraldi TR, Pontes FM, Longo E, Beltran A, Andrés J. Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. *Appl Phys Lett* 2003;83:1566.
- [390] Sayle TXT, Parker SC, Catlow CRA. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surf Sci* 1994;316:329.
- [391] Kufner S, Schleife A, Hölling B, Bechstedt F. Energetics and approximate quasiparticle electronic structure of low-index. *Phys Rev B* 2012;86:075320.
- [392] Xu C, Jiang Y, Yi D, Sun S, Yu Z. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles. *Thin Solid Films* 2012;111:063504.
- [393] Beltrán A, Andrés J, Longo E, Leite ER. Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth. *Appl Phys Lett* 2003;83:635.
- [394] Batzill M, Chaka AM, Diebold U. Oxygen chemistry of a gas sensing material: SnO₂ (101). *Europhys Lett* 2004;65:61.
- [395] Rantala TT, Rantala TS, Lantto V. Surface relaxation of the (110) face of the rutile SnO₂. *Surf Sci* 1999;420:103.
- [396] Agoston P, Albe K. Disordered reconstructions of the reduced SnO₂-(110) surface. *Surf Sci* 2011;605:714.
- [397] Yamaguchi Y, Nagasawa Y, Shimomura S, Tabata K, Suzuki E. A density functional theory study of the interaction of oxygen with a reduced SnO₂ (110) surface. *Chem Phys Lett* 2000;316:477.
- [398] Mäki-Jaskari MA, Rantala TT, Golovanov VV. Computational study of charge accumulation at SnO₂ (110) surface. *Surface Sci* 2005;577:127.

- [399] Rembeza SI, Rembeza ES, Sristova TV, Borsiak-Ova OI. Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO₂ films in a wide temperature range. *Phys Stat Sol (a)* 2000;179:147.
- [400] Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surface. *J Chem Soc: Faraday Trans I* 1984;80:1329.
- [401] Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surface. *J Chem Soc: Faraday Trans I* 1985;81:1345.
- [402] Calatayud M, Markovits A, Menetrey M, Mguig B, Minot C. Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides. *Catalysis Today* 2003;85:125.
- [403] Calatayud M, Markovits A, Minot C. Restoring the band gap of metal oxide surfaces by redox adsorption. *J Molecular Struc (Theochem)* 2004;709:87.
- [404] Sukharev VY. *Semiconductor sensors in physicochemical studies*, vol. 4. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.; 1996.
- [405] Rothschild A, Komem Y, Ashkenasy N. Quantitative evaluation of chemisorption processes on semiconductors. *J Appl Phys* 2002;92:7090.
- [406] Batzill M, Bergermayer W, Tanaka I, Diebold U. Tuning the chemical functionality of a gas sensitive material: water adsorption on SnO₂ (101). *Surf Sci* 2006;600:L29.
- [407] Smart RStC. XPS evidence for band bending at semiconducting oxide surfaces. *Surf Sci* 1982;122:L643.
- [408] Bârsan N, Weimer U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J Electroceramics* 2001;7:143.
- [409] Cao G, Wang Y. *Nanostructures materials, synthesis, properties and applications*, 2nd ed., vol. 2. New Jersey, USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2011.
- [410] Penn RL, Oskam G, Strathmann TJ, Searson PC, Stone AT, Veblen DR. Epitaxial assembly in aged colloids. *J Phys Chem B* 2001;105:2177.
- [411] Barker AJ, Cage B, Russek S, Stoldta CR. Ripening during magnetite nanoparticle synthesis: resulting interfacial defects and magnetic properties. *J Appl Phys* 2005;98:063528.
- [412] Silva CR, Airoidi C. Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process. *J Colloid Interface Sci* 1997;195:381.
- [413] Wang B, Yang Y, Xu N, Yang G. Mechanisms of size-dependent shape evolution of one-dimensional nanostructure growth. *Phys Rev B* 2006;74:235305.
- [414] Zhang Z, Gao J, Wong LM, Tao JG, Liao L, Zheng Z, et al. Morphology-controlled synthesis and a comparative study of the physical properties of SnO₂ nanostructures: from ultrathin nanowires to ultrawide nanobelts. *Nanotechnology* 2009;20:135605.
- [415] Capehart TW, Chang SC. The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO, and H₂S. *J Vacuum Sci Technol* 1981;18:393.
- [416] Rickerby DG, Horillo MC, Santos JP, Serrini P. Microstructural characterization of nanograin tin oxide gas sensors. *Nanostruct Mater* 1997;9:43.
- [417] Shishkin NY, Zharsky IM, Lugin VGZVG. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique. *Sens Actuators B: Chem* 1998;48:403.
- [418] Williams G, Coles GSV. Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by a laser evaporation technique. *J Mater Chem* 1998;8:1657.
- [419] Williams G, Coles GSV. Gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique. *MRS Bull* 1999;24:25.
- [420] Bruno L, Pijolat C, Lalauze R. Tin dioxide thin-film gas sensor prepared by chemical vapor deposition: influence of grain size and thickness on the electrical properties. *Sens Actuators B: Chem* 1994;18-19:195.
- [421] Zhuang Z, Zhang J, Huang F, Wang Y, Lin Z. Pure multistep oriented attachment growth kinetics of surfactant-free SnO₂ nanocrystals. *Phys Chem Chem Phys* 2009;11:8516.
- [422] Wang Y, Zeng HC, Lee JY. Highly reversible lithium storage in porous SnO₂ nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. *Adv Mater* 2006;18:645.
- [423] Mukherjee S, Kim K, Nair S. Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. *J Am Chem Soc* 2007;129:6820.
- [424] Lai M, Martinez JAG, Grätzel M, Riley DJ. Preparation of tin dioxide nanotubes via electrosynthesis in a template. *J Mater Chem* 2006;16:2843.
- [425] Chaudhuri UR, Ramkumar K, Satyam M. Variation of resistivity with thickness of tin oxide films grown by spray pyrolysis. *J Phys D: Appl Phys* 1990;23:994.
- [426] Korotcenkov G, Cornet A, Rossinyol E, Arbiol J, Brinzari V, Blinov Y. Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution. *Thin Solid Films* 2005;471:310.
- [427] Islam MN, Hakim MO. Tentative energy-band parameters of SnO₂ thin films prepared by the pyrosol process. *J Mat Sci Lett* 1985;4:1125.
- [428] Skandan G, Chen Y-J, Glumac N, Kwar BH. Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames. *Nanostruct Mater* 1999;11:149.
- [429] Zhao Q, Gao Y, Bai X, Wu C, Xie Y. Facile synthesis of SnO₂ hollow nanospheres and applications in gas sensors and electrocatalysts. *Eur J Inorg Chem* 2006:1643.

- [430] Zhu H, Yang D, Yu G, Zhang H, Yao K. A simple hydrothermal route for synthesizing SnO₂ quantum dots. *Nanotechnol* 2006;17:2386.
- [431] Ocana M, Serna CJS, Matijevic E. Formation of monodispersed SnO₂ powders of various morphologies. *Colloid Polymer Sci* 1995;273:681.
- [432] Ocana M, Matijevic E. Well-defined colloidal tin(IV) oxide particle. *J Mater Res* 1990;5:1083.
- [433] Lindackers D, Janzen C, Rellinghaus B, Wassermann EF, Roth P. Synthesis of Al₂O₃ and SnO₂ particles by oxidation of metalorganic precursors in premixed H₂/O₂/Ar low pressure flames. *Nanostruct Mater* 1998;10:1247.
- [434] Nayral C, Viala E, Fau P, Senocq F, Jumas J-C, Maisonnat A, et al. Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing. *Chem Eur J* 2000;6:4082.
- [435] Wang CY, Chen TW, Lin CC, Hsieh WJ, Chang KL, Shih HC. Synthesis, characterization and cathodoluminescence of nanostructured SnO₂ using microwave plasma enhanced CVD. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:2787.
- [436] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev* 2005;105:1025.
- [437] Wang B, Yang YH, Wang CX, Yang GW. Nanostructures and self-catalyzed growth of SnO₂. *J Appl Phys* 2005;98:073520.
- [438] Li LJ. Synthesis and photoluminescence properties of tin oxide nanostructures. *J Func Mater* 2013;44:1269.
- [439] Johari A, Bhatnagar MC, Rana V. Effect of substrates on structural and optical properties of tin oxide (SnO₂) nanostructures. *J Nanosci Nanotechnol* 2012;12:7903.
- [440] Sun SH, Meng GW, Wang YW, Gao T, Zhang MG, Tian YT, et al. Large-scale synthesis of SnO₂ nanobelts. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 2003;76:287.
- [441] Calestani D, Zha M, Zappettini A, Lazzarini L, Salviati G, Zanotti L, et al. Structural and optical study of SnO₂ nanobelts and nanowires. *Mater Sci Eng C* 2005;25:625.
- [442] Lilach Y, Zhang JP, Moskovits M, Kolmakov A. Encoding morphology in oxide nanostructures during their growth. *Nanolett* 2005;5:2019.
- [443] Nguyen P, Ng HT, Meyyappan M. Growth of individual vertical germanium nanowires. *Adv Mater* 2005;17:549.
- [444] Zhang Z, Wang SJ, Yu T, Wu T. Controlling the growth mechanism of ZnO nanowires by selecting catalysts. *J Phys Chem C* 2007;111:17500.
- [445] Choi HJ. Semiconductor nanostructure for optoelectronic devices. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2012.
- [446] Wang Y, Ramos I, Santiago-Avilés JJ. Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers. *J Appl Phys* 2007;102:093517.
- [447] Mattox DM. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. United Kingdom: Elsevier; 2010.
- [448] Marchenko IG, Neklyudov IM. Film nanostructure formation during low-temperature PVD deposition using partially ionized atomic fluxes. *J Phys: Conf Ser* 2008;113:012014.
- [449] Liu Y, Koep E, Liu M. A highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapour deposition. *Chem Mater* 2005;17:3997.
- [450] Kalantar-zadeh K, Fry B. Nanotechnology-enabled sensors. New York, USA: Springer; 2008.
- [451] Feng HT, Zhuo RF, Chen JT, Yan D, Feng JJ, Li HJ, et al. Axial periodical nanostructures of Sb-doped SnO₂ grown by chemical vapor deposition. *Physica E* 2009;41:1640.
- [452] Zhang L, Ge S, Zuo Y. Influence of growth parameters on the morphology and magnetic property of SnO₂ nanostructures. *J Electrochem Soc* 2010;157:K162.
- [453] Hsu YJ, Lu SY. Vapor solid growth of Sn nanowires: growth mechanism and superconductivity. *J Phys Chem B* 2005;109:4398.
- [454] Wagner RS, Ellis WC. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl Phys Lett* 1964;4:89.
- [455] Mathur S, Barth S, Shen H, Pyun JC, Werner U. Size-dependent photoconductance in SnO₂ nanowires. *Small* 2005;1:713.
- [456] WU Y, Cui Y, Huynh L, Barrelet CJ, Bell DC, Leiber CM. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Letters* 2004;4:433.
- [457] Park WI, Zheng G, Jiang X, Tian B, Leiber CM. Controlled synthesis of millimeter-long silicon nanowires with uniform electronic properties. *Nano Letters* 2008;8:3004.
- [458] Lu Y, Zhong J. Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications. Norwood, MA: Springer-Verlag; 2004.
- [459] Li N. Thermodynamics and kinetics on nanowires grown by the vapor-liquid-solid process. Duke University; 2007.
- [460] Chandrasekaran H. Rationalizing nucleation and growth in the vapor-liquid-solid (VLS) methods. University of Louisville; 2006.

- [461] Zanotti L, Zha M, Calestani D, Comini E, Sberveglieri G. Growth of tin oxide nanocrystals. *Cryst Res Technol* 2005;40:932.
- [462] Liu Y, Wang J, Zhang X. Accurate determination of the vapor-liquid-solid contact line tension and the viability of young equation. *Sci Rep* 2013;3:2008.
- [463] Wagner RS, Ooherty CJ. Mechanism of branching and kinking during VLS crystal growth. *J Electrochem Soc* 1968;115:93.
- [464] Gu F, Wang S, Cao H, Li C. Synthesis and optical properties of SnO₂ nanorods. *Nanotechnology* 2008;19:095708.
- [465] Liu QX, Wang CX, Yang YH, Yang GW. One-dimensional nanostructures grown inside carbon nanotubes upon vapour deposition: a growth kinetic approach. *Appl Phys Lett* 2005;84:4568.
- [466] Witt F, Vook RW. Thermally induced strains in cubic metal films. *J Appl Phys* 1968;39:2773.
- [467] Kwon SJ. Springs, rings, and spirals of rutile-structured tin oxide nanobelts. *J Phys Chem B* 2006;110:3876.
- [468] Hu JQ, Ma XL, Shang NG, Xie ZY, Wong NB, Lee CS, et al. Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO₂ nanoribbons. *J Phys Chem B* 2002;106:3823.
- [469] Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science* 2001;291:1947.
- [470] Wacaser BA, Dick KA, Johansson J, Borgström MT, Deppert K, Samuelson L. Preferential interface nucleation: an expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. *Adv Mater* 2009;21:153.
- [471] Cheyssac P, Sacilotti M, Patriarche G. Vapor-liquid-solid mechanism: challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials. *J Appl Phys* 2006;100:044315.
- [472] Wang H, Zepeda-Ruiz LA, Gilmer GH, Upmany M. Atomistics of vapour-liquid-solid nanowire growth. *Nature Commun* 2013;4:1956.
- [473] Wang MR, Chu SY. Studies on the characterization of the SnO₂ nanowires growth. *Integrated Ferroelectric* 2006;78:299.
- [474] Zhou XT, Heigl F, Murphy MW, Sham TK, Regier T, Coulthard I, et al. Time-resolved X-ray excited optical luminescence from SnO₂ nanoribbons: direct evidence for the origin of the blue luminescence and the role of surface states. *Appl Phys Lett* 2006;89:213109.
- [475] Mcguire K, Pan ZW, Wang ZL, Milkie D, Menendez J, Rao AM. Raman studies of semiconducting oxide nanobelts. *J Nonanosci Nanotechnol* 2002;2:499.
- [476] Sun SH, Meng GW, Zhang GX, Gao T, Geng BY, Zhng LD, et al. Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chem Phys Lett* 2003;376:103.
- [477] Sears GW. The Bauschinger effect in super-pure aluminum single crystals and polycrystals. *Acta Metall* 1955;4:361.
- [478] Yan H, Yang P. *The chemistry of nanostructured materials*. USA: World scientific Publishing Co. Ltd.; 2003.
- [479] Fokin VM, Yuritsyn NS, Zannotto ED. *Nucleation theory and applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2003.
- [480] Wang X, Li S, Fündling S, Wehmann HH, Strassburg M, Lugauer HJ, et al. Mechanism of nucleation and growth of catalystfree self-organized GaN columns by MOVPE. *J Phys D: Appl Phys* 2013;46:205101.
- [481] Nagano M. Growth of SnO₂ whiskers by VLS mechanism. *J Cryst Growth* 1984;66:377.
- [482] Iwanaga H, Tomizuka A, Shibata N, Matsumoto T, Katsuki H, Egashira M. Morphology of SnO₂ whiskers. *J Cryst Growth* 1987;83:602.
- [483] Leite ER, Gomes JW, Oliveira MM, Lee EJH, Longo E, Varela JA, et al. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. *J Nanosci Nanotechnol* 2002;2:125.
- [484] Berengue OM, Dalmaschio CJ, Conti TG, Chiquito AJ, Leite ER. Synthesis and electrical characterization of tin oxide nanostructures. *Mater Res Soc Sympo Proceed* 2009;1178:61.
- [485] Wang B, Yang YH, Wang CX, Yang GW. Growth and photoluminescence of SnO₂ nanostructures synthesized by Au-Ag alloying catalyst assisted carbothermal evaporation. *Chem Phys Lett* 2005;407:347.
- [486] Wang B, Li IL, Xu P, Xing LW. Fabrication and photoluminescence of the SnO₂ plate-shape nanostructures and chrysanthemum-shape nanostructures. *Rev Adv Mater Sci* 2013;33:164.
- [487] Wang B, Yang YH, Wang CX, Xu NS, Yang GW. Field emission and photoluminescence of SnO₂ nanograss. *J Appl Phys* 2005;98:124303.
- [488] Liu Y, Dong J, Liu M. Well-aligned nano-box-beams of SnO₂. *Adv Mater* 2004;16:353.
- [489] Liu Y, Liu M. Growth of aligned square-shaped SnO₂ tube arrays. *Adv Func Mater* 2005;15:57.
- [490] Qin D, Yan P, Li G, Xing J, An Y. Self-construction of SnO₂ cubes based on aggration of nanorods. *Mater Lett* 2008;62:2411.
- [491] Hunt AT, Carter WB, Cochran JK. Combustion chemical vapor deposition: a novel thin film deposition technique. *Appl Phys Lett* 1993;63:266.
- [492] Liu Y, Rauch W, Liu M. *Solid state ionic devices III*. Pennington, NJ: The Electrochemical Society; 2002.
- [493] Cai Z, Li J. Facile synthesis of single crystalline SnO₂ nanowires. *Ceram Inter* 2013;39:377.
- [494] Maestre D, Cremades A, Piquerasa J. Growth and luminescence properties of micro- and nanotubes in sintered tin oxide. *J Appl Phys* 2005;97:044316.

- [495] Dai ZR, Pan ZW, Wang ZL. Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide. *Solid State Commun* 2001;118:351.
- [496] Dai ZR, Pan ZW, Wang ZL. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Adv Func Mater* 2003;13:9.
- [497] Liu Z, Zhang D, Han S, Li C, Tang T, Jin W, et al. Laser ablation synthesis and electron transport studies of tin oxide nanowires. *Adv Mater* 2003;15:1754.
- [498] Zheng MJ, Li GH, Zhang XY, Huang SY, Lei Y, Zhang LD. Fabrication and structural characterization of large-scale uniform SnO₂ nanowire array embedded in anodic alumina membrane. *Chem Mater* 2001;13:3859.
- [499] Luo SH, Wan Q, Liu WL, Zhang M, Song ZT, Lin CL, et al. Photoluminescence properties of SnO₂ nanowhiskers grown by thermal evaporation. *Prog Solid State Chem.* 2005;33:287.
- [500] Mondal SP, Ray SK, Ravichandran J, Manna I. Temperature dependent growth and optical properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. *Bull Mater Sci* 2010;33:357.
- [501] Nam SH, Boo JH. Rutile structured SnO₂ nanowires synthesized with metal catalyst by thermal evaporation method. *J Nanosci Nanotechnol* 2012;12:1559.
- [502] Johari A, Bhatnagar MC, Rana V. Growth, characterization and I-V characteristics of tin oxide nanowires. *Adv Mater Lett* 2012;3:515.
- [503] Pan J, Shen H, Mathur S. One-dimensional SnO₂ nanostructures: synthesis and applications. *J Nanotechnol* 2012;2012:1.
- [504] Inchidjuy P, An KS, Pukird S. Growth and characterization of SnO₂ nanostructures by vapor transport technique. *Adv Mater Res* 2013;677:94.
- [505] Luo LB, Liang FX, Jie JS. Sn-catalyzed synthesis of SnO₂ nanowires and their optoelectronic characteristics. *Nanotechnology* 2011;22:485701.
- [506] Liu N, Zhang G. Optimal design of self-propagating high temperature one-dimensional nano- SnO₂ synthesis. *Acta Metallurg Sinica* 2011;24:321.
- [507] Zhang G, Liu N, Ren Z, Yang B. Synthesis of high-purity SnO₂ nanobelts by using exothermic reaction. *J Nanomater* 2011;2011:526094.
- [508] Wang B, Xu P, Yang GW. Low-temperature growth and photoluminescence of SnO₂ nanowires. *Chinese J Semiconduc* 2008;29:2469.
- [509] Wang B, Yang YH, Yang GW. Growth mechanism of SnO₂/Sn nanocables. *Nanotechnology* 2006;17:4682.
- [510] Zheng C, Chu Y, Dong Y, Zhan Y, Wang G. Synthesis and characterization of SnO₂ nanorods. *Mater Lett* 2005;59:2018.
- [511] Yang MR, Chua SY, Changa RC. Synthesis and study of the SnO₂ nanowires growth. *Sens Actuators B: Chem* 2007;122:269.
- [512] Salviati G, Lazzarini L, Zha MZ, Grillo V, Carlino E. Cathodoluminescence spectroscopy of single SnO₂ nanowires and nanobelts. *Phys Stat Sol (a)* 2005;202:2963.
- [513] Calestani D, Lazzarini L, Salviati G, Zha M. Morphological, structural and optical study of quasi-1D SnO₂ nanowires and nanobelts. *Cryst Res Technol* 2005;40:937.
- [514] Yanagida T, Marcu A, Matsui H, Nagashima K, Oka K, Yokota K, et al. Enhancement of oxide VLS growth by carbon on substrate surface. *J Phys Chem C* 2008;112:18923.
- [515] Klamchuen A, Yanagida T, Kanai M, Nagashima K, Oka K, Kawai T, et al. Role of surrounding oxygen on oxide nanowire growth. *Appl Phys Lett* 2010;97:073114.
- [516] Yu DF, Tang D, Hai K, Luo Z, Chen Y, He X, et al. Fabrication of SnO₂ one-dimensional nanostructures with graded diameters by chemical vapor deposition method. *J Cryst Growth* 2010;312:220.
- [517] Yang R, Wang ZL. Springs, rings, and spirals of rutile-structured tin oxide nanobelts. *J Am Chem Soc* 2006;128:1466.
- [518] Wang ZL. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides-from materials to nanodevices. *Adv Mater* 2003;15:432.
- [519] Chen YX, Campbell LJ, Zhou WL. Self-catalytic branch growth of SnO₂ nanowire junctions. *J Cryst Growth* 2004;270:505.
- [520] Leonardy A, Hung WZ, Tsai DS, Chou CC, Huang YS. Structural features of SnO₂ nanowires and raman spectroscopy analysis. *Cryst Growth Design* 2009;9:3958.
- [521] He JH, Wu TH, Hsin CL, Li KM, Chen LJ, Chueh YL, et al. Beaklike SnO₂ nanorods with strong photoluminescent and field emission properties. *Small* 2006;2:116.
- [522] Kumar RR, Rao KN, Pilani AR. Self-catalytic growth of SnO₂ branched nanowires by thermal evaporation. *Mater Lett* 2013;92:243.
- [523] Hu JQ, Bando Y, Golberg D. Self-catalyst growth and optical properties of novel SnO₂ fishbone-like nanoribbons. *Chem Phys Lett* 2003;372:758.
- [524] Ling C, Qian W, Wei F. Gas-flow assisted bulk synthesis of V-type SnO₂ nanowires. *J Cryst Growth* 2005;285:49.

- [525] Cheng C, Xu G, Zhang H, Li Y, Luo Y, Zhang P. A simple route to synthesize multiform structures of tin oxide nanobelts and optical properties investigation. *Mater Sci Eng B* 2008;147:79.
- [526] Wang JX, Liu DF, Yan XQ, Yuan HJ, Ci LJ, Zhou ZP, et al. Growth of SnO₂ nanowires with uniform branched structures. *Solid State Commun* 2004;130:89.
- [527] Li H, Ma H, Zeng Y, Pan A, Zhang Q, Yu H, et al. Hierarchical SnO₂ nanostructures: linear assembly of nanorods on the nanowire backbones. *J Phys Chem C* 2010;114:1844.
- [528] Duan J, Yang S, Liu H, Gong J, Huang H, Zhao X, et al. Single crystal SnO₂ zig-zag nanobelts. *J Am Chem Soc* 2005;127:6180.
- [529] Huang L, Pu L, Shi Y, Zhang R, Gu B, Du Y, et al. Controlled growth of well-faceted zig-zag tin oxide mesostructures. *Appl Phys Lett* 2005;87:163124.
- [530] Duan J, Gong J, Huang H, Zhao X, Cheng G, Yu ZZ, et al. Multifunctional structures of SnO₂ nanobelts. *Nanotechnology* 2011;18:055607.
- [531] Wu J, Yu K, Li L, X J, Shang D, Yu Y, et al. Controllable synthesis and field emission properties of SnO₂ zig-zag nanobelts. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:185302.
- [532] Beltran A, Andres J, Longo E, Leite ER. Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth. *Appl Phys Lett* 2005;83:635.
- [533] Lu N, Wan Q, Zhu J. Surface structure of zig-zag SnO₂ nanobelts. *J Phys Chem Lett* 2010;1:1468.
- [534] Forleo A, Francioso L, Capone S, Casino F, Siciliano P, Tan OK, et al. Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO₂ nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics. *Sens Actuators B: Chem* 2011;154:283.
- [535] Huang H, Lim CK, Tse MS, Guo J, Tan OK. SnO₂ nanorod arrays: low temperature growth, surface modification and field emission properties. *Nanoscale* 2012;4:1491.
- [536] Borrás A, Macías-Montero M, Romero-Gómez P, González-Elipe AR. Supported plasma-made 1D heterostructures: perspectives and applications. *J Phys D: Appl Phys* 2011;44:174016.
- [537] Ma LA, Guo TL. Stable field emission from cone-shaped SnO₂ nanorod arrays. *Physica B* 2008;403:3410.
- [538] Chen A, Peng X, Koczur K, Miller B. Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers. *Chem Comm* 2004:1964.
- [539] Chen ZW, Lai JKL, Shek CH. Nucleation mechanism and microstructural assessment of SnO₂ nanowires prepared by pulsed laser deposition. *Phys Lett A* 2005;345:391.
- [540] Zhang DH, Liu ZQ, Li C, Zhou CW. Preparation and characterization of tin oxide nanowires for gas sensing. In: *Mater res soc symp proc* 818.
- [541] Liu ZQ, Zhang DH, Han S, Li C, Tang T, Jin W, et al. Laser ablation synthesis and electron transport studies of tin oxide nanowires. *Adv Mater* 2003;15:1754.
- [542] Morales AM, Lieber CM. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* 1998;279:208.
- [543] Chen ZW, Wu CML, Shek CH, Lai JK, Jiao Z, Wu MH. Pulsed laser ablation for tin dioxide: nucleation, growth, and microstructures. *Critical Rev Solid State Mater Sci* 2008;33:197.
- [544] Tien LC, Pearson SJ, Norton DP, Ren F. Synthesis and characterization of single crystalline SnO₂ nanorods by high-pressure pulsed laser deposition. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 2008;91:29.
- [545] Chen ZW, Jiao Z, Wu MH, Shek CH, Wu CML, Lai JKL. Bulk-quantity synthesis and electrical properties of SnO₂ nanowires prepared by pulsed delivery. *Mater Chem Phys* 2009;115:660.
- [546] Budak S, Miao GX, Ozdemir M, Chetry KB, Gupta A. Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO₂) nanowires. *J Cryst Growth* 2006;291:405.
- [547] Pan J, Shen H, Werner U, Prades JD, Hernandez-Ramirez F, Soldera F, et al. Heteroepitaxy of SnO₂ nanowire arrays on TiO₂ single crystals: growth patterns and tomographic studies. *J Phys Chem C* 2011;115:15191.
- [548] Li Z, Wang H, Qin Z. A rapid and efficient method to prepare aligned SnO₂ nanorod arrays for field-emission application. *Vacuum* 2009;83:1340.
- [549] Wang X, Liu W, Yang H, Li X, Li N, Shi R, et al. Low-temperature vaporsolid growth and excellent field emission performance of highly oriented SnO₂ nanorod arrays. *Acta Materialia* 2011;59:1291.
- [550] Wang B, Zhu LF, Yang YH, Xu NS, Yang GW. Fabrication of a SnO₂ nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen. *J Phys Chem* 2008;112:6643.
- [551] Jung SH, Choi SW, Kim SS. Fabrication and properties of trench-structured networked SnO₂ nanowire gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 2012;171-172:672.
- [552] Lee SH, Jo G, Park W, Lee S, Kim YS, Cho BK, et al. Diameter-engineered SnO₂ nanowires over contact-printed gold nanodots using size-controlled carbon nanopost array stamps. *ACS Nano* 2010;4:1829.
- [553] Nakaruk A, Sorrell CC. Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania films. *J Coat Technol Res* 2010;7:665.
- [554] Gordillo G, Moreno LC, de la Cruz W, Teheran P. Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors. *Thin Solid Films* 1994;252:61.

- [555] Patil GE, Kajale DD, Gaikwad VB, Jain GH. Effect of thickness on nanostructured SnO₂ thin films by spray pyrolysis as highly sensitive H₂S gas sensor. *J Nanosci Nanotechnol* 2012;12:6192.
- [556] Ren Y, Zhao G, Chen Y. Fabrication of textured SnO₂: F thin films by spray pyrolysis. *Appl Surf Sci* 2011;258:914.
- [557] Paraguay-Delgado F, Antunez-Flores W, Miki-Yoshida M, Aguilar-Elguezabal A, Santiago P, Diaz R, et al. Microstructural characterization of SnO₂ nanorods obtained by spray pyrolysis. *Microscopy Microanalysis* 2004;10:340.
- [558] Lee YC, Tan OK, Huang H, Tse M, Lau HW. SnO₂ nanorods prepared by inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *IEEE conference on nanotechnology, IEEE-NANO*; 2006.
- [559] Tischner A, Käck A, Maier T, Edtmaier C, Gspan C, Kothleitner G. Tin oxide nanocrystalline films and nanowires for gas sensing applications. *Microelectron Eng* 2009;86:1258.
- [560] Zhang Y, Li J, An G, He X. Highly porous SnO₂ fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties. *Sens Actuators B: Chem* 2010;144:43.
- [561] Ramakrishna S, Fujihara K, Teo WE, Lim TC, Ma Z. *An introduction to electrospinning and nanofibres*. USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2005.
- [562] Reneker DH, Yarin AL, Fongs H, Koombhongse S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J Appl Phys* 2000;87:4531.
- [563] Yarin AL, Koombhongse S, Reneker DH. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J Appl Phys* 2001;90:4836.
- [564] Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibres: reinventing the wheel? *Adv Mater* 2004;16:1151.
- [565] Miao YE, He S, Zhong Y, Yang Z, Tjiu WW, Liu T. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag/SnO₂ composite nanotubes by electrospinning. *Electrochimica Acta* 2013;99:117.
- [566] Xia X, Dong XJ, Wei QF, Cai YB, Lu KY. Formation mechanism of porous hollow SnO₂ nanofibers prepared by one-step electrospinning. *Polymer Lett* 2012;6:169.
- [567] Elumalai NK, Jose R, Archana PS, Chellappan V, Ramakrishna S. Charge transport through electrospun SnO₂ nanoflowers and nanofibers: role of surface trap density on electron transport dynamics. *J Phys Chem C* 2012;116:22112.
- [568] Cao J, Zhang T, Li F, Yang H, Liu S. Enhanced ethanol sensing of SnO₂ hollow micro/nanofibers fabricated by coaxial electrospinning. *New J Chem* 2013;37:2031.
- [569] Dharmaraj N, Kim CH, Kim KW, Kim HY, Suh EK. Spectral studies of SnO₂ nanofibres prepared by electrospinning method. *Spectrochimica Acta Part A* 2006;64:136.
- [570] Wang X, Fan H, Ren P. Electrospinning derived hollow SnO₂ microtubes with highly photocatalytic property. *Catalysis Commun* 2013;31:37.
- [571] Cavaliere S, Subianto S, Savych I, Jones DJ, Rozière J. Spectral studies of SnO₂ nanofibres prepared by electrospinning method. *Energy Environ Sci* 2011;4:4761.
- [572] Wang Y, Ramos I, Santiago-Avilés JJ. Synthesis of ultra-fine porous tin oxide fibres and its process characterization. *Nanotechnology* 2007;18:295601.
- [573] Krishnamoorthy T, Tang MZ, Verma A, Nair AS, Pliszka D, Mhaisalkar SG, et al. A facile route to vertically aligned electrospun SnO₂ nanowires on a transparent conducting oxide substrate for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* 2012;22:2166.
- [574] Bailey JK, Brinker CJ, Mecartney ML. Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solutions. *J Colloid Interface Sci* 1993;157:1.
- [575] Privman V, Goia DV, Park J, Matijevic E. Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors. *J Colloid Interface Sci* 1999;213:36.
- [576] Penn RL, Banfield JF. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science* 1998;281:969.
- [577] Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science* 1995;270:1335.
- [578] Wulff G. On the question of the rate of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z Kristallogr Mineral* 1901;34:449.
- [579] Claesson PM, Christenson HK. Very long range attractive forces between uncharged hydrocarbon and fluorocarbon surfaces in water. *J Phys Chem* 1988;92:1650.
- [580] Tsao YH, Evans DF, Wennerström H. Long-range attraction between a hydrophobic surface and a polar surface is stronger than that between two hydrophobic surfaces. *Langmuir* 1993;9:779.
- [581] Kumar S, Nann T. Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small* 2006;2:316.
- [582] Robert JC, Cars YL. Applications of sol-gel technology in imaging. *J Sol-Gel Sci Technol* 1994;2:707.
- [583] Brinkes AT. *Better ceramics through chemistry III*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society; 1988.
- [584] Das S, Chaudhuri S, Maji S. Ethanol-water mediated solvothermal synthesis of cube and pyramid shaped nanostructured tin oxide. *J Phys Chem C* 2008;112:6213.

- [585] Zhong Z, Lin M, Ng V, Ng GXB, Foo Y, Gedanken A. A versatile wet-chemical method for synthesis of one-dimensional ferric and other transition metal oxides. *Chem Mat* 2006;18:6031.
- [586] Zhong Z, Chen F, Ang TP, Han YF, Lim W, Gedanken A. Impact of growth kinetics on morphology and pore structure of TiO₂-one-pot synthesis of macroporous TiO₂ microsphere. *Inorg Chem* 2006;45:4619.
- [587] Lencka MM, Riman RE. Synthesis of lead titanate: thermodynamic modeling and experimental verification. *J Am Ceram Soc* 1993;76:2649.
- [588] Moon J, Kerchner JA, Krarup H, Adair JH. Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskite from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts. *J Mater Res* 1999;14:425.
- [589] Liu J, Li Y, Huang X, Zhu Z. Tin oxide nanorod array-based electro-chemical hydrogen peroxide biosensor. *Nanoscale Res Lett* 2010;5:1177.
- [590] Zhang YZ, Pang H, Sun Y, Lai WY, Wei A, Huang W. Porous tin oxide nanoplatelets as excellent-efficiency photoelectrodes and gas sensors. *Int J Electrochem Sci* 2013;8:3371.
- [591] Vayssieres L, Chaneac C, Tronc E, Jolivet JP. Size tailoring of mag-netite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermo-dynamic stability of nanometric oxide particles. *J Colloid Interface Sci* 1998;205:205.
- [592] Berge P, Dubois M. Experimental confirmation of the kawasaki-Einstein-Stokes formula; measurement of small correlation lengths. *Phys Rev Lett* 1971;27:1125.
- [593] Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu Rev Mater Sci* 2000;30:545.
- [594] Jiang Y. Forced hydrolysis and chemical co-precipitation in hand-book of nanophase and nanostructured materials. New York: Kluwer Academic; 2003.
- [595] Peng X, Wickham J, Alivisatos AP. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: focusing of size distributions. *J Am Chem Soc* 1998;120:5343.
- [596] Zhang J, Lin Z, Lan Y, Ren G, Chen D, Huang F, et al. A multistep oriented attachment kinetics: coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH. *J Am Chem Soc* 2006;128:12981.
- [597] Lee EJH, Ribeiro C, Longo E, Leite ER. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. *Chem Phys* 2006;328:229.
- [598] Ribeiro C, Lee EJH, Longo E, Leite ER. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *ChemPhysChem* 2005;6:690.
- [599] Han L, Luo J, Kariuki NN, Maye MM, Jones VW, Zhong CJ. Novel interparticle spatial properties of hydrogen-bonding mediated nanoparticle assembly. *Chem Mater* 2003;15:29.
- [600] Noskov SY, Lamoureux G, Roux B. Molecular dynamics study of hydration in ethanol-water mixtures using a polarizable force field. *J Phys Chem B* 2005;109:6705.
- [601] Zhang G, Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J Mat Sci* 1999;34:3213.
- [602] Kiely CJ, Fink J, Brust M, Bethell D, Schiffrin DJ. Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters. *Nature* 1998;396:444.
- [603] Shevchenko EV, Talapin DV, Kotov NA, O'Brien S, Murray CB. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* 2006;439:55.
- [604] Feng S, Li G. *Modern inorganic synthetic chemistry*. The Netherland: Elsevier; 2011.
- [605] Maclean EJ, Glidewell C, Ferguson G, Gregson RM, Lough AJ. Hexamethylenetetramine is a fourfold acceptor of OH N hydrogen bonds in its 1:2 adduct with 2,2'-biphenol. *Acta Cryst C* 1999;55:1867.
- [606] Das S, Kim DY, Choi CM, Hahn YB. Influence of aqueous hexamethylenetetramine on the morphology of self-assembled SnO₂ nanocrystals. *Mater Res Bull* 2011;46:609.
- [607] Fan H. Nanocrystal-micelle: synthesis, self-assembly and application. *Chem Commun* 2008:1383.
- [608] Wang Y, Chunlai M, Xiaodan S, Zhang S, Li H. Self-assembly to prepare the ordered hexagonal mesostructured tin oxide/ surfactant composite and its room temperature optical properties. *J Photochem Photobio A: Chem* 2005;171:161.
- [609] Sun SH. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of Fe-Pt nanoparticles. *Adv Mater* 2006;18:393.
- [610] Pileni MP. Nanocrystal self-assemblies: fabrication and collective properties. *J Phys Chem B* 2001;105:3358.
- [611] Jiaqiang X, Ding W, Lipeng Q, Weijun Y, Qingyi P. SnO₂ nanorods and hollow spheres: controlled synthesis and gas sensing properties. *Sens Actuators B: Chem* 2009;137:490.
- [612] Wang CF, Xie SY, Lin SC, Cheng X, Zhang XH, Huang RB, et al. Glow discharge growth of SnO₂ nano-needles from SnH₄. *Chem Commun* 2004:1766.
- [613] Komarneni S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. *Current Sci* 2003;85:1730.
- [614] Böker A, Lin Y, Chiapperini K, Horowitz R, Thompson M, Carreon V, et al. Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures. *Nat Mater* 2004;3:302.

- [615] Saunders AE, Shah PS, Sigman MB, Hanrath T, Hwang HS, Lim KT, et al. Inverse opal nanocrystal superlattice films. *Nano Lett* 2004;4:1943.
- [616] Eicke HF, Kubik R, Hasse R, Zschokke I. *Surfactants in solution*, vol. 3. New York: Plenum Press; 1984.
- [617] Pileni MP, Zemb T, Petit C. Solubilization by reverse micelles: solute localization and structure perturbation. *Chem Phys Lett* 1985;118:414.
- [618] Wright A, Gabaldon J, Burckel DB, Jiang YB, Tian ZR, Liu J, et al. Hierarchically organized nanoparticle mesostructure arrays formed through hydrothermal self-assembly. *Chem Mater* 2006;18:3034.
- [619] Huo QS, Margolese DI, Ciesla U, Feng PY, Gier TE, Sieger P, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 1994;368:317.
- [620] Eastoe J, Hollamby MJ, Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv Colloid Interface Sci* 2006;128–130:5.
- [621] Bommarius AS, Holzwarth JF, Wang DTC, Hatton TA. Coalescence and solubilize exchange in a cationic four-component reversed micellar system. *J Phys Chem* 1990;94:7232.
- [622] Fletcher PDI, Howe AM, Robinson BH. The kinetics of solubilize exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion. *J Chem Soc Faraday Trans I* 1987;83:985.
- [623] Lopez-Quintela MA, Tojo C, Blanco MC, Rio LG, Leis JR. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2004;9:264.
- [624] Li L, Qing-Sheng W, Ya-Ping D, Pei-Ming W. Control synthesis of semiconductor ZnSe quasi-nanospheres by reverse micelles soft template. *Mater Lett* 2005;59:1623.
- [625] Qi L. *Encyclopedia of surface and colloid science: synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles*. 2nd ed. Taylor & Francis Group, New York, USA: CRC Press; 2006.
- [626] Pileni MP. Colloidal self-assemblies used as templates to control size, shape and self-organization of nanoparticles. *Supramol Sci* 1998;5:321.
- [627] Pileni MP. Role of soft colloidal templates in the control of size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Mater* 2003;2:145.
- [628] Lisiecki I, Pileni MP. Synthesis of well-defined and low size distribution cobalt nanocrystals: the limited influence of reverse micelles. *Langmuir* 2003;19:9486.
- [629] Rees GD, Evans-Gowing R, Hammond SJ, Robinson BH. Formation and morphology of calcium sulfate nanoparticles and nanowires in water-in-oil microemulsions. *Langmuir* 1999;15:1993.
- [630] Cason JP, Miller ME, Thompson JB, Roberts CB. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle system. *J Phys Chem B* 2001;105:2297.
- [631] Moilanen DE, Fenn EE, Wong D, Fayer MD. Water dynamics in large and small reverse micelles: from two ensembles to collective behavior. *J Chem Phys* 2009;131:014704.
- [632] Leite ER, Ribeiro C. *Crystallization and growth of colloidal nanocrystals*. London: Springer; 2012.
- [633] Barth S, Hernandez-Ramirez F, Holmes JD, Romano-Rodriguez A. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Prog Mater Sci* 2010;55:563.
- [634] Filankembo A, Pileni MP. Is the template of self-colloidal assemblies the only factor that controls nanocrystal shapes? *J Phys Chem B* 2000;104:5865.
- [635] Pandey RK, Sahu SN, Chandra S. *Handbook of semiconductor electrodeposition*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1996.
- [636] Dharmadasa IM, Haigh J. Strengths and advantages of electrodeposition as a semiconductor growth technique for applications in macroelectronic devices. *J Electrochem Soc* 2006;153:G47.
- [637] Allred DB, Sarikaya M, Baneyx F, Schwartz DT. Electrochemical nanofabrication using crystalline protein masks. *Nano Lett* 2005;5:609.
- [638] Cabot A, Arbiol J, Morante JR, Weimar U, Bàrsan N, Göpel W. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 2000;70:87.
- [639] Diéguez A, Romano-Rodríguez A, Morante JR, Kappler J, Bàrsan N, Göpel W. Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for no detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatment. *Sens Actuators B: Chem* 1999;60:125.
- [640] Periathai RS, Jeyakumaran N, Prithivikumaran N. Influence of pH on the properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel process. *Asian J Chem* 2013;25:S185.
- [641] Ghan RC, Lvov Y, Besser RS. Characterization of self-assembled SnO₂ nanoparticles for fabrication of a high sensitivity and high selectivity micro-gas sensor. *Mater Res Soc Symp Proceedings* 2002;707:215.
- [642] Wang HW, Wesolowski DJ, Proffen TE, Vlcek L, Wang W, Allard LF, et al. Structure and stability of SnO₂ nanocrystals and surface-bound water species. *J Am Chem Soc* 2013;135:6885.
- [643] Patil GE, Kajale DD, Gaikwad VB, Jain GH. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticle by hydrothermal route. *International Nano Letters* 2012;2:17.

- [644] Esen B, Yumak T, Sinag^ç A, Yildiz T. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticle by hydrothermal route. *Photochem Photobiol* 2011;87:267.
- [645] Chiu HC, Yeh CS. Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas-sensing of alcohol. *J Phys Chem C* 2007;111:7256.
- [646] Stroppa DG, Montoro LA, Conti ABTG, da Silva RO, Andrés J, Leite ER, et al. Anomalous oriented attachment growth behavior on SnO₂ nanocrystals. *Chem Commun* 2011;47:3117.
- [647] Wang C, Du G, Stahl K, Huang H, Zhong Y, Jiang JZ. Ultrathin SnO₂ nanosheets: oriented attachment mechanism, nonstoichiometric defects, and enhanced lithium-ion battery performances. *J Phys Chem C* 2012;116:400.
- [648] Tseng WJ, Shen P, Chen SY. Defect generation of rutile-type SnO₂ nanocondensates: imperfect oriented attachment and phase transformation. *J Solid State Chem* 2006;179:1237.
- [649] Sun J, Yan Z, Cui H. Salt-assisted synthesis of tree-like oriented SnO₂ nanodendrite. *Front Chem Sci Eng* 2011;5:227.
- [650] Wang L, Ren J, Liu X, Lu G, Wang Y. Evolution of SnO₂ nanoparticles into 3D nanoflowers through crystal growth in aqueous solution and its optical properties. *Mater Chem Phys* 2011;127:114.
- [651] Song H, Lee KH, Jeong H, Um SH, Jung HS, Jung GY. A simple self-assembly route to single crystalline SnO₂ nanorod growth by oriented attachment for dye sensitized solar cells. *Nanoscale* 2013;5:1188.
- [652] Dalmaschio CJ, Ribeiro C, Leite ER. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale* 2010;2:2336.
- [653] Moldovan D, Yamakov V, Wolf D, Phillport SR. Scaling behavior of grain-rotation-induced grain growth. *Phys Rev Lett* 2002;89:206101.
- [654] Broussous L, Santilli CV, Pulcinelli SH, Craievich AF. SAXS study of formation and growth of tin oxide nanoparticles in the presence of complexing ligands. *J Phys Chem B* 2002;106:2855.
- [655] Rizzato AP, Broussous L, Santilli CV, Pulcinelli SH, Craievich AF. Structure of SnO₂ alcosols and films prepared by sol-gel dip coating. *J Non-Cryst Solids* 2001;284:61.
- [656] Yang HG, Zeng HC. Self-construction of hollow SnO₂ octahedra based on two-dimensional aggregation of nanocrystallites. *Angew Chem* 2004;116:6056.
- [657] Wang YF, Li KN, Liang CL, Hou YF, Su CY, Kuang DB. Synthesis of hierarchical SnO₂ octahedra with tailorable size and application in dye-sensitized solar cells with enhanced power conversion efficiency. *J Mater Chem* 2012;22:21495.
- [658] Das S, Kim DY, Choi CM, Hahn YB. Structural evolution of SnO₂ nanostructure from core-shell faceted pyramids to nanorods and its gas-sensing properties. *J Cryst Growth* 2011;314:171.
- [659] Han X, Jin M, Xie S, Kuang Q, Jiang Z, Jiang Y, et al. Synthesis of tin dioxide octahedral nanoparticles with exposed highenergy 221 facets and enhanced gas-sensing properties. *Angew Chem Int Ed* 2009;48:9180.
- [660] Shi L, Bao K, Cao J, Qian Y. Controlled fabrication of SnO₂ solid and hollow nanocubes with a simple hydrothermal route. *Appl Phys Lett* 2008;93:152511.
- [661] Lupan O, Chow L, Chai G, Heinrich H, Schulte SPA. Growth of tetragonal SnO₂ microcubes and their characterization. *J Cryst Growth* 2008;311:152.
- [662] Mullin J. *Crystallization*. 4th ed. Boston: Butterworth Heinemann; 2001.
- [663] Ouyang G, Wang CX, Yang GW. Surface energy of nanostructural materials with negative curvature and related size effects. *Chem Rev* 2009;109:4221.
- [664] Ouyang G, Li XL, Tan X, Yang GW. Anomalous Young's modulus of a nanotube. *Phys Rev B* 2007;76:193406.
- [665] Ouyang G, Li XL, Yang GW. Sink-effect of nanocavities: thermodynamic and kinetic approach. *Appl Phys Lett* 2007;91:051901.
- [666] Sato K, Yokoyama Y, Valmalette JC, Kuruma K, Abe H, Takarada T. Hydrothermal growth of tailored SnO₂ nanocrystals. *Cryst Growth Design* 2013;13:1685.
- [667] Vayssieres L, Sathe C, Butorin SM, Shuh DK, Nordgren J, Guo J. One-dimensional quantum-confinement effect in α -Fe₂O₃ ultrafine nanorod arrays. *Adv Mater* 2005;17:2320.
- [668] Ramgir NS, Mulla IS, Vijayamohanan KP. Shape selective synthesis of unusual nanobipyramids, cubes, and nanowires of RuO₂:SnO₂. *J Phys Chem B* 2004;108:14815.
- [669] Vuong DD, Hien VX, Trung KQ, Chien ND. Synthesis of SnO₂ micro-spheres, nano-rods and nano-flowers via simple hydrothermal route. *Physica E* 2011;44:345.
- [670] Bhaskar A, Deepa M, Ramakrishna M, Rao TN. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) sheath over a SnO₂ hollow sphere/ graphene oxide hybrid for a durable anode in Li-ion batteries. *J Phys Chem C* 2014;118:7296.
- [671] Ho SY, Wong ASW, Ho GW. Controllable porosity of monodispersed tin oxide nanospheres via an additive-free chemical route. *Cryst Growth Design* 2009;9:732.
- [672] Yang X, Wang L. Synthesis of novel hexagon SnO₂ nanosheets in ethanol/water solution by hydrothermal process. *Mater Lett* 2007;61:3705.

- [673] Han L, Luo J, Kariuki NN, Maye MM, Jones VW, Zhong CJ. Novel interparticle spatial properties of hydrogen-bonding mediated nanoparticle assembly. *Chem Mater* 2003;15:29.
- [674] Jiang LH, Sun GQ, Zhou ZH, Sun SG, Wang Q, Yan SY, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *J Phys Chem B* 2005;109:8774.
- [675] Caruso F, Caruso RA, Möhwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science* 1998;282:1111.
- [676] Deng Z, Peng B, Chen D, Tang F, Muscat AJ. A new route to self-assembled tin dioxide nanospheres: fabrication and characterization. *Langmuir* 2008;24:11089.
- [677] Yang HX, Qian JF, Chen ZX, Ai XP, Cao YL. Multilayered nanocrystalline SnO₂ hollow microspheres synthesized by chemically induced self-assembly in the hydrothermal environment. *J Phys Chem C* 2007;111:14067.
- [678] Lou XW, Wang Y, Yuan CL, Lee JY, Archer LA. Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater* 2006;18:2325.
- [679] Yu JG, Guo HT, Davis SA, Mann S. Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced selftransformation. *Adv Func Mater* 2006;16:2035.
- [680] Lou XW, Yuan C, Archer LA. Shell-by-shell synthesis of tin oxide hollow colloids with nanoarchitected walls: cavity size tuning and functionalization. *Small* 2007;3:261.
- [681] Zhao Q, Xie Y, Dong T, Zhang Z. Oxidation-crystallization process of colloids: an effective approach for the morphology controllable synthesis of SnO₂ hollow spheres and rod bundles. *J Phys Chem C* 2007;111:11598.
- [682] Fan HJ, Knez M, Scholz R, Nielsch K, Pippel E, Hesse D, et al. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nature Mater* 2006;5:627.
- [683] Urade VN, Hillhouse HW. Synthesis of thermally stable highly ordered nanoporous tin oxide thin films with a 3D facecentered orthorhombic nanostructure. *J Phys Chem B* 2005;109:10538.
- [684] Sun XM, Li YD. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew Chem, Int Ed* 2004;43:597.
- [685] Yu SH, Cui XJ, Li LL, Li K, Yu B, Antonietti M, et al. From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: hydrothermal metal-catalyzed carbonization. *Adv Mater* 2004;16:1636.
- [686] Sun XM, Liu JF, Li YD. Oxides core-shell nanostructures: one-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property. *Chem Mater* 2006;18:3486.
- [687] Zhang J, Wang S, Wang Y, Wang Y, Zhu B, Xia H, et al. NO₂ sensing performance of SnO₂ hollow-sphere sensor. *Sens Actuators B: Chem* 2009;135:610.
- [688] Hoa ND, Quy NV, Song H, Kang Y, Cho Y, Kim D. Tin oxide nanotube structures synthesized on a template of single-walled carbon nanotubes. *J Cryst Growth* 2009;657:661.
- [689] Peng Q, Dong Y, Li Y. ZnSe semiconductor hollow microspheres. *Angew Chem Int Ed* 2003;42:3027.
- [690] Sun YG, Mayers BT, Xia YN. Template-engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nanolett* 2002;2:481.
- [691] Jiang ZY, Xie ZX, Zhang XH, Lin SC, Xu T, Xie SY, et al. Synthesis of single-crystalline ZnO polyhedral submicrometer-sized hollow beads using laser-assisted growth with ethanol droplets as soft templates. *Adv Mat* 2004;16:904.
- [692] Zhu G, Qiu S, Terasaki Q, Wei Y. Polystyrene bead-assisted self-assembly of microstructured silica hollow spheres in highly alkaline media. *Am Chem Soc* 2001;123:7723.
- [693] Jiang P, Bertone JF, Colvin VL. A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. *Science* 2001;291:453.
- [694] Jenekhe SA, Chen XL. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers. *Science* 1999;283:372.
- [695] Wong MS, Cha JN, Choi KS, Deming TJ, Stucky GD. Assembly of nanoparticles into hollow spheres using block copolypeptides. *Nanolett* 2002;2:583.
- [696] Murthy VS, Cha JN, Stucky GD, Wong MS. Charge-driven flocculation of poly(l-lysine)gold nanoparticle assemblies leading to hollow microsphere. *J Am Chem Soc* 2004;126:5292.
- [697] Duan H, Kuang M, Wang J, Chen D, Jiang M. Self-assembly of rigid and coil polymers into hollow spheres in their common solvent. *J Phys Chem B* 2004;108:550.
- [698] Jang J, Ha H. Fabrication of hollow polystyrene nanospheres in microemulsion polymerization using triblock copolymers. *Langmuir* 2002;18:5613.
- [699] Nakashima T, Kimizuka N. Interfacial synthesis of hollow TiO₂ micro-spheres in ionic liquids. *J Am Chem Soc* 2003;125:6386.
- [700] Lee JH. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview. *Sens Actuators B: Chem* 2009;140:319.
- [701] Wang X, Yang YJ, Ma Y, Yao JN. Controlled synthesis of multi-shelled transition metal oxide hollow structures through one-pot solution route. *Chin Chem Lett* 2013;24:1.

- [702] Cölfen H. Double-hydrophilic block copolymers: synthesis and application as novel surfactants and crystal growth modifiers. *Macromol Rapid Commun* 2001;22:219.
- [703] Sun Y, Mayers B, Xia Y. Metal nanostructures with hollow interiors. *Adv Mater* 2003;15:641.
- [704] Yang HG, Zeng HC. Preparation of hollow anatase TiO₂ nanospheres via ostwald ripening. *J Phys Chem B* 2004;108:3492.
- [705] Zeng HC. Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures. *J Mater Chem* 2006;16:649.
- [706] Jiaqiang X, Ding W, Lipeng Q, Weijun Y, Qingyi P. SnO₂ nanorods and hollow spheres: controlled synthesis and gas sensing properties. *Sens Actuators B: Chem* 2009;137:490.
- [707] Kirkendall EO, Thomassen L, Upthegrove C. Rates of diffusion of copper and zinc in alpha brass. *Trans AIME* 1939;133:186.
- [708] Kirkendall EO. Diffusion of zinc in alpha brass. *Trans AIME* 1942;147:104.
- [709] van Dal MJH, Gusak AM, Cserhati C, Kodentsov AA, van Loo FJJ. Microstructural stability of the Kirkendall plane in solidstate diffusion. *Phys Rev Lett* 2001;86:3352.
- [710] Paul A, van Dal MJH, Kodentsov AA, van Loo FJJ. The Kirkendall effect in multiphase diffusion. *Acta Mater* 2004;52:623.
- [711] Yin Y, Rioux RM, Erdonmez CK, Hughes S, Somorjai GA, Alivisatos AP. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science* 2004;304:711.
- [712] Gaiduk PI, Hansen JL, Larsen AN. Synthesis and analysis of hollow SnO₂ nanoislands. *Appl Phys Lett* 2008;92:193112.
- [713] Fan HJ, Gösele U, Zacharias M. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on Kirkendall and diffusion processes: a review. *Small* 2007;3:1660.
- [714] Prasad S, Paul A. Theoretical consideration on the formation of nanotube following the Kirkendall effect. *Appl Phys Lett* 2007;90:233114.
- [715] Deng SG, Cao JM, Feng J, Guo J, Fang BQ, Zheng MB, et al. A bio-inspired approach to the synthesis of CaCO₃ spherical assemblies in a soluble ternary-additive system. *J Phys Chem B* 2005;109:11473.
- [716] Demir-Cakan R, Hu YS, Antonietti M, Maier J, Titirici MM. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO₂ microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties. *Chem Mater* 2008;20:1227.
- [717] Cheng G, Wang J, Liu X, Huang K. Self-assembly synthesis of single-crystalline tin oxide nanostructures by a poly(acrylic acid)-assisted solvothermal process. *J Phys Chem B* 2006;110:16208.
- [718] Zhao Y, Jiang L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. *Adv Mater* 2009;21:3621.
- [719] Lou XW, Yuan C, Archer LA. Double-walled SnO₂ nano-cocoons with movable magnetic cores. *Adv Mater* 2007;19:3328.
- [720] Sun XM, Li XL, Li YD. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres. *Chem Eur J* 2006;12:2039.
- [721] Han S, Jang B, Kim T, Oh SM, Hyeon T. Simple synthesis of hollow tin dioxide microspheres and their application to lithium-ion battery anodes. *Adv Funct Mat* 2005;15:1845.
- [722] Zhang F, Wang KX, Wang XY, Li GD, Chen JS. Synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with controlled interior structures through a template-assisted hydrothermal route. *Dalton Trans* 2011;40:8517.
- [723] Titirici MM, Antonietti M, Thomas A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chem Mater* 2006;18:3808.
- [724] Parthangal P, Cavicchi RE, Meier DC, Herzing A, Zachariah MR. Direct synthesis of tin oxide nanotubes on micro hot plates using carbon nanotubes as templates. *Chem Mater* 2011;26:430.
- [725] Wang N, Cao X, Guo L. Facile one-pot solution phase synthesis of SnO₂ nanotubes. *J Phys Chem* 2008;112:12616.
- [726] Zheng MJ, Li GH, Zhang XY, Huang SY, Lei Y, Zhang LD. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Adv Mater* 2003;15:997.
- [727] Shi L, Xu Y, Li Q. Controlled fabrication of SnO₂ arrays of well-aligned nanotubes and nanowires. *Nanoscale* 2010;2:2104.
- [728] Zhang J, Guo J, Xu H, Cao B. Reactive-template fabrication of porous SnO₂ nanotubes and their remarkable gas-sensing performance. *ACS Appl Mater Interface* 2013;5:7893.
- [729] Kuang Q, Xu T, Xie ZX, Lin SC, Huang RB, Zheng LS. Versatile fabrication of aligned SnO₂ nanotube arrays by using various ZnO arrays as sacrificial templates. *J Mater Chem* 2009;19:1019.
- [730] Zhu W, Wang W, Xu H, Shi J. Fabrication of ordered SnO₂ nanotube arrays via a template route. *Mater Chem Phys* 2006;99:127.
- [731] Huang J, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamazoe N, Kunitake T. Nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers: synthesis and gas sensing. *Chem Mater* 2005;17:3513.
- [732] Wang Y, Lee JY, Zeng HC. Polycrystalline SnO₂ nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. *Chem Mater* 2005;17:3899.
- [733] Li C, Zheng M, Wang X, Yao L, Ma L, Shen W. Fabrication and ultraviolet photoresponse characteristics of ordered SnO_x (x~0.87, 1.45, 2) nanopore films. *Nanoscale Res Lett* 2011;6:615.

- [734] Meng X, Zhang Y, Sun S, Li R, Sun X. Three growth modes and mechanisms for highly structure-tunable SnO₂ nanotube arrays of template-directed atomic layer deposition. *J Mater Chem* 2011;21:12321.
- [735] Xi G, Ye J. Ultrathin SnO₂ nanorods: template – and surfactant-free solution phase synthesis, growth mechanism, optical, gas-sensing, and surface adsorption properties. *Inorg Chem* 2010;49:2302.
- [736] Wang YL, Guo M, Zhang M, Wang XD. Hydrothermal preparation and photoelectrochemical performance of sizecontrolled SnO₂ nanorod arrays. *CrystEngComm* 2010;12:4024.
- [737] Liu J, Li Y, Huang X, Ding R, Hu Y, Jiang J, et al. Direct growth of SnO₂ nanorod array electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem* 2009;19:1859.
- [738] Wang W, Xu C, Wang X, Liu Y, Zhan Y, Zheng C, et al. Preparation of SnO₂ nanorods by annealing SnO₂ powder in NaCl flux. *J Mater Chem* 2002;12:1922.
- [739] Vayssieres L, Graetzel M. Highly ordered SnO₂ nanorod arrays from controlled aqueous growth. *Angew Chem Int Ed* 2004;43:3666.
- [740] Zhu W, Feng X, Feng L, Jiang L. UV-manipulated wettability between super-hydrophobicity and super-hydrophilicity on a transparent and conductive SnO₂ nanorod film. *Chem Commun* 2006:2753.
- [741] Chen D, Gao L. Facile synthesis of single-crystal tin oxide nanorods with tunable dimensions via hydrothermal process. *Chem Phys Lett* 2004;398:201.
- [742] Xu X, Zhuang J, Wang X. SnO₂ quantum dots and quantum wires: controllable synthesis, self-assembled 2D architectures, and gas-sensing properties. *J Am Chem Soc* 2008;130:12527.
- [743] Liu CM, Zu XT, Wei QM, Wang LM. Fabrication and characterization of wire-like SnO₂. *J Phys D: Appl Phys* 2006;39:2494.
- [744] Chen D, Xu J, Xie Z, Shen G. Nanowires assembled SnO₂ nanopolyhedrons with enhanced gas sensing properties. *ACS Applied Mater Interface* 2011;3:2112.
- [745] Wang G, Lu W, Li J, Choi J, Jeong Y, Choi SY, et al. V-shaped tin oxide nanostructures featuring a broad photocurrent signal: an effective visible-light-driven photocatalyst. *Small* 2006;2:1436.
- [746] Jiang LY, Wu XL, Guo YG, Wan LJ. SnO₂-based hierarchical nanomicrostructures: facile synthesis and their applications in gas sensors and lithium-ion batteries. *J Phys Chem C* 2009;113:14213.
- [747] An X, Meng G, Wei Q, Zhang X, Hao Y, Zhang L. Synthesis and photoluminescence of SnO₂/SiO₂ microrings. *Adv Mater* 2005;17:1781.
- [748] Uchiyama H, Imai H. Tin oxide meshes consisting of nanoribbons prepared through an intermediate phase in an aqueous solution. *Cryst Growth Design* 2007;7:841.
- [749] Uchiyama H, Ohgi H, Imai H. Selective preparation of SnO₂ and SnO crystals with controlled morphologies in an aqueous solution system. *Cryst Growth Design* 2006;6:2186.
- [750] Jensen KMO, Christensen M, Juhas P, Tyrsted C, Bojesen ED, Lock N, et al. Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: an in situ total scattering study. *J Am Chem Soc* 2012;134:6785.
- [751] Ulagappan N, Rao CNR. Mesoporous phases based on SnO₂ and TiO₂. *Chem Commun* 1996:1685.
- [752] Takenaka S, Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Matsumoto F, Yoshida S. Pore size control of mesoporous SnO₂ prepared by using stearic acid. *Microporous Mesoporous Mater* 2003;59:123.
- [753] Srivastava DN, Chappel S, Palchik O, Zaban A, Gedanken A. Sonochemical synthesis of mesoporous tin oxide. *Langmuir* 2002;18:4160.
- [754] Gu Q, Nagai K, Norimatsu T, Fujioka S, Nishimura H, Nishihara K, et al. Preparation of low-density macrocellular tin dioxide foam with variable window size. *Chem Mater* 2005;17:1115.
- [755] Qi L, Ma J, Cheng H, Zhao Z. Synthesis and characterization of mesostructured tin oxide with crystalline walls. *Langmuir* 1998;14:2579.
- [756] Hyodo T, Baba Y, Wada K, Shimizu Y, Egashira M. Hydrogen sensing properties of SnO₂ varistors loaded with SiO₂ by surface chemical modification with diethoxydimethylsilane. *Sens Actuators B: Chem* 2000;64:175.
- [757] Ba J, Polleux J, Antonietti M, Niederberger M. Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures. *Adv Mater* 2005;17:2509.
- [758] Brezesinski T, Fischer A, Iimura K, Sanchez C, Grosso D, Antonietti M, et al. Generation of self-assembled 3D mesostructured SnO₂ thin films with highly crystalline frameworks. *Adv Funct Mater* 2006;16:1433.
- [759] Velásquez C, Ojeda ML, Campero A, Esparza JM, Rojas F. Surfactantless synthesis and textural properties of self-assembled mesoporous SnO₂. *Nanotechnol* 2006;17:3347.
- [760] Kay A, Grätzel M. Dye-sensitized core-shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide. *Chem Mater* 2002;14:2930.
- [761] Chen F, Liu M. Preparation of mesoporous tin oxide for electrochemical applications. *Chem Commun* 1999:1829.
- [762] Fattakhova-Rohlfing D, Brezesinski T, Rathousky J, Feldhoff A, Ocker-mann T, Wark M, et al. Transparent conducting films of indium tin oxide with 3D mesopore architecture. *Adv Mater* 2006;18:2980.
- [763] Wang Y, Ma C, Sun X, Li H. Synthesis of mesoporous structured material based on tin oxide. *Microporous Mesoporous Mater* 2001;49:171.

- [764] Wang YD, Ma CL, Sun XD, Li HD. Synthesis of mesostructured SnO₂ with CTAB and hydrous tin chloride. *Mater Lett* 2001;51:285.
- [765] Yuliarto B, Zhou H, Yamada T, Honma I, Asai K. The SPV NO₂ gas sensor fabricated by mesoporous tin oxide film. *Chem Lett* 2003:510.
- [766] Scott RWJ, Coombs N, Ozin GA. Non-aqueous synthesis of mesostructured tin dioxide. *J Mater Chem* 2003;13:969.
- [767] Miyata H, Itoh M, Watanabe M, Noma T. Preparation of highly ordered mesostructured tin oxide film with a microcrystalline framework through vapor-induced liquid-crystal templating. *Chem Mater* 2003;15:1334.
- [768] Tung CY, Wu NL, Rusakova IA. Mesoporous crystalline SnO₂ of large surface area. *J Mater Res* 2003;18:2890.
- [769] Li GJ, Kawi S. Synthesis, characterization and sensing application of novel semiconductor oxides. *Talanta* 1998;45:759.
- [770] Severin KG, Abdel-Fattah TM, Pinnavaia TJ. Supramolecular assembly of mesostructured tin oxide. *Chem Commun* 1998:1471.
- [771] Stucky GD, MacDougall JE. Quantum confinement and host/guest chemistry: probing a new dimension. *Science* 1990;247:669.
- [772] Tian ZR, Tong W, Wang JY, Duan NG, Krishnan VV, Sub SL. Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts. *Science* 1997;276:926.
- [773] Hyodo T, Abe S, Shimizu Y, Egashira M. Gas-sensing properties of ordered mesoporous SnO₂ and effects of coatings thereof. *Sens Actuators B: Chem* 2003;93:590.
- [774] Wang Q, Li H, Chen L, Huang X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon* 2001;39:2211.
- [775] Urade VN, Hillhouse HW. Synthesis of thermally stable highly ordered nanoporous tin oxide thin films with a 3D facecentered orthorhombic nanostructure. *J Phys Chem B* 2005;109:10538.
- [776] Yang P, Zhao D, Margolese DI, Chmelka BF, Stucky GD. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chem Mater* 1999;11:2813.
- [777] Pan JH, Chai SY, Lee C, Park SE, Lee WI. Controlled formation of highly crystallized cubic and hexagonal mesoporous SnO₂ thin films. *J Phys Chem C* 2007;111:5582.
- [778] Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? *Mater Sci Eng B* 2007;139:1.
- [779] Ducéré JM, Hemeryck A, Rouhani AEMD, Landa G, M'enini P, Tropis C, et al. A computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases. *J Computational Chem* 2011:247.
- [780] Cox PA, Egdell RG, Harding C, Patterson WR, Tavener PJ. Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy. *Surf Sci* 1982;123:179.
- [781] Gurlo A. Interplay between O₂ and SnO₂: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *ChemPhysChem* 2006;7:2041.
- [782] Huang JR, Li GY, Huang ZY, Huang XJ, Liu JH. Temperature modulation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO₂ gas sensor. *Sens Actuators B: Chem* 2006;114:1059.
- [783] Watson J. A note on the electrical characterization of solid-state gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1992;8:173.
- [784] Mulla IS, Ramgir NS, Hwang YK, Chang JS. Semiconductor tin oxide gas sensor: from bulk to thin films. *J Ind Eng Chem* 2004;10:1242.
- [785] Wang H, Yan Y, Li K, Du X, Lan Z, Jin H. Role of intrinsic defects in ferromagnetism of SnO₂: first-principles calculations. *Phys Status Solidi (b)* 2010;247:444.
- [786] Orlandi MO, Bueno PR, Leite ER, Longo E. Nonohmic behavior of SnO₂-MnO₂-based ceramics. *Mater Res* 2003;6:279.
- [787] Wang CM, Wang JF, Zhao Y, Su WB. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics. *J Phys D: Appl Phys* 2006;39:1684.
- [788] Zang G-Z, Wang J-F, Chen H-C, Su W-B, Wang C-M, Qi P. Effect of Co₂O₃ on the microstructure and electrical properties of Ta-doped SnO₂ varistor. *J Phys D: Appl Phys* 2005;38:1072.
- [789] Wang WX, Wang JF, Chen HC, Su WB, Jiang B, Zang GZ, et al. Effects of In₂O₃ on the properties of (Co, Nb)-doped SnO₂ varistors. *J Phys D: Appl Phys* 2003;36:1040.
- [790] Rantala T, Lantto V, Rantala T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. *Sens Actuators B: Chem* 1998;47:59.
- [791] Cássia-Santos MR, Sousa VC, Oliveira MM, Sensato FR, Bacelar WK, Gomes JW, et al. Recent research developments in SnO₂-based varistors. *Mat Chem Phys* 2005;90:1.
- [792] Bârsan N. Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence. *Sens Actuators B: Chem* 1994;17:241.

- [793] Zaretskiy NP, Menshikov LI, Vasiliev AA. On the origin of sensing properties of the nanostructured layers of semiconducting metal oxide materials. *Sens Actuators B: Chem* 2012;170:148.
- [794] Ogawa H, Nishikawa M, Abe A. Hall measurement studies and an electrical-conduction model of tin oxide ultrafine particle films. *J Appl Phys* 1982;53:4448.
- [795] Sun YF, Liu SB, Meng FL, Liu JY, Jin Z, Kong LT, et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors* 2012;12:2610.
- [796] Göpel W, Schierbaum KD. SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sens Actuators B: Chem* 1995;26:1.
- [797] Diéguez A, Romano-Rodríguez A, Morante JR, Weimar U, Schweizer-Berberich M, Göpel W. Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications. *Sens Actuators B: Chem* 1996;31:1.
- [798] Lantto V, Rantala TS, Rantala TT. Experimental and theoretical studies on the receptor and transducer functions of SnO₂ gas sensors. *Electron Technology* 2000;33:22.
- [799] Lantto V, Rantala TS, Rantala TT. Atomistic understanding of semiconductor gas sensors. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:1961.
- [800] Sakai G, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamazoe N. Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor. *Sens Actuators B: Chem* 2001;80:125.
- [801] Korotcenkova G, Cho BK. Thin film SnO₂-based gas sensors: film thickness influence. *Sens Actuators B: Chem* 2009;142:321.
- [802] Kida T, Fujiyama S, Suematsu K, Yuasa M, Shimanoe K. Pore and particle size control of gas sensing films using SnO₂ nanoparticles synthesized by seed-mediated growth: design of highly sensitive gas sensors. *J Phys Chem C* 2013;117:17574.
- [803] Khakani MAE, Dolbec R, Serventi AM, Horrillo MC, Trudeau M, Saint-Jacques RG, et al. Pulsed laser deposition of nanostructured tin oxide films for gas sensing applications. *Sens Actuators B: Chem* 2001;77:383.
- [804] Park CO, Akbar SA. Ceramics for chemical sensing. *J Mater Sci* 2003;38:4611.
- [805] Korotcenkov G, Brinzari V, Boris Y, Ivanov M, Schwank J, Morante J. Surface Pd doping influence on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 2003;436:119.
- [806] Kumar V, Srivastava SK, Jain K. Cobalt doped SnO₂ thick film gas sensors: conductance and gas response characteristics for LPG and CNG gas. *Sensors* 2009;101:60.
- [807] Korotcenkov G, Gulina L, Cho BK, Han SH, Tolstoy V. SnO₂-Au nanocomposite synthesized by successive ionic layer deposition (SILD) method: characterization and application in gas sensors. *Mat Chem Phys* 2011;128:433.
- [808] Korotcenkov G, Gulina L, Cho BK, Han SH, Tolstoy V. The role of doping effect on the response of SnO₂-based thin film gas sensors: analysis based on the results obtained for Co-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. *Sens Actuators B: Chem* 2013;182:112.
- [809] Rumyantseva MN, Labeau M, Senateur JP, Delabougliise G, Boulova MN, Gaskov AM. Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H₂S. *Mater Sci Eng B* 1996;41:228.
- [810] Wang L, Dou H, Lou Z, Zhang T. Encapsulated nanoreactors (Au-SnO₂): a new sensing material for chemical sensors. *Nanoscale* 2013;5:2686.
- [811] Liu B, Zhang L, Zhao H, Chen Y, Yang H. Synthesis and sensing properties of spherical flowerlike architectures assembled with SnO₂ submicron rods. *Sens Actuators B: Chem* 2012;173:643.
- [812] Comini E. Metal oxide nanocrystals for gas sensing. *Analytica Chimica Acta* 2006;568:28.
- [813] Patolsky F, Lieber CM. Nanowire sensors. *Mater Today* 2005:20.
- [814] Zheng G, Patolsky F, Cui Y, Wang WU, Lieber CM. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nat Biotech* 2005;23:1294.
- [815] Patolsky F, Zheng G, Lieber CM. Nanowire-based biosensors. *Anal Chem* 2006;78:4260.
- [816] Patolsky F, Zheng G, Lieber CM. Nanowire sensors for medicine and the life sciences. *Nanomedicine* 2006;1:51.
- [817] Heo YW, Pearton SJ, Norton DP, Ren F. Semiconductor device based sensors for gas, chemical and biomedical applications. Boca Raton, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2011.
- [818] Shen G, Chen D. One dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices. *Front Optoelectron China* 2010;3:125.
- [819] Law M, Kind H, Messer B, Kim F, Yang PD. Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angew Chem, Int Ed* 2002;41:2405.
- [820] Kalkamov A, Zhang Y, Cheng G, Moskovits M. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Adv Mater* 2003;15:997.
- [821] Kolmakov A, Klenov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M. Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. *Nano Lett* 2005;5:667.
- [822] Sysoev VV, Schneider T, Goschnick J, Kiselev I, Habicht W, Hahn H, et al. Percolating SnO₂ nanowire network as a stable gas sensor: direct comparison of long term performance versus SnO₂ nanoparticle films. *Sens Actuators B: Chem* 2009;139:699.

- [823] Hernández-Ramírez F, Prades JD, Jimenez-Diaz R, Fischer T, Romano-Rodríguez A, Mathur S, et al. On the role of individual metal oxide nanowires in the scaling down of chemical sensors. *Phys Chem Chem Phys* 2009;11:7105.
- [824] Pan J, Ganesan R, Shen H, Mathur S. Plasma-modified SnO₂ nanowires for enhanced gas sensing. *J Phys Chem C* 2010;114:8245.
- [825] Santarossa G, Hahn K, Baiker A. Free energy and electronic properties of water adsorption on the SnO₂(110) surface. *Langmuir* 2013;29:5487.
- [826] Kumar N, Kent PRC, Bandura AV, Kubicki JD, Wesolowski DJ, Cole DR, et al. Faster proton transfer dynamics of water on SnO₂ compared to TiO₂. *J Chem Phys* 2011;134:044706.
- [827] Evarestov RA. Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals. Springer; 2007. p. 501.
- [828] Bârsan N, Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J Electroceram* 2001;7:143.
- [829] Ionescu R, Vancu A, Moise C, Tomescu A. Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄. *Sens Actuators B: Chem* 1991;61:1999.
- [830] Emiroglu S, Bârsan N, Weimar U, Hoffmann V. In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂. *Thin Solid Films* 2001;391:176.
- [831] Bandura AV, Kubicki JD, Sofo JO. Comparisons of multilayer H₂O adsorption onto the (110) surfaces of a-TiO₂ and SnO₂ as calculated with density functional theory. *J Phys Chem B* 2008;112:11616.
- [832] Lindan P. Water chemistry at the SnO₂(110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry. *Chem Phys Lett* 2000;328:325.
- [833] Hahn KR, Tricoli A, Santarossa G, Vargas A, Baiker A. First principles analysis of H₂O adsorption on the (110) surfaces of SnO₂, TiO₂ and their solid solutions. *Langmuir* 2012;28:1646.
- [834] Bârsan N, Ionescu R. The mechanism of the interaction between Co and SnO₂ surfaces. *Sens Actuators B: Chem* 1993;12:71.
- [835] Tricoli A, Righettoni M, Pratsinis SE. Minimal cross sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO₂-TiO₂ solid solutions. *Nanotechnology* 2009;20:315502.
- [836] Melle-Franco M, Pacchioni G. CO adsorption on SnO₂(110): cluster and periodic ab initio calculations. *Surf Sci* 2000;461:54.
- [837] Rantala TS, Rantala TT, Lantto V. Computational studies for the interpretation of gas response of SnO₂(110) surface. *Sens Actuators B: Chem* 2000;65:375.
- [838] Melle-Franco M, Pacchioni G, Chadwick AV. Cluster and periodic ab initio calculations on the adsorption of CO₂ on the SnO₂ (110) surfaces. *Surf Sci* 2001;478:25.
- [839] Harrison PG, Guest A. Tin oxide surfaces. *J Chem Soc Faraday Trans I* 1989;85:1897.
- [840] Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surfaces. *J Chem Soc Faraday Trans I* 1984;80:1357.
- [841] Niwa M, Minami T. Adsorption of nitric oxide on tin oxide. *J Catalysis* 1978;53:198.
- [842] Yamazoe N, Shimano K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 2008;128:566.
- [843] Epifani M, Prades JD, Comini E, Pellicier E, Avella M, Siciliano P, et al. The role of surface oxygen vacancies in the NO₂ sensing properties of SnO₂ nanocrystals. *Sens Actuators B: Chem* 2008;112:19540.
- [844] Maiti A, Rodriguez JA, Law M, Kung P, McKinney JR, Yang P. SnO₂ nanoribbons as NO₂ sensors: insights from first principles calculations. *Nano Letter* 2003;3:1025.
- [845] Shao F, Hoffmann MWG, Prades JD, Morante JR, López N, Hernández-Ramírez F. Interaction mechanisms of ammonia and tin oxide: a combined analysis using single nanowire devices and DFT calculations. *J Phys Chem C* 2013;117:3520.
- [846] Bârsan N, Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensor in the presence of humidity. *J Phys Condens Matter* 2003;15:R813.
- [847] Oyabu T. Sensing characteristics of SnO₂ thin film gas sensor. *J Appl Phys* 1982;53:2785.
- [848] Amamoto T, Takahata K, Matsuura S, Seyama T. A fire detection experiment in a wooden house by SnO₂ semiconductor gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1990;1:226.
- [849] Viitala M, Cramariuc O, Rantala TT, Golovanov V. Small hydrocarbon adsorbates on SnO₂ (110) surfaces: density functional theory study. *Surf Sci* 2008;602:3038.
- [850] Hongsith N, Wongrat E, Kerdcharoen T. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. *Sens Actuators B: Chem* 2010;144:67.
- [851] Hwang IS, Choi YJ, Park JH, Park JG, Kim KW, Lee JH. Synthesis of SnO₂ nanowires and their gas sensing characteristics. *J Korean Phys Soc* 2006;49:1229.
- [852] Wang X, Yee SS, Carey WP. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sens Actuators B: Chem* 1995;25:454.
- [853] Hernández-Ramírez F, Tarancón A, Casal O, Romano-Rodríguez A, Morante JR. High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire. *Sens Actuators B: Chem* 2007;121:3.
- [854] Wan Q, Dattoli E, Lu W. Doping-dependent electrical characteristics of SnO₂ nanowires. *Small* 2008;4:451.

- [855] Huh J, Na J, Ha JS, Kim S, Kim GT. Asymmetric contacts on a single SnO₂ nanowire device: an investigation using an equivalent circuit model. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3:3097.
- [856] Meier DC, Semancik S, Button B, Strelcov E, Kolmakov A. Coupling nanowire chemiresistors with MEMS microhotplate gas sensing platforms. *Appl Phys Lett* 2007;91:063118.
- [857] Kumar RR, Parmar M, Rao KN, Rajanna K, Phani AR. Novel low-temperature growth of SnO₂ nanowires and their gassensing properties. *Scripta Mater* 2013;68:408.
- [858] Jang BH, Landau O, Choi SJ, Shin J, Rothschild A, Kim ID. Selectivity enhancement of SnO₂ nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. *Sens Actuators B: Chem* 2013;188:156.
- [859] Jin C, Kim H, Park S, Kim HW, Lee S, Lee C. Enhanced ethanol gas sensing properties of SnO₂ nanobelts functionalized with Au. *Ceram Inter* 2012;38:6585.
- [860] Li M, Qiao LJ, Chu WY, Volinsky AA. Water pre-adsorption effect on room temperature SnO₂ nanobelt ethanol sensitivity in oxygen-deficient conditions. *Sens Actuators B: Chem* 2011;158:340.
- [861] Kuang Q, Lao C, Wang ZL, Xie Z, Zheng L. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *J Am Ceram Soc* 2007;129:6070.
- [862] Firooza AA, Mahjouba AR, Khodadadi AA. Effects of flower-like, sheet-like and granular SnO₂ nanostructures prepared by solid-state reactions on CO sensing. *Mater Chem Phys* 2009;115:196.
- [863] Firooza AA, Mahjouba AR, Khodadadi AA. Highly sensitive CO and ethanol nanoflower-like SnO₂ sensor among various morphologies obtained by using single and mixed ionic surfactant templates. *Sens Actuators B: Chem* 2009;141:89.
- [864] Moona CS, Kim HR, Auchterlonie G, Drennan J, Lee JH. Highly sensitive and fast responding CO sensor using SnO₂ nanosheets. *Sens Actuators B: Chem* 2008;131:556.
- [865] Kim HR, Choi KI, Lee JH, Akbar SA. Highly sensitive and ultra-fast responding gas sensors using self-assembled hierarchical SnO₂ spheres. *Sens Actuators B: Chem* 2009;136:138.
- [866] Zhang J, Wang S, Xu M, Wang Y, Xia H, Zhang S, et al. Polypyrrole-coated SnO₂ hollow spheres and their application for ammonia sensor. *J Phys Chem C* 2009;113:1662.
- [867] Gyger F, Hübner M, Feldmann C, Bârsan N, Weimar U. Nanoscale SnO₂ hollow spheres and their application as a gassensing material. *Chem Mater* 2010;22:4821.
- [868] Lingmin Y, Xinhui F, Lijun Q, Lihe M, Wen Y. Dependence of morphologies for SnO₂ nanostructures on their sensing property. *Appl Surf Sci* 2011;257:3140.
- [869] Wang H, Liang Q, Wang W, An Y, Li J, Guo L. Preparation of flower-like SnO₂ nanostructures and their applications in gassensing and lithium storage. *Crystal Growth Des* 2011;11:2942.
- [870] Thong LV, Loan LTN, Hieu NV. Comparative study of gas sensor performance of SnO₂ nanowires and their hierarchical nanostructures. *Sens Actuators B: Chem* 2010;150:112.
- [871] Yu Q, Wang K, Luan C, Geng Y, Lian G, Cui D. A dual-functional highly responsive gas sensor fabricated from SnO₂ porous nanosolid. *Sens Actuators B: Chem* 2011;159:271.
- [872] Luan C, Wang K, Yu Q, Lian G, Zhang L, Wang Q, et al. Improving the gas-sensing performance of SnO₂ porous nanosolid sensors by surface modification. *Sens Actuators B: Chem* 2013;176:475.
- [873] Wang Y, Jiang X, Xia Y. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *J Am Ceram Soc* 2003;125:16176.
- [874] Chen YJ, Xue XY, Wang YG, Wang TH. Synthesis and ethanol sensing characteristics of single crystalline SnO₂ nanorods. *Appl Phys Lett* 2005;87:233503.
- [875] Hwang IS, Kim SJ, Choi JK, Jung JJ, Yoo DJ, Dong KY, et al. Large-scale fabrication of highly sensitive SnO₂ nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth. *Sens Actuators B: Chem* 2012;165:97.
- [876] Thong LV, Hoa ND, Le DTT, Viet DT, Tam PD, Le AT, et al. On-chip fabrication of SnO₂-nanowire gas sensor: the effect of growth time on sensor performance. *Sens Actuators B: Chem* 2010;146:361.
- [877] Trung DD, Hoa ND, Tong PV, Duy NV, Dao TD, Chung HV, et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. *J Hazardous Mater* 2014;265:124.
- [878] Fields LL, Zheng JP, Cheng Y, Xiong P. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt. *Appl Phys Lett* 2006;88:263102.
- [879] Trung DD, Toan NV, Tong PV, Duy NV, Hoa ND, Hieu NV. Synthesis of single-crystal SnO₂ nanowires for NO_x gas sensors application. *Ceram Int* 2012;38:6557.
- [880] Zhuo M, Chen Y, Sun J, Zhang H, Guo D, Zhang H, et al. Humidity sensing properties of a single Sb doped SnO₂ nanowire field-effect-transistor. *Sens Actuators B: Chem* 2013;186:78.
- [881] Park JY, Choi SW, Kim SS. Junction-tuned SnO₂ nanowires and their sensing properties. *J Phys Chem C* 2011;115:12774.

- [882] Ramgir N, Datta N, Kaur M, Kailasaganapathi S, Debnath AK, Aswal DK, et al. Metal oxide nanowires for chemiresistive gas sensors: issues, challenges and prospects. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2013;439:101.
- [883] Lombardi A, Grassi M, Malcovati P, Capone S, Francioso L, Siciliano P, et al. Integrated read-out and temperature control interface with digital I/O for a gas-sensing system based on SnO₂ microhotplate thin film gas sensor, *IEEE sensor conference*; 2008.
- [884] Dai Z, Xu L, Duan G, Li T, Zhang H, Li Y, et al. Fast-response, sensitive and low-powered chemosensors by fusing nanostructured porous thin film and IDEs-microheater chip. *Sci Rep* 2013;3:1669.
- [885] Briand D, Colin S, Courbat J, Raible S, Kappler J, de Rooij N. Integration of MO_x gas sensors on polyimide hotplates. *Sens Actuators B: Chem* 2008;130:430.
- [886] Zhan S, Li D, Liang S, Li X. A novel flexible room temperature ethanol gas sensor based on SnO₂ nanopowder doped polydiallyldimethylammonium chloride. *Sensors* 2013;13:4378. *Inter* 2012;38:6585.

Abstract:

Metal oxides possess exceptional potential as base materials in emerging technologies. In recent times, significant amount of research works is carried out on these materials to assess new areas of applications, including optical, electronic, optoelectronic and biological domains. In such applications, the response and performance of the devices depend crucially, among other factors, on the size, shape and surface of the active oxide materials. For instance, the electronic and optical properties of oxides depend strongly on the spatial dimensions and composition [1]. The large number of atoms on the surface, and the effective van der Waals, Coulombic and interatomic coupling significantly modify the physical and chemical properties of the low dimensional oxide materials vis-à-vis its bulk counterparts. As a result, low dimensional oxide materials, such as nanoparticles, nanospheres, nanorods, nanowires, nanoribbon/nanobelts, nanotubes, nanodisks, nanosheets evoke vast and diverse interests. Thermal and physical deposition, hydro/solvothermal process, spray-pyrolysis, assisted self-assembly, oil-in-water microemulsion and template-assisted synthesis are regularly employed to synthesis one-, two- and three-dimensional nanostructures, which have become the focus of intensive research in mesoscopic physics and nanoscale devices. It not only provides good scopes to study the optical, electrical and thermal properties in quantum-confinement, but also offers important insights for understanding the functional units in fabricating electronic, optoelectronic, and magnetic devices of nanoscale dimension. Tin oxide (SnO_2) is one such very important n-type oxide and wide band gap (3.6 eV) semiconductor. Its good quality electrical, optical, and electrochemical properties are exploited in solar cells, as catalytic support materials, as solid-state chemical sensors and as high-capacity lithium-storage. Previously, Chopra et al. [2] reviewed different aspects of transparent conducting SnO_2 thin films. Wang et al. [3] discussed device applications of nanowires and nanobelts of semiconductor oxides, including SnO_2 . Batzill et al. [4] discussed about the surface of single crystalline bulk SnO_2 . However, it is understood that neither there is any comprehensive review on various crystallographic phases, polymorphs, bulk modulus, lattice parameters and electronic states of SnO_2 , nor there is any updated compilation on the recent progress and scope on SnO_2 nanostructures. Therefore, the proposed review covers the past and recent progress on the said topics and is summarized in the following manner. The available theoretical and experimental works on crystal structures, bulk modulus, lattice parameters are reviewed in details. The electronic states and the band structures of these phases are discussed next. Active crystal surfaces of SnO_2 play vital roles in its many interesting properties, including sensing and catalytic applications. So, a short review is written on its different surfaces, its electronic structures and density of states. The discussion on the importance of morphological variations on the properties of SnO_2 is followed by a review on different methods for obtaining such structures. A detail survey on the existing literature on techniques and mechanisms for the growth of nanostructures are included. SnO_2 is efficiently employed in gas sensing applications. A review on such applications is compiled based on the role of morphology and performance. The future course of SnO_2 as an important material in the contemporary research is also discussed.

ملخص:

تمتلك أكاسيد المعادن إمكانات استثنائية كمواد أساسية في التكنولوجيات الناشئة. وفي الآونة الأخيرة، يجري الاضطلاع بقدر كبير من أعمال البحث بشأن هذه المواد لتقييم مجالات التطبيقات الجديدة، بما في ذلك المجالات البصرية والالكترونية والالكترونية والبيولوجية. وفي مثل هذه التطبيقات، تعتمد استجابة الأجهزة وأدائها بصورة حاسمة، ضمن عوامل أخرى، على حجم مواد الأكسيد النشطة وشكلها وسطحها. فعلى سبيل المثال، تعتمد الخصائص الإلكترونية والبصرية للأكاسيد اعتماداً شديداً على الأبعاد المكانية والتكوين [1]. كما أن العدد الكبير من الذرات على السطح، والقارئة الفعالة من طراز VAN Waals der Coulombic و intertromal تغير بشكل كبير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمواد أكسيد منخفض الأبعاد مقارنة بنظيراتها الضخمة. ونتيجة لذلك، فإن مواد الأكسيد منخفضة الأبعاد، مثل الجسيمات النانوية، والفسفات النانوية، والالهة النانوية، والجسيمات النانوية، والجسيمات النانوية، والجسيمات النانوية، والجلود النانوية، تثير اهتمامات واسعة ومتنوعة. يتم استخدام الترسيب الحراري والفيزيائي، والعملية المائية/الشمسية، والتناضح الحراري، والتجميع الذاتي المساعد، وتشنج الجسيمات الدقيقة في الزيت داخل الماء، والتوليف بمساعدة القوالب بشكل منتظم لتركيب هياكل نانوية أحادية وثنائية ثلاثية الأبعاد، والتي أصبحت محور البحث المكثف في الفيزياء المنظورة والأجهزة النانوية. أكسيد القصدير (SnO_2) هو أحد أشباه الموصلات المهمة للغاية من النوع n وأكسيد، والفجوة الواسعة 3.6 eV ويتم استغلال خواصها الكهربائية والبصرية والكيميائية الكهربائية ذات الجودة الجيدة في الخلايا الشمسية، كمواد دعم حفازة، كأجهزة استشعار كيميائية ذات حالة صلبة وكأجهزة تخزين ليثيوم عالية السعة. في السابق، [2] Chopra et al استعرض جوانب مختلفة من أفلام سناتو الرقيقة الشفافة. [3] Wang et al ناقش تطبيقات الأجهزة الخاصة بأبراج النانوية والجسيمات النانوية من أكاسيد أشباه الموصلات، بما في ذلك SnO_2 . [4] Batzill et al. ناقش حول سطح (SnO_2) البلوري الواحد. ومع ذلك، فمن المفهوم أنه لا توجد أي مراجعة شاملة بشأن مختلف المراحل البلورية، والبوليمورفس، والمعامل التجميعي، والمعلمات الشبكية، والحال الإلكترونية لثاني أكسيد الأكسجين، ولا يوجد أي تجميع مستكمل بشأن التقدم والنطاق في الهياكل النانوية لثاني أكسيد الأكسجين. ومن ثم، فإن الاستعراض المقترح يغطي التقدم المحرز في الماضي والآخر بشأن هذه المواضيع، وهو موجز بالطريقة التالية. يتم استعراض الأعمال النظرية والتجريبية المتاحة على الهياكل البلورية، والمعاملات التجارية الضخمة، في التفاصيل. وتناقش بعد ذلك الحالات الإلكترونية وهياكل نطاقات هذه المراحل. تلعب الأسطح البلورية النشطة من SnO_2 أدواراً حيوية في العديد من خواصها المثيرة، بما في ذلك الاستشعار والتطبيقات الحفازة. وعلى هذا فإن المراجعة القصيرة تتم كتابتها على أسطحها المختلفة، وهياكلها الإلكترونية، وكثافتها. ويتبع المناقشة المتعلقة بأهمية التغيرات المورفولوجية في خواص ثاني أكسيد الأكسجين مراجعة للأساليب المختلفة للحصول على هذه الهياكل. ويتضمن ذلك دراسة استقصائية تفصيلية للمؤلفات الموجودة عن التقنيات والآليات اللازمة لنمو الهياكل النانوية. يتم استخدام SnO_2 بكفاءة في تطبيقات استشعار الغاز. ويتم تجميع مراجعة هذه التطبيقات بناءً على دور المورفولوجيا والأداء. كما يتم مناقشة المسار المستقبلي لـ SnO_2 كمادة مهمة في البحث المعاصر.

Résumé

Les oxydes métalliques ont un potentiel exceptionnel comme matériaux de base dans les technologies émergentes. Ces derniers temps, un nombre important de travaux de recherche sont menés sur ces matériaux pour évaluer de nouveaux domaines d'applications, y compris les domaines : optique, électronique, optoélectronique et biologique. Dans de telles applications, la réponse et les performances des dispositifs dépendent essentiellement, entre autres facteurs, de la taille, de la forme et de la surface des matériaux oxydés actifs. Par exemple, les propriétés électroniques et optiques des oxydes dépendent fortement des dimensions spatiales et de la composition [1]. Le grand nombre d'atomes à la surface et le couplage efficace Van der Waals, Coulombien et interatomique modifient considérablement les propriétés physiques et chimiques des matériaux à faible teneur en oxyde par rapport à leurs équivalents en massif. Par conséquent, les matériaux à faible teneur en oxyde, comme les nanoparticules, les nanosphères, les nanobâtes, les nanofils, les nanorubans/nanoceintures, les nanotubes, les nanodisques et les nanofeuilles, évoquent des intérêts vastes et diversifiés. Le dépôt thermique et physique, le processus hydro/solvothermal, la spray-pyrolyse, l'auto-assemblage assisté, la microémulsion d'huile dans l'eau et la synthèse assistée par un modèle ou une matrice sont régulièrement utilisés pour la synthèse des nanostructures unidimensionnelles, bidimensionnelles et tridimensionnelles, qui sont devenues le centre de la recherche intensive en physique mésoscopique et des dispositifs à l'échelle nanométrique. Il fournit non seulement de bonnes portées pour étudier les propriétés optiques, électriques et thermiques dans le confinement quantique, mais offre également des informations importantes pour comprendre les unités fonctionnelles dans la fabrication électronique, les dispositifs optoélectroniques et magnétiques de dimension nanométrique. L'oxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde de type n très important, et un semi-conducteur à large bande interdite (~ 3.6 eV). Ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques de bonnes qualités sont exploitées dans les cellules solaires, comme matériaux de support catalytique, comme capteurs chimiques et comme matériaux à haute capacité de stockage du lithium. Auparavant, Chopra et al. [2] ont passé en revue différents aspects de la conduction électrique transparente des films minces SnO_2 . Wang et al. [3] ont discuté les applications des dispositifs à base de nanofils et de nanoceintures d'oxydes semi-conducteurs, y compris le SnO_2 . Batzill et al. [4] ont discuté la surface du SnO_2 cristallin massif. Cependant, il est entendu qu'il n'y a aucun examen complet sur les différentes phases cristallographiques, les polymorphes, le module de masse, les paramètres de réseau et les états électroniques du SnO_2 . Il n'existe pas non plus de compilation actualisée sur les progrès récents et la portée des nanostructures de SnO_2 . Par conséquent, l'étude proposée couvre les progrès passés et récents sur lesdits sujets et est résumé de la manière suivante. Les travaux théoriques et expérimentaux disponibles sur les structures cristallines, le module de compression, les paramètres de réseau sont examinés en détail. Les états électroniques et les structures des bandes de ces phases sont ensuite discutés. Les surfaces de cristaux actifs de SnO_2 jouent un rôle vital dans ses nombreuses propriétés intéressantes, y compris les applications de détection et de catalyse. Ainsi, une courte revue est écrite sur ses différentes surfaces, ses structures électroniques et la densité d'états. La discussion sur l'importance des variations morphologiques sur les propriétés de SnO_2 est suivie par un examen des différentes méthodes de synthèse de telles structures. Une investigation détaillée sur la littérature existante sur les techniques et mécanismes de croissance des nanostructures est incluse. Le SnO_2 est utilisé efficacement dans les applications de détection de gaz. Une étude de ces applications est rassemblée sur la base du rôle de la morphologie et la performance.

