

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Synthèse et caractérisation des nano-composites à base de
SnO₂ dopés au Fe et Ag par voie sol-gel et leurs application
comme capteur d'humidité*

Présenté par :

M^{lle} CHAAL Lisa et M^r AMOKRANE Brahim

Soutenu, le 03/01 / 2021, devant le Jury composé de :

M^r CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AMAOUZ	Nouara	MCA	UMMTO	ENCADREURE
M^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M^r OUGHANEM	M'hand	Doctorant	UMMTO	CO-ENCADREUR

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Nous remercions M^r CHAOUCHI Ahcène, Directeur du Laboratoire LCAGC, de nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche. Nous le remercions aussi pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance à M^{me} LAMRANI AMAOUZ Nouara, Maître de Conférences à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou et M^r OUGHANEM M'hand Doctorant, au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'UMMTO, pour leur encadrement et leur accompagnement durant notre travail. Leurs conseils et leurs critiques objectives nous ont permis de nous remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Nous remercions chaleureusement M^{me} SAIDI Malika, Maître de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir pris le temps de nous montrer et expliquer plusieurs de nos expériences au sein du laboratoire et d'avoir accepté de juger notre travail.

Enfin nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin et toutes nos amies et tous amis qui nous ont soutenus.

Dédicaces

À nos familles

Nos chers parents

Nos sœurs et frères

Nos Adorables Grands-parents

Et tous les proches, amis et camarades

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralités sur les capteurs	3
I.1.1. Définition d'un capteur	3
I.1.2. Mode de fonctionnement d'un capteur	3
I.1.3. Les propriétés des capteurs	4
I.1.4. Domaines d'application des capteurs	5
I.1.5. Les différents types des capteurs	6
I.2. Le capteur d'humidité	7
I.2.1. Définition et principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité	7
I.2.2. Types de capteurs d'humidité	8
I.2.3. La couche sensible du capteur d'humidité	9
I.2.4. Les capteurs à base d'oxydes métalliques	9
I.3. Les propriétés de dioxyde d'étain SnO ₂	10
I.3.1. Généralités	10
I.3.2. Structure cristalline	11
I.3.3. Structure électronique	12
I.3.4. Propriétés électriques	13
I.3.5. Propriétés optiques	14
I.4. Le dopage	16
I.4.1. Dopage de type n	16
I.4.2. Dopage de type P	17
I.5. Les applications de SnO ₂	18
I.6. Méthodes de synthèse des poudres d'oxydes	21
I.6.1. Synthèse par voie solide	21
I.6.3. Synthèse par voie hydrothermale	22
I.6.4. Synthèse par coprécipitation	22
I.6.5. Synthèse par voie sol gel	22
I.7. Conclusion	25
CHAPITRE II : Synthèse des poudres et techniques de caractérisation	26
II.1. Protocole de synthèse des poudres de SnO ₂ pures et dopées	27
II.2. Techniques de caractérisation	29
II.2.1. Diffraction des rayons X	30
II.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	31
II.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	32
II.2.4. Spectroscopie UV-Visible	33
II.2.5. La spectroscopie d'impédance	35
II.3. Conception du capteur	37
II.3.1. Préparations des solutions salines	37
II.3.2. Préparation des substrats	37
II.3.3. Dépôt de la couche sensible	38

II.4. Conclusion	39
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	40
III.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX)	41
III.3. Propriétés optiques	44
III.3.1. Spectroscopie UV-Visible	44
III.3.2. Détermination du Gap ν	44
III.2. Caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge FTIR	45
III.4. Propriétés électriques et diélectriques:	47
III.4.1. Variation de la capacité C_p en fonction des fréquences et de l'humidité (RH%)	47
III.4.2 La sensibilité des capteurs	48
III.4. 3. Les hystérésis de sorption des capteurs	50
III.4. 4. Les courbes Nyquists	51
III. 5. Conclusion	53
CONCLUSION GENERALE	54
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57
RESUME	63

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont attiré l'attention de beaucoup des chercheurs, en raison de leurs propriétés physiques notamment les propriétés structurales, électriques et optiques.

L'oxyde stannique SnO_2 , en couches minces, est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents qui devient conducteur avec le dopage. Sa double propriété conductivité électrique et transparence dans le visible, son abondance dans la nature et la non-toxicité font de lui un candidat idéal dans le domaine des capteurs, piles de lithium, ou dans les cellules photovoltaïques.

L'élaboration de matériaux en couches minces ou à l'échelle nanométrique permet de modifier fortement leurs propriétés et ainsi leurs performances. Il est possible même de créer de nouveaux matériaux avec différentes propriétés.

Il existe différents procédés d'élaboration des couches minces. On peut citer : la synthèse par voie solide, hydrothermale, la méthode de coprécipitation et le procédé Sol- Gel.

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés des poudres d'oxydes de SnO_2 pure et dopées avec des dopants de valences différentes monovalente et divalente, et leurs applications en tant que capteurs d'humidité.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre expose en premier lieu un aperçu général sur les capteurs puis une revue sur les propriétés de l'oxyde d'étain SnO_2 , son dopage et ses applications. On termine le chapitre par les différentes méthodes de synthèse des poudres.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. Dans la première nous présenterons le mode opératoire adopté et les conditions expérimentales pour la synthèse des poudres SnO_2 pures et dopées. Dans la seconde, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisations des poudres utilisées dans cette étude et la méthode de conception de capteurs à base de SnO_2 .

Le troisième chapitre sera consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus des différentes caractérisations.

Introduction générale

On termine notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre une étude bibliographique est présentée dans le cadre de la compréhension de sujet d'étude. Dans un premier temps, on expose un aperçu sur les capteurs et leur mode de fonctionnement, leurs propriétés, les différents types des capteurs et leurs domaines d'application en particulier les capteurs d'humidité. Ensuite, on abordera une étude sur l'oxyde d'étain SnO_2 , ses propriétés électriques, structurales et optiques et son dopage, on termine par les différentes applications de SnO_2 . Enfin un bref résumé sur les méthodes de synthèse de l'oxyde d'étain SnO_2 .

I.1. Généralités sur les capteurs

Dans nos jours, la préoccupation prioritaire des chercheurs est l'amélioration de la vie courante sur le plan de la santé humaine et de l'environnement. La détection environnementale est nécessaire pour contrôler les émissions industrielles et automobiles. Depuis plusieurs années, un nombre important de capteurs ont été développés destinés à la détection des gaz et d'humidité.

I.1.1. Définition d'un capteur

Un capteur est un dispositif qui permet la transformation d'une grandeur physique, chimique ou biologique en un signal exploitable, électrique ou optique, comme présenté sur la figure I.1. En général, le capteur est composé de deux parties importantes : l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible permet la reconnaissance du composé cible, sur lequel une réaction aura lieu, d'autre part le transducteur converti le résultat de la réaction en une quantité mesurable ; une tension ou un courant.



Figure I.1 : Schéma de principe d'un capteur

I.1.2. Mode de fonctionnement d'un capteur

Le capteur en général est constitué de trois parties (Fig. I.2). D'une part on a l'élément sensible dit corps d'épreuve, son rôle est la reconnaissance du composé cible avec lequel il rentre en réaction puis transformé le résultat de cette réaction en une

grandeur mesurable. D'autre part le transducteur qui traduit cette grandeur en un signal exploitable. La dernière partie sert pour le traitement de signal électrique.

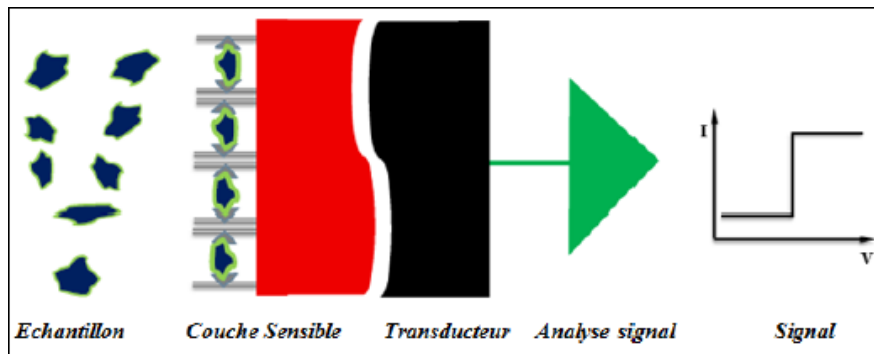


Figure I.2 : Schéma fonctionnel du capteur [1]

I.1. 3. Les propriétés des capteurs

Les principales caractéristiques des capteurs de gaz sont souvent régies par les six paramètres suivant :

➤ La sensibilité

On parle de sensibilité d'un capteur si une petite variation de concentration entraîne une variation du signal de sortie [2]. Ce qui fait que la sensibilité est un paramètre lié directement à la réponse du capteur en fonction de la concentration du gaz. La sensibilité peut être définie de plusieurs façons :

- Mesure différentielle relative : $R_{gaz} - R_{air}$
- Mesure relative : $\frac{R_{gaz}}{R_{air}}$
- La variation fractionnelle $\frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{air}}$
- La variation logarithmique : $\ln \frac{R_{gaz}}{R_{air}}$

avec : R_{air} la résistance du capteur sous air et R_{gaz} la résistance du capteur sous une concentration du gaz donné.

➤ **Sélectivité**

La sélectivité est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz particulier en présence de gaz interférents. La sélectivité est la capacité d'un capteur à répondre à un gaz dans une atmosphère d'autres gaz. La sélectivité est définie par le rapport des sensibilités du capteur d'une espèce par rapport à l'autre :

$$Sel(1, 2) = \frac{S_1}{S_2}$$

Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz n'est pas affectée par la présence d'autres gaz.

➤ **Stabilité**

La stabilité d'un capteur est liée directement aux problèmes de dérives temporelles qui sont détectées par une ligne de base constante. Ces dérives indiquent un vieillissement de la couche sensible ce qui rend le capteur instable. [1]

➤ **Réversibilité**

La réversibilité d'un capteur est sa capacité de revenir à son état initial en absence de molécules ou particules adsorbées. [3]

➤ **Reproductibilité**

C'est l'aptitude du capteur à produire, dans des conditions définies, des résultats très voisins lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande (l'impédance, la capacité, conductivité...) quel que soit le nombre de mesures et le temps de mesure [2].

➤ **Temps de réponse et de recouvrement**

Le temps de réponse est la durée que met le capteur pour réagir avec les molécules adsorbées, à une amplitude de 90% de la réponse, et le temps de recouvrement est celui mis pour revenir à l'état initiale une fois le gaz est évacué [2].

I.1.4. Domaines d'application des capteurs

Il existe plusieurs domaines d'utilisation des capteurs on cite [4] :

- **Électronique** : dans ce domaine, les capteurs sont appliqués comme tête de lecteur de disque, têtes d'impression pour imprimantes à jet d'encre, capteurs sismiques, détecteurs de pression pour l'aérospatial, systèmes de stockage des données.
- **Défense** : le domaine militaire s'intéresse aux capteurs dans le cadre de guidage des armes, la surveillance aussi dans les systèmes armement, la surveillance aérienne et le stockage des données.
- **Médical** : le domaine médical utilise les capteurs dans les micro-valves, puces ADN, stimulateurs musculaires et systèmes de diffusion intra-sanguine, stimulateurs cardiaques, capteurs de pression sanguine.
- **Automobile** : capteurs de navigation embarqués, capteurs de compression du système de climatisation, capteurs de force de freinage, détecteurs de niveau de carburant et de pression de vapeur, capteurs pour airbag et les pneus intelligents.

I.1.5. Les différents types des capteurs

On peut classer les capteurs en deux grandes catégories :

✓ **Capteur actif**

Ce type de capteur fonctionne en générateur ; il est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion d'une énergie physique prélevée sur le mesurande en énergie électrique qui constitue le signal de sortie.

✓ **Capteur passif**

Il est constitué d'un matériau spécifique dont l'impédance est l'un des paramètres déterminants la sensibilité au mesurande [5].

Selon le domaine d'application on peut classer les capteurs en six familles [6]:

- ❖ Mécanique : déplacement, force, masse, pression, débit...
- ❖ Thermique : température, capacité thermique, flux thermique.
- ❖ Électrique : courant, tension, charge électrique, impédance, diélectrique.

- ❖ Magnétique : champ magnétique, perméabilité, moment magnétique.
- ❖ Radiatif : lumière visible, rayons X, micro-ondes.
- ❖ Biochimique : humidité, gaz, sucre, hormone.

Les capteurs les plus utilisés sont :

- ✓ **Capteur de pression** : il détermine la pression et la convertit en un signal de sortie.
- ✓ **Capteurs de position** : il délivre un signal qui varie suivant la position de l'objet.
- ✓ **Capteurs de température** : il traduit la variation de résistance d'un conducteur électrique, la dilatation d'un fluide ou l'émission d'un rayonnement thermique.
- ✓ **Capteurs d'humidité** : il traduit la variation de la résistivité ou de la détection capacitive en un signal électrique. Dans la partie qui suit ce type de capteurs sera bien détaillé.

I.2. Le capteur d'humidité

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température. Elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant ou n'importe quel autre gaz. Elle affecte les propriétés électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes réalisés. Pour cette raison, différentes méthodes sont utilisées pour mesurer l'humidité ; citons les capteurs.[1]

I. 2. 1. Définition et principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

C'est un instrument utilisé pour mesurer l'humidité à température ambiante. Il est souvent utilisé dans plusieurs domaines industriels, agricoles, météorologiques et médicaux. Il est important de connaître et de réguler le taux d'humidité de l'air [7].

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) due à l'adsorption des molécules d'eau par la couche sensible. Le principe de fonctionnement est schématisé dans la figure I. 3.

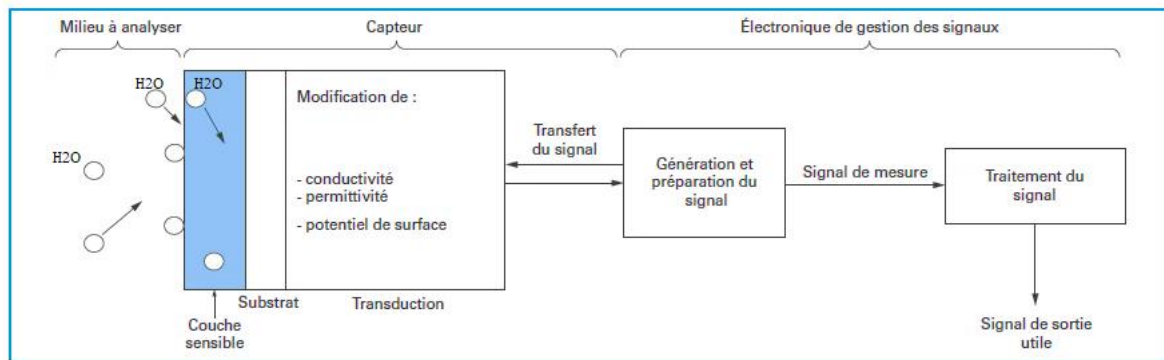


Figure I. 3 : Schéma général de la chaîne de détection d'une substance avec capteur chimique.

Il existe une grande variété de capteurs d'humidité généralement liée au mode de transduction. Les capteurs les plus adaptés sont les capteurs optiques, mécaniques, résistifs ou capacitifs [8].

I. 2. 2. Types de capteurs d'humidité

➤ Les capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteur repose sur la variation de la capacité d'une couche diélectrique exposée à un changement de taux d'humidité. Cette variation de la constante diélectrique induit un changement de la capacité directement mesurable. Notons que l'eau, présente une constante diélectrique supérieure à 80, provoque une fois adsorbée dans le film, de fortes variations de la capacité [1].

➤ Les capteurs résistifs

Grâce aux nombreux avantages de ce type de capteur tels que le faible coût de fabrication, la sensibilité et la réponse rapide ; il a reçu une attention particulière dans le domaine de développement des capteurs. Son principe est basé sur le changement d'impédance de la couche sensible une fois l'humidité est absorbée. Il existe trois types de matériaux utilisés comme couche sensible : les céramiques, les polymères et les électrolytes. La résistivité ρ de ce capteur est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{R_s \cdot S}{L}$$

avec R_s est la résistance de l'échantillon, S la surface des électrodes, L est la distance entre deux électrodes métalliques.

➤ **Les capteurs hygrométriques**

Le principe de transduction repose sur la déformation d'un solide comme les membranes, les cheveux..., après absorption d'humidité. L'avantage de cette technique de transduction est qu'elle n'est pas sujette à la dérive en température. Le matériau est généralement fiable sur une longue durée.

➤ **Les capteurs optiques**

Ils sont à base de fibres optiques. Leur principe est basé sur la variation des propriétés physiques d'un composant de la fibre sous l'influence de l'humidité. Cette variation se traduit soit par une variation de l'intensité lumineuse transmise, une variation du spectre de fluorescence ou une variation de l'indice optique. Ce sont des systèmes stables chimiquement, peu encombrants avec des temps de réponse inférieurs à la minute mais ils sont en revanche coûteux et difficile à concevoir. [1]

I. 2. 3. La couche sensible du capteur d'humidité

La nature et la morphologie de la couche sensible jouent un rôle très important sur la réponse et la sensibilité des capteurs d'humidité. Plus la surface de contact est importante ; plus le signal résultant de l'interaction sera intense. En effet, la présence de porosité permet aux molécules d'eau de pénétrer dans le volume grâce aux pores ce qui modifie sensiblement les propriétés électriques du capteur. Parmi les matériaux utilisés comme couche sensible à l'humidité, on cite les oxydes métalliques.

I. 2. 4. Les capteurs à base d'oxydes métalliques

Les céramiques d'oxydes métalliques de types pérovskite tels que BaTiO_3 , AlSiO_3 ainsi que les céramiques hybrides [9,10] sont utilisés en couches minces ou épaisses comme couche sensible dans les capteurs d'humidité. Ces matériaux présentent des propriétés importantes comme la résistance élevée à l'attaque chimique, la stabilité thermique, une bonne réversibilité, une haute résistance mécanique et une large plage de température de travail.

D'autre part, les oxydes métalliques semi-conducteurs tels SnO_2 , ZnO , ZnO_2 [11,12] sont très utilisés comme éléments de détection d'humidité dans les capteurs MO_x grâce à leur surface poreuse et leurs propriétés électriques. Ce type de capteurs cible la mesure de l'humidité qui déclenche des réactions avec les atomes d'oxygène de l'oxyde métallique grâce à la liaison

H des molécules d'eau. Cette réaction entraînant une diminution de la barrière énergétique, que doivent franchir les électrons aux joints de grains, et provoque une diminution de la résistance électrique de la couche semi-conductrice.

Le présent travail porte précisément sur l'étude du capteur d'humidité. Son principe repose sur l'utilisation de SnO_2 , oxyde semi-conducteur, en tant que couche sensible. Dans la suite de ce chapitre nous développons les propriétés de cet oxyde semi-conducteur de type n.

I.3. Les propriétés de dioxyde d'étain SnO_2

I.3.1. Généralités

Le dioxyde d'étain (IV), ou oxyde stannique (**Fig. I.4**), est un composé chimique de formule SnO_2 . Il se trouve à l'état naturel, sous forme de cassitérite minérale (**Fig. I.5**), qui est le principal minerai d'étain. Son nom, du grec « kassiteros », étain lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. [13]

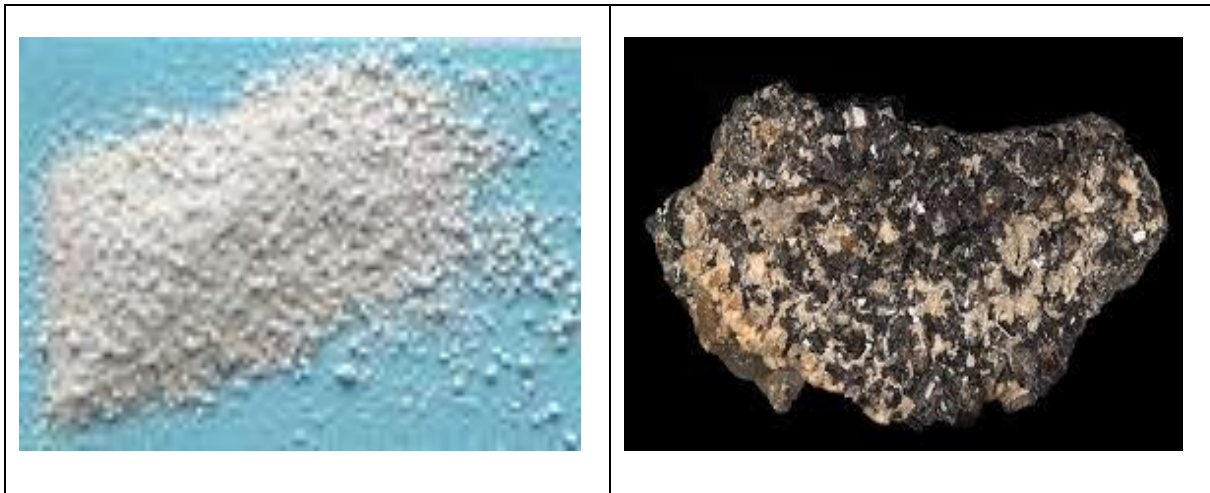


Figure I. 4 :Dioxyde d'étain ou Oxyde stannique

Figure I. 5 : Cassitérite - mines de panasqueira, Portugal.

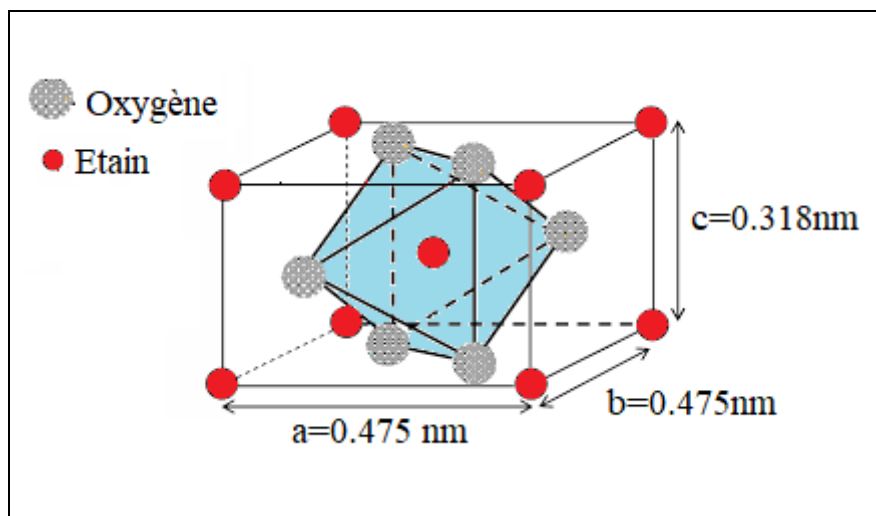
L'oxyde d'étain appartient aux oxydes transparents conducteur (TCO) de type n. SnO_2 est un matériau chimiquement inerte, stable vis à vis de l'atmosphère et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et aux attaques des acides minéraux sauf l'acide sulfurique concentré. Ses principales propriétés physicochimiques sont données dans le tableau **I.1**.

Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du SnO₂ [13].

Propriété	Valeur	Propriété	Valeur
Masse Molaire ($g. mol^{-1}$)	150.70	Densité spécifique ($g. cm^{-3}$)	6.915
Point de fusion °C	1630	Point d'ébullition °C	2330

I.3.2. Structure cristalline

L'oxyde d'étain « SnO₂ », dont les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,69 nm [14] et 0,14nm [15], possède une seule phase cristallographique stable à pression ambiante, appelée cassitérite. La maille élémentaire généralement quadratique de type rutile dont les paramètres de mailles, sont a=b=0.475 nm et c=0.318nm. Les atomes d'oxygène occupent les centres des faces tandis que les atomes d'étain occupent les sommets et le centre de la maille. La maille élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque ion d'étain Sn⁴⁺ est placé au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions d'oxygène O²⁻, tandis que chaque anion O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle, (**Fig. I.5**).

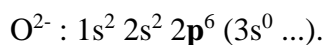
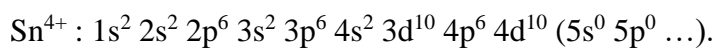
**Figure I.5** : Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile)[13].

L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P4₂/mnm) donnée par : (u ; u ; 0), (1-u ; 1-u ; 0), ($\frac{1}{2}+u ; \frac{1}{2}-u ; \frac{1}{2}$) et ($\frac{1}{2}-u ; \frac{1}{2}+u ; \frac{1}{2}$) avec u = 0.31. L'étain occupe la position 2a: ($\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}$) et (0 ; 0 ; 0) [13].

Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique ; une phase instable et intermédiaire [16].

I.3.3 Structure électronique

Pour comprendre les propriétés électroniques et optiques de SnO_2 , il est nécessaire de connaître sa structure de bandes électroniques. Les configurations électroniques de Sn^{4+} ($Z_{\text{Sn}}=50$) et O^{2-} ($Z_{\text{O}}=8$), sont les suivantes :



À partir du diagramme d'énergie correspondant à SnO_2 (**Fig.I.6**), on constate une bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3,5 et 4 eV à 20°C). L'état « p » de l'oxygène occupe le plus haut niveau de la bande de valence, tandis que le plus bas niveau de la bande de conduction est un état « s » de l'étain. Les derniers niveaux cœurs sont les états Sn : $4d_{5/2}$ et Sn : $4d_{3/2}$. Ils sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV. Ceci est décrit de façon plus précise dans les paragraphes suivants [16].

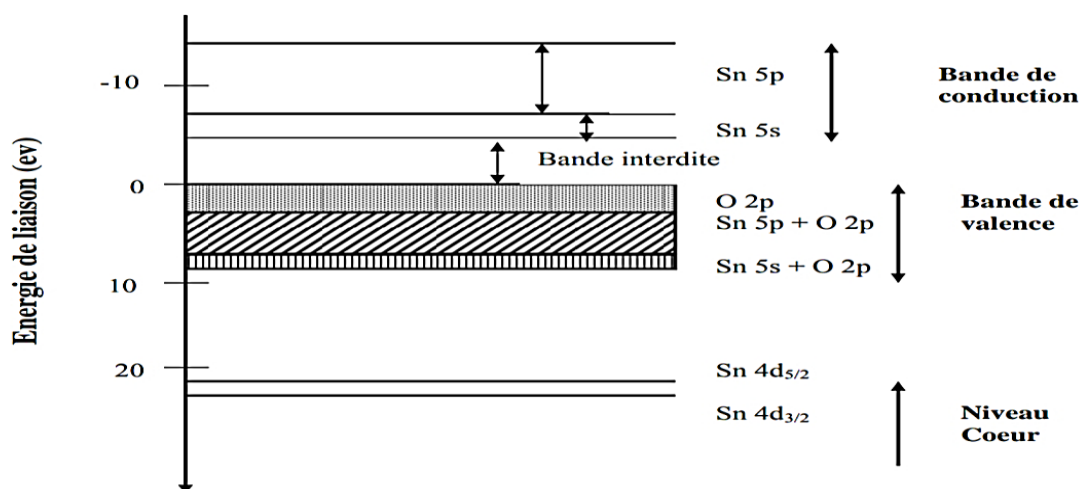


Figure I. 6 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2

Sous sa forme stœchiométrique, le SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec un gap de 3,6 eV [17]. La déficience en oxygène est peut-être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV)

en ions Sn(II), afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [18].

I.3.4 Propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs (TCO) par :

➤ La conductivité électrique

La conductivité électrique σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de leur mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron e (C). La résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) est définie comme étant l'inverse de la conductivité.

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho}$$

➤ La résistance surfacique

La propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique « R_s ». Elle est définie comme le rapport de la résistivité « ρ » par l'épaisseur de la couche « d » suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d}$$

➤ La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique. L'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f}$$

où :

τ : le temps de relaxation entre deux collisions

l : le libre parcours moyen ;

V_f : la vitesse de l'électron ;

m^* : masse effective des électrons : $m^* = 0,35.m_0$ (m_0 : la masse de l'électron au repos) [19].

I.3.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée « $E = h\nu = hc/\lambda$ » est capable de transférer des électrons de la bande de valence « BV » à la bande de conduction « BC ». Ainsi, pour que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ avec un gap de 3.8 eV, est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [13].

D'une manière générale, les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels, qui sont : l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption), la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission) et la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion). L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde (Fig I.7) permet d'identifier ces trois paramètres importants [20]:

➤ L'absorption ou le facteur d'absorption (A)

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A\% = A \cdot 100$$

➤ La transmission ou le facteur de transmission (T)

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à travers un matériau (I_T) par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I_0).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \text{ et } T\% = T \cdot 100$$

➤ La réflexion ou le facteur de réflexion (R)

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de sa surface (I_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \text{ et } R\% = R \cdot 100$$

La conservation du flux donne la relation :

$$I_0 = I_A + I_T + I_R$$

On obtient alors la relation : $1 = A + T + R$

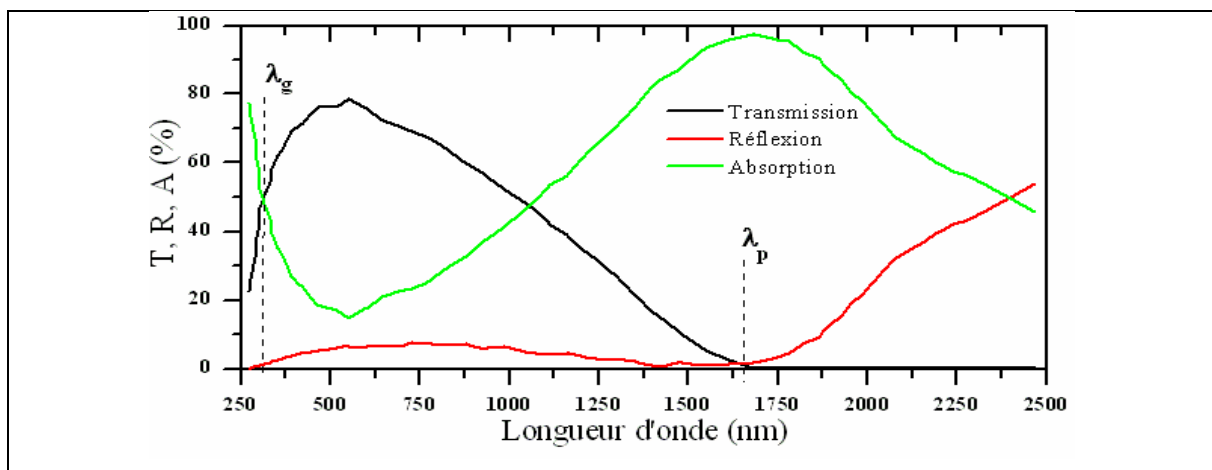


Figure I.8 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ [21] (λ_g : domaine proche UV et λ_p : domaine proche IR).

I.4. Le dopage

Le dopage des semi-conducteurs est un élément-clé pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semi-conducteur pur (intrinsèque) est quasiment isolant à la température ambiante, avec une bande de valence quasiment pleine, et une bande de conduction quasiment vide.

Le dopage est l'action d'incorporer des impuretés en nature et en quantité contrôlées dans le réseau cristallin des semi-conducteurs afin d'augmenter le nombre de porteurs libres par conséquent d'améliorer la conductivité des matériaux semi-conducteurs. Cette incorporation est réalisée par substitution ou par insertion.

Selon la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. On distingue deux types de dopage : le dopage de type « n » et le dopage de type « P ».

I.4.1. Dopage de type n

Le dopage de type « n » est basé sur l'augmentations de la densité en électrons dans le semi-conducteur intrinsèque. Ce type de dopage consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres.

Dans le cas du silicium Si ou du germanium Ge, qui sont tétravalents, on ajoute des atomes d'un élément pentavalent (donneurs) comme le phosphore P, l'arsenic As ou l'antimoine Sb. Ces atomes, insérés dans le réseau cristallin, formeront quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium et le cinquième électron de la couche de valence restant libre. Cet électron qui n'est que très faiblement lié à l'atome va se placer sur un niveau énergétique plus près de la bande de conduction. Il lui suffira d'acquérir une faible énergie supplémentaire ($\Delta E \approx 0,01$ eV) pour accéder à cette bande.

De ce fait, le matériau possède une meilleure conductivité électrique. Ces électrons libres ne créent pas de trous dans le réseau, le nombre total d'électrons est donc supérieur au nombre de trous. Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires. Les atomes dopants sont appelés atomes donneurs. [22]

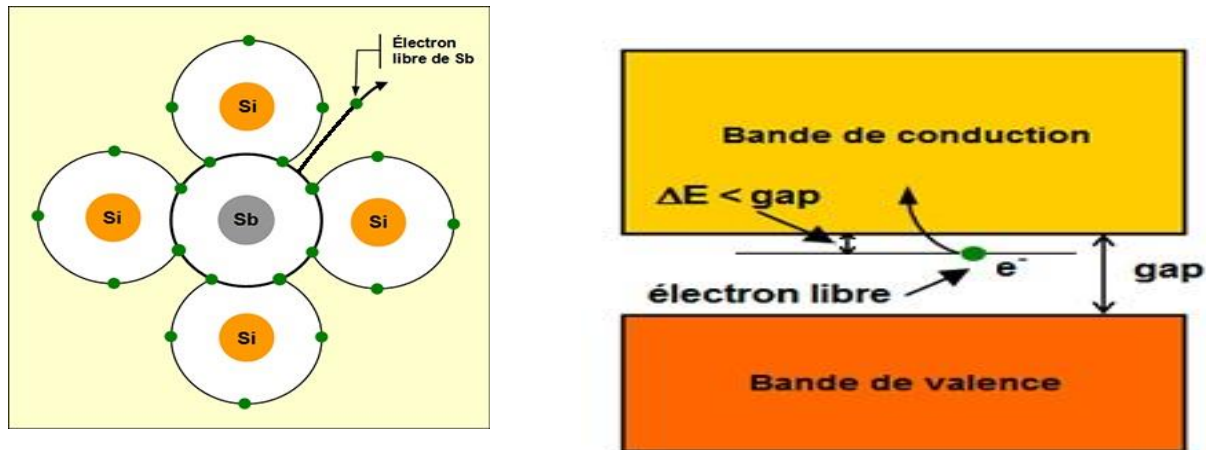


Figure I.9. Principes de la construction dans un semi-conducteur de type n

I.4.2. Dopage de type P

Pour ce dopage il faut augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Ce type de dopage consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Dans le cas du silicium Si ou du germanium Ge, qui possèdent quatre électrons de valence, on ajoute des éléments trivalents « accepteurs » comme le bore B, l'aluminium Al ou l'indium In. Il leur manque un électron pour compléter les quatre liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins. Un trou est créé dans la structure. Ce trou crée un nouveau niveau d'énergie voisin de la bande de valence ($\Delta E \approx 0,05 \text{ eV}$), accessible plus facilement aux électrons. Il peut être rempli par un électron d'un autre atome de silicium, qui, à son tour libère un trou et ainsi de suite (figure ci-dessous). Le matériau devient ainsi conducteur d'électricité.

Comme au final le nombre de trous dépasse le nombre d'électrons, les trous seront les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires. Les atomes dopants sont appelés atomes accepteurs [22].

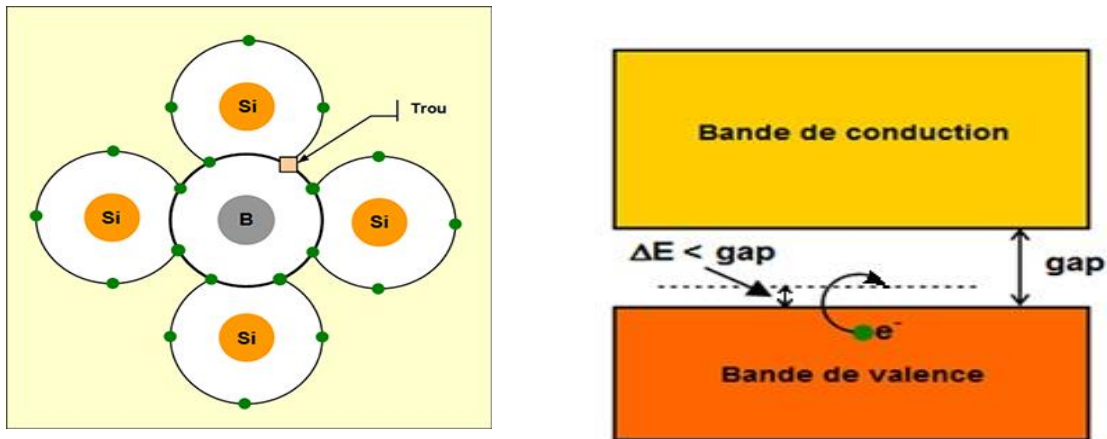


Figure I. 10. Principe de la conduction dans un semi-conducteur de type P

I.5. Les applications de SnO₂

Vu ses propriétés électriques et optiques particulières (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur), le SnO₂ est vastement utilisé dans de nombreuses applications. Citons quelques-unes.

➤ Vitrage à isolation thermique

La forte transmission optique dans le visible des oxydes métalliques ainsi que leurs propriétés de réflexion dans l'infrarouge rendent ces derniers avantageux pour la réalisation des vitres de forte transparence avec une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor sont substituées aux couches métalliques pour la réflexion de la chaleur [23].

➤ Industrie des céramiques

Le dioxyde d'étain est largement utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de sa faible solubilité dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose). Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface [13].

➤ **Électrodes**

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz [24] a montré dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 à 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [22].

➤ **Piles au lithium**

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est, depuis longtemps, utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique comme cathode et l'anode est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou sous forme de multicouches Sn/LiO_2 . L'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur. [22]

➤ **Les capteurs chimiques**

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. L'adsorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche de SnO_2 modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. [22]

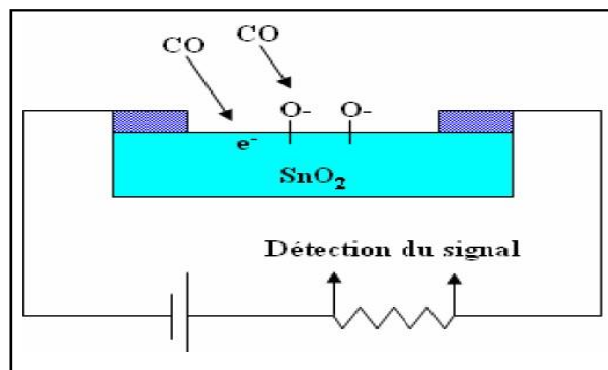


Figure I.11 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂. [25]

Les travaux de Tagushi brevetés en 1962 [26] ont montré que le SnO₂, comme capteur de gaz, présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). En 1968, la société Figaro a commercialisé le premier capteur semi-conducteur destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [27].

D'autre part, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Il a été montré que le dopage par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [28]. Tandis que le dopage avec du palladium améliore la détection de CH₄ à 400-450°C [29, 30] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [26, 31].

➤ Catalyse

Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les catalyseurs les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. [32]

Récemment, des oxydes mixtes ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [33]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à T=150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des gaz NO_x. Teraoka et coll. [34] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même, un

catalyseur à base de palladium supporté sur SnO₂ est actif dans des réactions de De NO_x par CO en présence d'O₂ à T=180°C.[35]

I.6. Méthodes de synthèse des poudres d'oxydes

La maîtrise de la technique de synthèse des poudres d'oxydes et le dépôt des couches minces est très important dans le domaine des matériaux semi-conducteurs. En effet, les propriétés finales du composant élaboré dépendent de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et sa répartition sur le support. Il existe plusieurs méthodes de synthèse, citons ci-dessous quelques-unes.

I.6.1. Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène. Après calcination à des hautes températures la poudre est broyée.

Cette technique présente des inconvénients tels que :

- La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large ;
- Les températures de frittage et de calcination sont élevées.

I.6.2. Synthèse par voie hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est un processus de synthèse en phase liquide. Elle est basée sur des réactions qui se produisent dans une enceinte fermée appelée autoclave, à des températures et des pressions élevées. Ces conditions permettent de dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont insolubles dans des conditions ordinaires. [36] Cette technique possède de nombreux avantages comme le faible coût, la simplicité du processus et l'obtention des produits de haute pureté homogènes (poudres fines) avec une stœchiométrie et granulométrie contrôlées.

I.6.3. Synthèse par coprécipitation

La synthèse par coprécipitation est une méthode de synthèse de la chimie douce classique qui est développée dans l'industrie chimique. Son principe consiste à précipiter deux cations simultanément dans un milieu. Après précipitation sous formes d'oxalate ou hydroxyde le précipité subit des étapes de décantation, rinçage et filtration puis un lavage pour éliminer les impuretés organiques. Le précipité obtenu est séché puis calciné pour obtenir une phase cristalline. Les principaux avantages de cette technique sont son faible coût, la diffusion des réactifs et une bonne homogénéité.

I.6.4. Synthèse par voie sol gel

a. Description

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel). Le gel est ensuite séché puis recuit en atmosphère oxydante pour obtenir un matériau cristallisé ces étapes sont bien résumées dans la figure **I.12**.

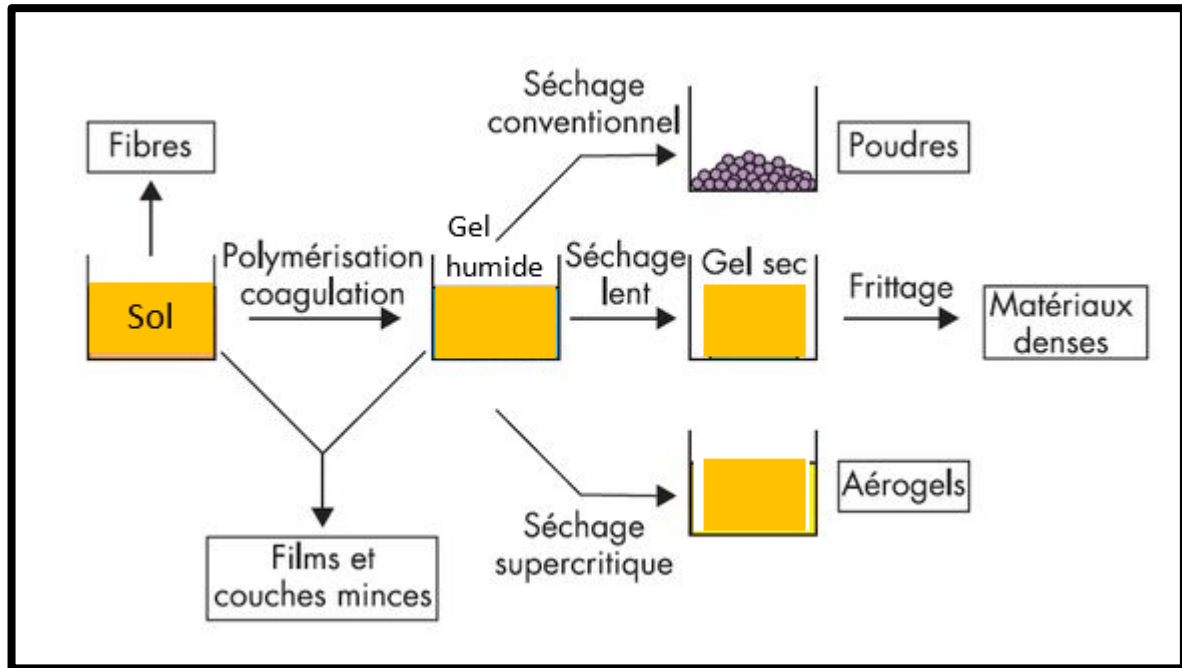
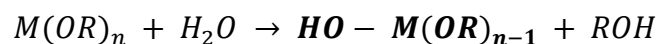


Figure I.12 : les principales étapes du procédé sol gel.

b. Mécanisme réactionnel

Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

- **L'hydrolyse** : Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:

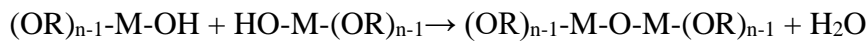


- **La condensation** : Les produits hydrolysés mènent à la gélification du système. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydroxy $M-OH$ ou rarement alcoxy ($M-OR$) en espèces $M-O-M$. La condensation des groupes $M-OH$ entre eux a pour conséquence l'expulsion d'une molécule d'eau $H-OH$, tandis que la condensation de groupes $M-OH$ avec des groupes non-hydrolysés restants $M-OR$ libèrent des groupements alcools $R-OH$. Deux étapes de réactions peuvent parvenir après l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître.

- Réaction de dés-alcoolisation :



- 2) Réaction de déshydratation :



La figure I.13 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique.

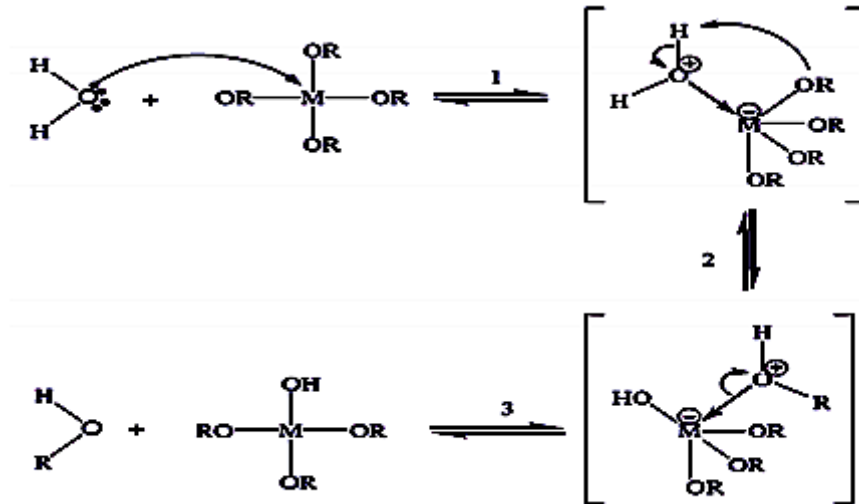


Figure I.13. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques [37]

c. Quelques avantages

Le procédé sol-gel est souvent préféré pour ses divers avantages, à savoir:

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être obtenus à basse température ;
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexant, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée
- Grande pureté et homogénéité du matériau. [2]

d. Quelques inconvénients

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé,
- Manipulation d'une quantité importante de solvants,
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

I.7. Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté une synthèse théorique sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité. Nous avons également donné un aperçu sur capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques en particulier l'oxyde SnO₂ et les différents types de dopants. Dans notre travail nous allons nous focaliser sur les propriétés structurales, spectrales et électriques de Sn_(1-x)A_{4x/n}O₃ élaboré par voie sol-gel et son application en tant que capteur d'humidité.

CHAPITRE II :

SYNTHÈSE DE LA POUDRE $Sn_{(1-x)}A_{(4x/n)}O_2$ ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.

La synthèse a un rôle capital dans la chimie ce qui laisse cette discipline au cœur de la science. Les chimistes n'ont pas seulement découvert et synthétisé un grand nombre de substances qui existent dans la nature, mais ils ont aussi créé de nouveaux composés, de nouveaux catalyseurs et de nouvelles molécules par dopage ou par substitution.

.....

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre le mode opératoire utilisé pour la synthèse des poudres SnO_2 pure et dopée au fer (Fe^{2+}) et en argent (Ag^+), tandis que la seconde partie est consacrée à la conception des capteurs. Nous clôturons le chapitre avec les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés des matériaux synthétisés.

II.1. Protocole de synthèse des poudres de SnO_2 pures et dopées

➤ Précurseurs et réactions

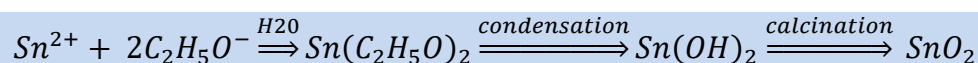
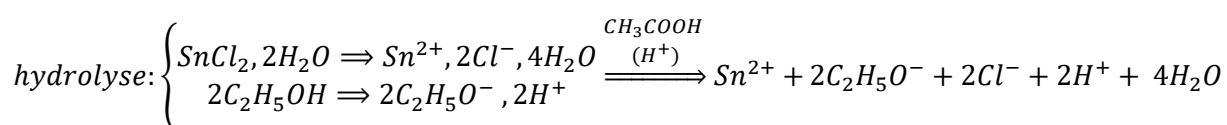
La méthode adoptée dans ce travail est le procédé sol-gel. Il repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation à température modérée pour préparer des oxydes métalliques. Les propriétés des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres ($Sn_{(1-x)}A_{(4x/n)}O_2$) pures et dopées sont regroupées dans le tableau II.1ci-dessous.

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des précurseurs utilisés

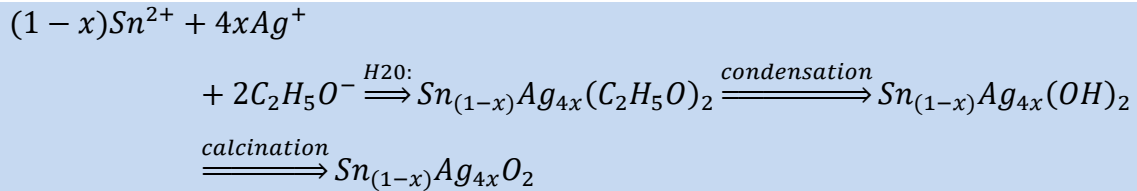
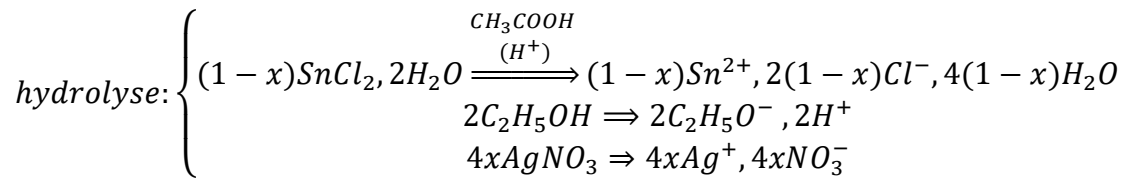
Nom du composé	la formule chimique	Etat physique	Masse molaire(g/mol)	La pureté en %
Chlorure d'Étain	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Solide	225.63	99.5
Éthanol	C_2H_5OH	Liquide	46	99.8
Acide Acétique	CH_3COOH	Liquide	60.05	99.7
Nitrate d'Argent	$AgNO_3$	Solide	169.88	99.9
Dichlorure de fer(II)	$FeCl_2$	Solide	126,751	96
L'eau distillée	H_2O	Liquide	18.015	99

Pour préparer une masse de « m » de $Sn_{(1-x)}A_{(4x/n)}O_2$, les masses des précurseurs utilisés ont été calculées suivant les réactions ci-dessous :

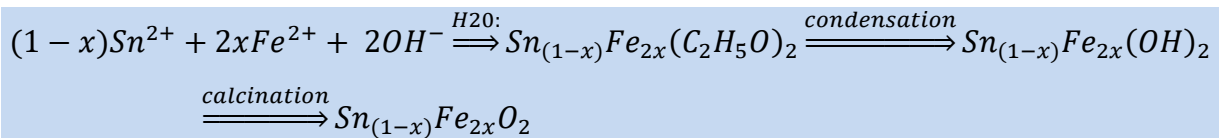
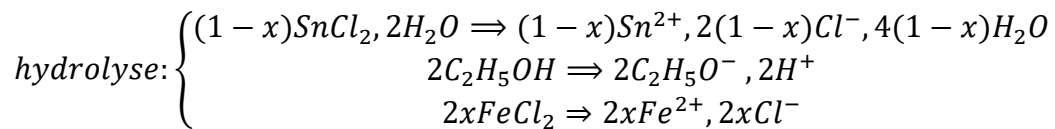
Les nanoparticules de SnO_2 :



Le composite $Sn_{1-x}Ag_{4x}O_2$



Le composite $Sn_{1-x}Fe_{2x}O_2$



➤ **Mode opératoire : synthèse des nanoparticules de SnO_2 .**

Les nanoparticules de SnO_2 étudiées dans ce travail ont été synthétisées par voie sol-gel et le mode opératoire est :

- Dans un bécher, on dissout une masse de 1.5g de dichlorure d'étain hydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) dans 12ml d'éthanol (C_2H_5OH), sous agitation à $70^\circ C$.
- Après 30 minutes, un volume de 3ml d'acide acétique est ajouté à la solution, comme catalyseur pour activer la réaction d'hydrolyse. Le mélange est maintenu sous agitation à $70^\circ C$ pendant 1h de temps.
- Pour activer la réaction de condensation, 1ml d'eau distillé H_2O est rajouté au mélange. Après une heure d'agitation, un gel limpide (blanchâtre) est formé. Ce dernier est séché dans l'étuve à $100^\circ C/24h$.
- La poudre xérogel obtenue est lavée, séchée une deuxième fois dans l'étuve à $100^\circ C$ puis dés-agglomérée manuellement ensuite calcinée à $500^\circ C/2h$. Enfin ; une poudre blanche est obtenue.

➤ **Mode opératoire : synthèse du composite $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ag}_{4x}\text{O}_2$ avec $x=5\%$ at.**

Pour synthétiser les poudres de SnO_2 dopées en Argent 5% le mode opératoire est résumé comme suit :

- a. Une masse de 1.38g de dichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans de 12ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sous agitation à 70°C ; c'est la solution S1.
- b. D'autre part, une masse de 0.12g de nitrate d'argent (AgNO_3) est dispersée dans 1ml d' H_2O à l'abri de la lumière sous agitation pendant 15min ; c'est la solution S2.
- c. La solution S2 est ajoutée goutte à goutte à la solution S1. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 30min à 70°C .
- d. Pour activer le mécanisme d'hydrolyse-condensation, 3ml d'acide acétique sont ajoutés au mélange. Le sol obtenu de couleur marron est maintenu sous agitation à $70^\circ\text{C}/1\text{h}$ jusqu'à la formation du gel.
- e. Le gel formé est le séchage $100^\circ\text{C}/24\text{h}$. Le xérogel obtenue est lavé, séché puis dés-aggloméré manuellement ensuite calciné à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$. Enfin ; une poudre cristallisée grise est obtenue.

➤ **Mode opératoire : synthèse du composite $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_2$ avec $x=5\%$ at.**

Pour synthétiser les poudres de SnO_2 dopées en fer 5% le mode opératoire est le suivant :

- a. Une masse de 1.44g de dichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 0.06g de FeCl_2 sont dissoutes dans 12ml d'éthanol sous agitation à 70°C ; pendant 30minutes.
- b. Pour activer le mécanisme d'hydrolyse-condensation, 2.5ml d'acide acétique sont ajoutés au mélange. Le sol obtenu de couleur orange est maintenu sous agitation à $70^\circ\text{C}/1\text{h}$ jusqu'à la formation du gel.
- c. Le gel formé est le séchage $100^\circ\text{C}/24\text{h}$. Le xérogel obtenue est lavé, séché puis dés-aggloméré manuellement ensuite calciné à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$. Enfin ; une poudre cristallisée rouge brique est obtenue.

II.2. Techniques de caractérisation

Une série de caractérisation est nécessaire pour étudier les propriétés des poudres de SnO_2 pure et dopées. Les caractérisations utilisées sont classées selon les propriétés structurales (morphologie de surface, taille des grains, orientation), électriques (conductivité, la résistivité, la densité et la mobilité des porteurs de charges), optiques (la transmittance, l'absorbance).

Dans ce qui suit, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode traditionnelle de caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites.

Un faisceau incident de rayons X monochromatique irradie l'échantillon puis mesure l'intensité du faisceau diffracté par les plans réticulaires (hkl) du matériau étudié équidistants d'une distance « d ».

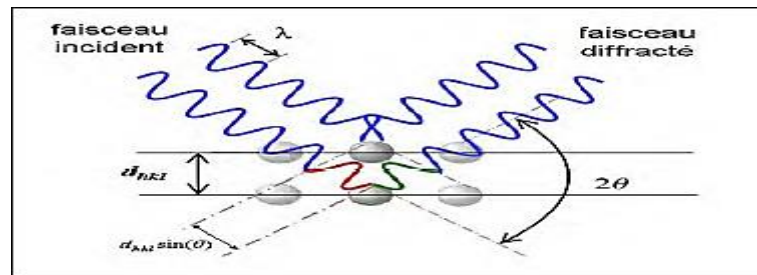


Figure II.1 : Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin

Lors de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin la relation de Bragg est vérifiée.[38]

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

Où :

θ : Angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon.

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

n : Ordre de réflexion (entier).

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'estimer la taille moyenne des cristallites « \mathcal{E} » par le calcul

de la largeur à mi-hauteur « H » des pics de diffraction en appliquant la formule de Debye-Scherrer

$$\varepsilon = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

ε : Taille moyenne des cristallites (Å).

k : Constante de Scherrer.

II.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

➤ Définition

La méthode BET permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon en se basant sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé (en relation avec sa pression à la température d'ébullition du gaz liquide et sous une pression atmosphérique normale) pour former une couche mono moléculaire sur un échantillon de poudre. [39].

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut être décrite par l'équation de BET.

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \times C}$$

P : pression de vapeur partielle du gaz adsorbé en équilibre avec la surface en Pascals (Pa).

P_0 : pression saturée de gaz adsorbé, en pascals (Pa).

V_a : volume de gaz adsorbé à la température et à la pression normale en millilitres.

V_m : volume de gaz adsorbé à la température et à la pression normale pour produire une monocouche apparente à la surface de l'échantillon, en millilitres.

C : constante sans dimension qui est liée à l'enthalpie d'adsorption du gaz adsorbé sur l'échantillon de poudre.

II.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge de transformation Fourier (FTIR) est une technique de caractérisation qui utilise un modèle mathématique pour traduire les données brutes (interférogramme) dans le spectre réel. Cette méthode d'analyse dite structurale révèle la nature des liaisons entre atomes dans la molécule. L'appareil utilisé dans cette analyse est bien illustré dans la figure (II.2).



Figure II.2 : Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S.

➤ Principe

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ($15600 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400 \text{ cm}^{-1} - 40 \text{ cm}^{-1}$). Chacune de ses trois régions nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . [18]

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse quantitative non destructive qui est fondée sur l'interaction entre la lumière émise et la matière. Elle permet de fournir des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, comme la transmission de la lumière, le seuil d'absorption optique et l'estimation du gap optique. De plus, en exploitant le spectre de transmission, il est possible dans certains cas d'estimer l'épaisseur de l'échantillon.[37]

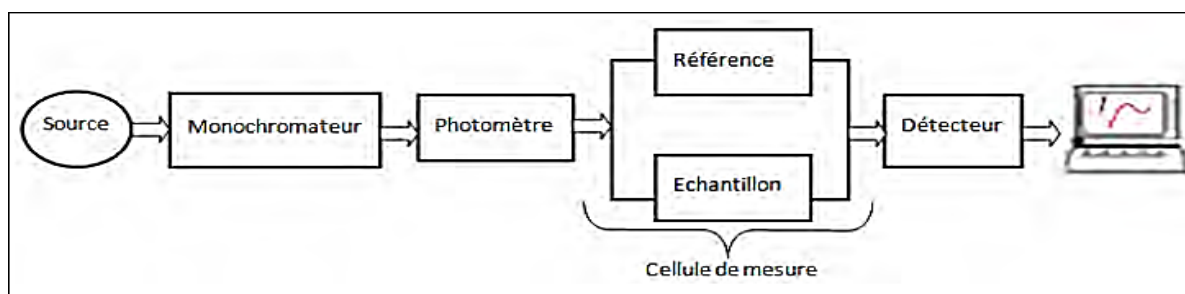


Figure II.3 : Un spectrophotomètre de type PerkinElmer Lambda25

L'appareil utilisé dans l'analyse de nos échantillons est de type Perkin Elmer Lambda25 reliée à un ordinateur et les solutions analysées sont préparées de sorte qu'une masse de 10^{-3} g est dispersée dans un volume d'éthanol sous ultrasons pendant 15min.

➤ Principe

Son principe repose sur l'envoi de d'un faisceau de rayons lumineux sur l'échantillon, dans le domaine de UV-Visible compris entre 180-900 nm (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800$ nm) et mesurer l'intensité du rayon transmis. Ensuite, un monochromateur permet de sélectionner chaque longueur d'onde dans la gamme choisie et la focaliser sur un miroir qui à son tour la transmet sur un diviseur de faisceau. Après la division du faisceau, l'un des deux traverse la cellule référence et l'autre la cellule de l'échantillon. Ceci permet de soustraire l'influence du substrat et d'évaluer le pourcentage de la lumière transmise par la couche étudiée. [37]



FigureII.4 : Schéma de principe de la spectrométrie UV-Visible

À partir du spectre de transmission on peut calculer le coefficient d'absorption ou l'absorbance à l'aide de la relation de Beer- Lambert :

$$A = -\log T = -\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\text{Log} T = \varepsilon \ell C$$

T : La transmittance de la solution.

A: L'absorbance.

I_0 et I: Intensité lumineuse respectivement incidente et transmise

ε : est le coefficient d'extinction molaire (en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

ℓ : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C: est la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot l^{-1}$).

➤ **Détermination de l'énergie de gap E_g**

L'énergie de gap d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale conduisant au phénomène d'absorption des photons. Pour déterminer sa valeur graphiquement utilisant l'équation de Tauc. [40]

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

Tableau II. 2: Relations permettant d'extraire E_g .

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots$	<p>h : Constante de PLANK (6.626×10^{-34}) ;</p> <p>ν : Fréquence de radiation ;</p> <p>A : Absorbance ;</p> <p>$n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct ;</p> <p>$h\nu$: Energie du photon (ev) ;</p>
$\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'} \dots\dots$	α : Coefficient d'adsorption ;
$R' = \frac{R}{100} \dots\dots$	R : Réflexion.
$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2} \dots\dots$	T : Transmittance; A: Absorbance.

On traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ dans l'approximation d'un gap direct. Extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue sur l'axe des abscisses donne la valeur de E_g .

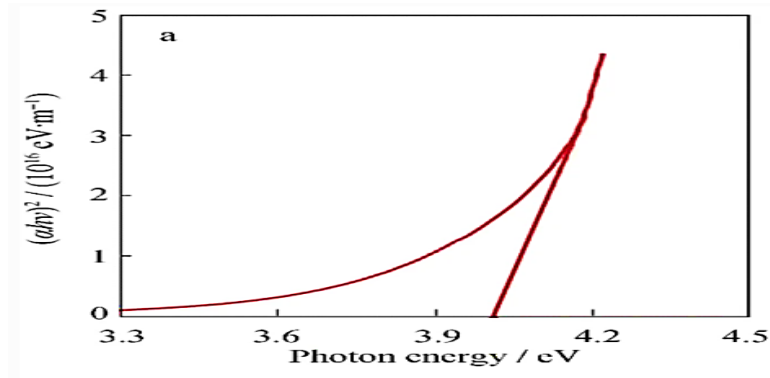


Figure II.5 : détermination de l'énergie de Gap E_g graphiquement.

II.2.5. La spectroscopie d'impédance

➤ Définition de la spectroscopie d'impédance

La Spectroscopie d'Impédance est une technique d'analyse puissante. Elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, microélectronique, industrie pharmaceutique, etc.... Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat



Figure II.6 : Photographie Impédance mètre HP 4284A)

d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.[41]

Les mesures d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer l'impédance électrique Z et la capacité C en fonction des fréquences d'entrée. Dans cette étude la gamme des fréquences est de 100Hz à 1MHz effectués à l'aide d'un impédance-mètre de type HP 4284A (20Hz-1MHz). L'impédance peut être décrite comme une quantité composée d'une partie réelle (Z') et une partie imaginaire (Z''). Telle que :

$$Z = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Cette technique nous permet de tracer dans le plan, les variations de « $-Z''(\omega)$ et $Z'(\omega)$ » pour différentes valeurs de « ω ». Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist.

Avec :

$\omega = 2\pi f$	ω : La pulsation
$Z' = R_s$	Z' : La partie réelle (Ω)
$Z'' = R_s / \tan\delta$	Z'' : la partie imaginaire (Ω)
$\tan\delta$: Les pertes diélectriques	R_s : Résistance en série (Ω).

A partir des résultats de mesures d'impédance, il est possible de remonter aux propriétés diélectriques et électriques des matériaux. En effet, l'impédance Z d'un solide se réduit à une résistance ohmique pure « R » dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure « C » pour un isolant parfait et à un circuit « RC » en parallèle pour un semi-conducteur (**Fig. II.7**). Dans le cas d'un semi-conducteur, le circuit équivalent comprend une résistance « R » et une capacité « C » en parallèle.

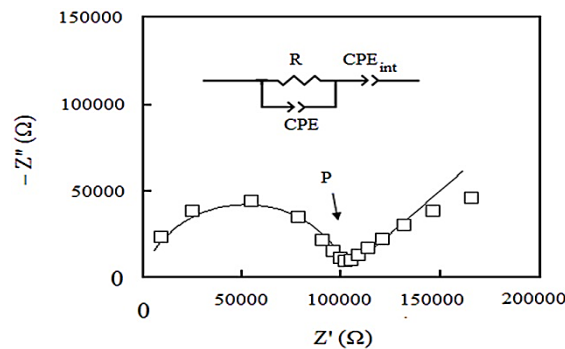


Figure II.7 : Diagrammes de Nyquist pour un semi-conducteur

II.3. Conception du capteur

II.3.1. Préparations des solutions salines

La mesure d'humidité relative est effectuée à l'aide des solutions salines considérées comme source d'humidité. Les sels saturés sont principalement K_2SO_4 , MgCl_2 , NH_4NO_3 , MgNO_3 , NaCl , KNO_3 , KCl , CH_3COOK et gel de Silice. Ces solutions sont maintenues dans des bouteilles hermétiques en verres pendant 12h pour que l'air présent dans la bouteille atteigne son équilibre. Les divers taux d'humidité des solutions sont figurés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 3: Les solutions salines et les taux RH% correspondants

Solutions salines	Gel de Silice	CH_3COOK	MgCl_2	MgNO_3	NH_4NO_3	NaCl	KCl	KNO_3	K_2SO_4
Taux d'humidité(%)	15	21	35	45	54	65	75	85	95

II.2.1. Préparation des substrats

La réalisation des capteurs d'humidité à base de SnO_2 est effectuée par le dépôt d'une couche d'oxyde sur des structures sous forme spirale. Les substrats ont des formes carrées de dimensions $(20 \times 20 \times 1) \text{ mm}^3$. Le nettoyage des substrats est très important pour éliminer les impuretés présentes à la surface et susceptibles d'interférer les mesures de la capacité ou de l'impédance. Citons ci-dessous les de préparation du substrat :

- Rinçage à l'eau distillée.
- Trempage pendant 15 minutes dans l'acétone dans un bécher à température ambiante pour le dégraissage suivi d'un lavage à l'eau.
- Trempage dans l'eau distillée sous ultrason pendant 3 minutes.
- Rinçages à l'eau distillée, ensuite séchage à l'air.

II.2.2. Dépôt du la couche sensible

Le capteur d'humidité à base du film d'oxyde métallique de dioxyde d'étain pur ou dopé est obtenu en déposant une couche d'oxyde sur des structures électroniques. Nous avons adopté une méthode simple de coulée de goutte manuelle pour déposer une couche plus au moins fine

de nanoparticules de SnO_2 sur la structure. Une solution homogène a été obtenue en dispersant 0,005g d'oxyde cristallisé dans deux gouttes de la matrice PVA mélangées avec 0.5ml d' H_2O . Cette solution composite a ensuite été coulée sur une structure électronique propre puis séchée à 150°C pendant 1 heure afin d'éliminer l'excès de PVA et former un film d'oxyde uniforme. Le polymère PVA (alcool polyvinylique) a été utilisé comme matrice pour augmenter l'adhésion des nanoparticules oxydes sur la structure spirale. Les figures (II.8) montrent respectivement les photographies du capteur à blanc et du capteur recouvert de film de particules de SnO_2 pure.



Figure II.8: Structures électroniques sous forme spirale

Les électrodes de cuivre de la structure électronique, ont été reliées à deux fils de cuivre à l'aide d'une soudure avec l'étain. Le capteur ainsi obtenu est placé dans une cellule de mesures contenant une solution saline de taux d'humidité RH%. La cellule est connectée à un impédance-mètre qui nous permettra de suivre les variations de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité mesuré par le thermo-hygromètre à différentes fréquences.

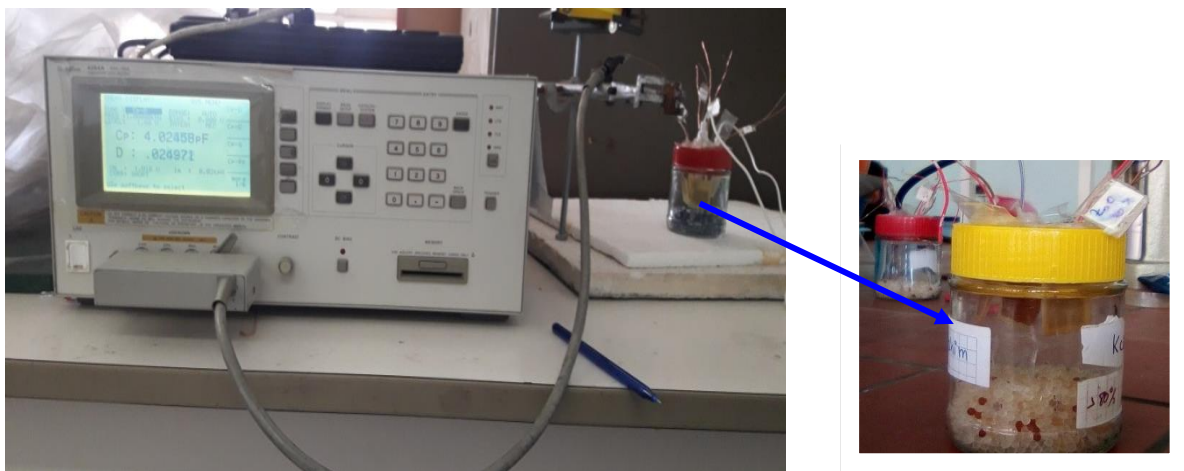


Figure.II.9 : Montage utilisé pour prélever les valeurs de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité

III. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit les protocoles expérimentaux de synthèse des composites $\text{Sn}_{(1-x)}\text{A}_{(\frac{4x}{n})}\text{O}_2$, les principales techniques de caractérisation utilisées dans notre étude et les différentes étapes de conception des capteurs d'humidité à base de poudre de SnO_2 .

Chapitre III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré pour l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des poudres de SnO_2 pures et dopées par la diffraction des rayons X, la mesure de la surface spécifique BET ; la spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-Visible et spectroscopie d'impédance dans la gamme de 100Hz à 1MHz.

III.1 Caractérisation Structurales par diffraction des rayons X (DRX)

Pour étudier la taille des cristallites, la structure cristallographique et les paramètres du réseau, les différents échantillons ont été passés au diffractomètre **Panalytical Empyrean DRX** avec une longueur de la radiation $\lambda_{\text{Cu}\alpha}$ du cuivre = 1,5418Å. Le logiciel utilisé pour le dépouillement des diagrammes de diffraction est le *X'PertHighScore*. La figure III.1 illustre les profils de rayons X des nanoparticules de SnO_2 pur et dopées SnO_2 -5%Fe et SnO_2 -5%Ag.

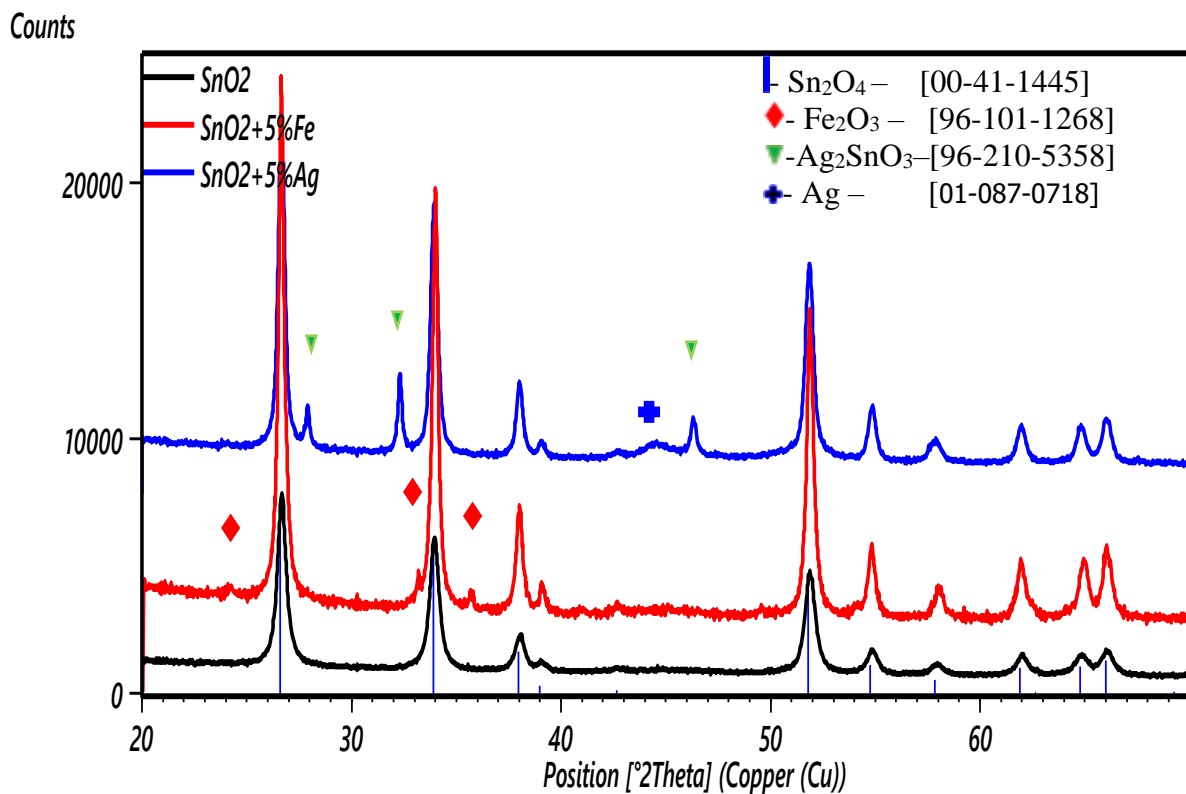


Figure III.1: Diagrammes de diffraction de rayons X des poudres SnO_2 , SnO_2 -5%Fe-, SnO_2 -5%Ag

Le diagramme de diffraction X de la poudre SnO_2 , permet d'indexer toutes les raies sur la base de paramètres d'une maille tétragonale, isotype de celle de la Cassitérite [fiche JCPDS n° 00-41-1445], de groupe d'espace P 42/nm, dont le pic principal $\langle 110 \rangle$ apparait à $2\theta = 26,638^\circ$ avec

une distance réticulaire $d_{hkl}=3,344\text{\AA}$. Aucune phase secondaire n'est obtenue, il semble qu'une température de calcination de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ est suffisante pour l'obtention la Cassitérite pure.

Le profil de diffraction X de la poudre SnO_2 dopée en fer obtenus montre des pics de diffraction très intenses correspondent parfaitement à la structure tétragonale de type rutile du SnO_2 [fiche JCPDS n° 00-41-1445] accompagnés de 3 pics de très faibles intensités à « $2\theta = 24.175, 33.194$ et 35.61 », caractéristiques de l'hématite [fiche JCPDS n° 96-101-1268]. Le pic principal $\langle 110 \rangle$ apparaît à $2\theta = 26,628^{\circ}$ avec une distance réticulaire $d_{hkl}=3,345\text{\AA}$.

Le diffractogramme de la poudre SnO_2 dopée en argent de Ag présente en plus des pic de diffraction intenses caractéristiques de la Cassitérite [fiche JCPDS n° 00-41-1445], il présente 3 pics à « $2\theta = 27.872, 32.282$ et 46.315 » caractéristiques de Ag_2SnO_3 [JCPDS n° 96-210-5358] et un pic à « $2\theta = 44.442$ » qui peut être indexé sur la base de paramètres de d'une maille cubique centrée des nanoparticules d'Ag [JCPDS n° 01-087-0718]. Le dopage avec Ag entraîne un faible décalage des rais vers les faibles angles. Le pic $\langle 110 \rangle$ est enregistré à « $2\theta = 26,632$ avec $d_{110}=3,345\text{\AA}$ ». Dans ce cas, les ions Ag^+ dans le SnO_2 agissent comme un ion dopant monovalent qui peut occuper à la fois les sites de substitution/interstitiels du réseau. [42] Ainsi, l'élargissement et le déplacement des plans de diffraction ont été attribués à la substitution des ions Ag^+ de rayon ionique plus grand (1.16\AA) à la place des ions Sn^{4+} de rayon ionique plus petit ($0,69\text{\AA}$).

Il est à noter que l'intensité des pics est plus grande dans les diffractogrammes des poudres dopées avec le Fe^{2+} ou Ag^+ comparés au pics de SnO_2 pur, ceci entraîne une augmentation de la taille moyenne des cristallites.

La taille des particules est estimée avec la méthode de largeur intégrale simplifiée de Williamson-Hallet les paramètres de la maille sont calculés à partir de l'affinement de Rietveld et sont comparés aux paramètres de maille de SnO_2 [fiche JCPDS n° 00-41-1445]. Les résultats sont regroupés dans le tableau **III. 1**.

Tableau III.1 : Les différents paramètres de maille et les tailles des grains.

Paramètres de maille	SnO ₂	SnO ₂ -5%Fe	SnO ₂ -5%Ag	SnO ₂ -[041-1445]
[20] <110>	26,638	26,628	26,630	26,611
d₁₁₀	3,3440	3,3450	3,3470	3,3470
a=b	4,7365	4,7398	4,7396	4,737
C	3,1862	3,1881	3,1879	3,185
a/c	1,4866	1,4867	1,4868	1,487
V	71,48	71,63	71,61	71,47
taille moyenne des cristallites (Å°)	139	243	340	

À partir des données du tableau on remarque que la taille des grains et le volume de maille augmentent pour le même taux du dopage (5% at) mais le rapport a/c est quasiment constant ceci montre que la maille ne subit pas une dilatation selon une direction privilégiée mais plutôt dans les trois directions.

Le volume unitaire des nanoparticules NPs pures passe de 71,48 Å³NPs à 5%Fe-SnO₂ de 71,63 Å³ ceci peut s'expliquer par la substitution de Sn⁴⁺ par des ions Fe²⁺, dopant divalent. Un tel comportement à faible concentration de dopage a également été observé avec SnO₂ dopé au Mg [43] et SnO₂ dopé au Mn[44], ions divalents, et peut être attribué à une amélioration de la cristallinité des NPs lorsque des défauts ponctuels tels que Sn_{int} peuvent être évités par l'introduction de fer. La différence de charge induite par la substitution de Sn⁴⁺ par des ions Fe²⁺ est plutôt compensée par la production de nouvelles lacunes d'oxygène car elle est largement adoptée. [45] Cette différence de charge peut également être corrigée par l'apparition de liaisons pendantes à la surface des grains. La présence de liaisons pendantes sera exprimée par la réduction de la bande interdite effective, comme cela sera discuté dans ce qui suit.

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'adsorption des poudres de SnO₂ pure et dopées par 5% d'Ag et 5%Fe sont représentés dans la figure III.2. Les différentes mesures sont effectuées dans une gamme de longueur d'onde allant du 190 nm à 800 nm.

À partir de la figure on remarque que l'absorption est faible dans le domaine du visible (400-800nm). Par contre dans la région des ondes ultraviolet ; on observe une adsorption intense de 70% pour SnO₂ pure. Cette absorption diminue sous l'effet du dopage. En effet, l'absorption est de 45% pour des poudres SnO₂-5%Fe et de 35% pour les poudres SnO₂-5%Ag. Cette diminution de l'absorbance peut être due à l'amélioration de la diffusion des photons par les défauts créés par le dopage. [46]

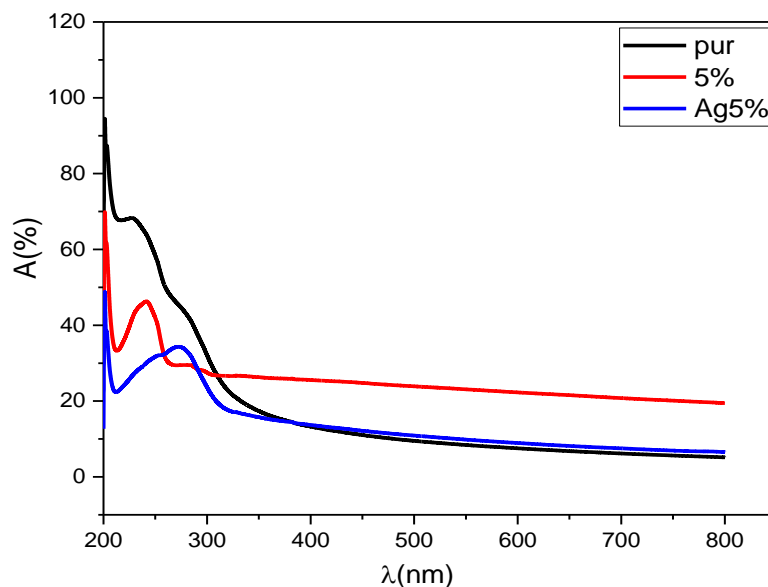


Figure III.2: Spectres d'absorption UV- visible de SnO₂ pure et SnO₂ dopés (5%Ag 5%Fe)

III.2.2. Détermination du Gap

L'extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (E), (Fig. III.3) nous a permis de déterminer l'énergie du gap de gap des poudres de SnO₂ dopées ou non dopées. Pour SnO₂ pur, Elle est de l'ordre 3.67 eV ce qui est en accord avec la littérature. [47]

L'ajout du Fe et d'Ag entraîne une réduction de la bande interdite à 2.74 eV et 3.44 eV respectivement. Cette diminution peut être due à l'effet de dopage qui crée des défauts dans la

structure de SnO₂. [48] Des états peu profonds sont créés par les éléments incorporés dans le réseau et ces états ont des énergies d'ionisation suffisantes pour former un niveau donneur dans le Gap. [49]

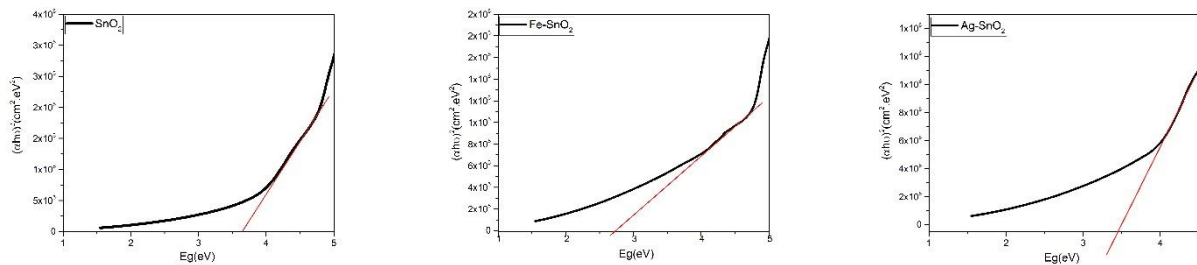


Figure III.3 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$

III.3. Caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge FTIR

Dans les matériaux à l'échelle nanométrique, la surface est très sensible et se modifie facilement. Afin de comprendre les effets de la modification de la surface et de l'élimination des impuretés de la synthèse, il était indispensable d'effectuer des études FTIR. Les espèces chimiques présentes dans les nanoparticules de SnO₂, ont été étudiées par spectres infrarouges. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés à température ambiante et sous pression atmosphérique dans la plage de 400 à 4000 cm⁻¹ en utilisant le spectroscope FTIR (IRAffinity-1S). La figure III.4 montre les spectres FTIR des poudres calcinées à 500C° de SnO₂ pure et dopées avec le Fer et l'Argent.

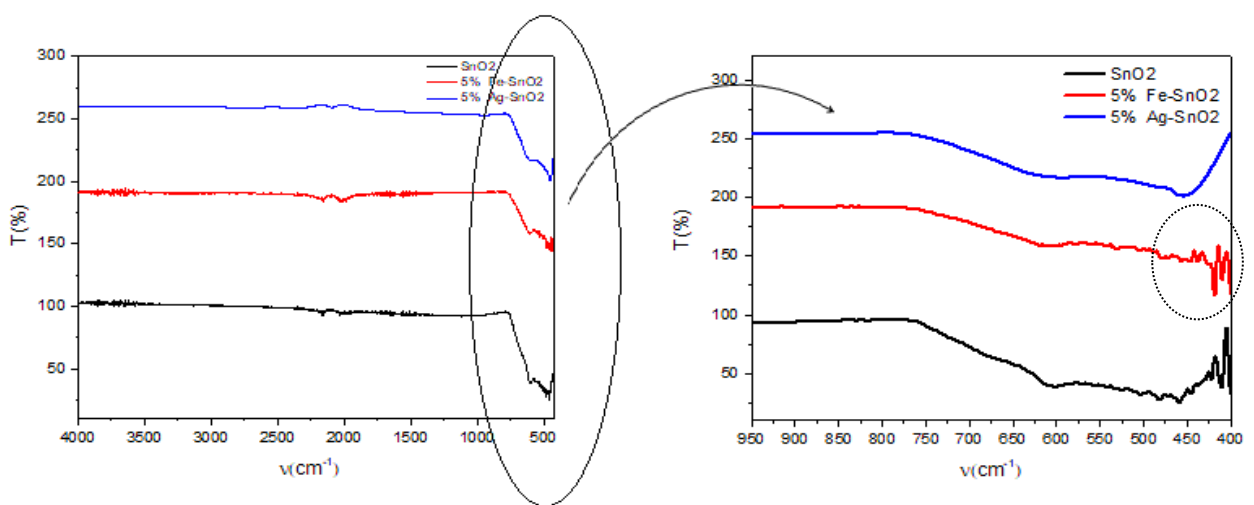


Figure (III) : Spectres FTIR de SnO₂ pur avec Fe-SnO₂ et Ag- SnO₂

Le spectre d'adsorption des poudres calcinées présente deux pics à 2027cm^{-1} et 2181cm^{-1} appartiennent aux vibrations d'étirement des liaisons C-H qui pourraient être dues à l'adsorption et à l'interaction du dioxyde de carbone atmosphérique avec l'humidité de l'air. [50]

Les bandes d'absorption observées dans la plage de $420 - 750\text{cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations antisymétriques Sn-O. Dans cette région, le pic à 676cm^{-1} est affecté aux vibrations du Sn-O-Sn.[51] Les bandes présentées dans l'intervalle de nombre d'onde $430-620\text{cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations d'étirement du Sn-O.[51]

Le dopage au Fe déplace les positions des bandes d'absorption (voir l'encart de la figure. Les changements dans la forme, et les positions des pics FTIR sont attribuées à la variation des défauts locaux, de la taille et de la forme des grains nanoparticules comme le rapporte K. Srinivas et al. [52]

Dans tous les échantillons, on observe les vibrations associées aux liaisons C-H comme on l'a cité au paravent. Cela implique que la surface est très active et a adsorbé ces molécules.

Aucun changement remarquable n'a été observé après le dopage avec l'Ag dans les spectres FTIR, il est probablement dû au faible taux de dopage au bien que les atomes d'Ag s'insèrent en volume non pas à la surface de la matrice SnO_2 .

III.3. Propriétés électriques et diélectriques

III.3.1. La variation de la capacité C_p en fonction des fréquences et des différents taux d'humidité (RH%) :

Pour mettre en évidence l'effet de la fréquence sur le comportement électrique de nos capteurs nous avons tracés la variation de l'impédance et de la capacité en fonction des fréquences appliquées (100 Hz à 1 M Hz) dans la gamme d'humidité de 17 à 95%. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures a et b.

On remarque que la capacité diminue avec l'augmentation de la fréquence et se converge vers une valeur stable dans le domaine des hautes fréquences quel que soit le taux d'humidité de milieu (Fig.III.a). Ceci indique que la capacité est indépendante de l'humidité pour des fréquences supérieures à 10 KHz. À partir de la figure III.5.b, on constate que la variation de la capacité dans la plage de l'humidité considérée est d'autant plus importante à faibles fréquences qu'à hautes fréquences. Ce phénomène est souvent observé pour les capteurs à base d'oxyde métallique [53]. Il peut être interprété par le fait que la polarisation induite de la vapeur d'eau adsorbée à la surface des

capteurs SnO₂, est difficile à maintenir stable en fonction du changement rapide du champ électrique à hautes fréquences, et donc la capacité devient indépendante de l'humidité, elle dépend seulement des propriétés électrique de matériau qui constitue le capteur.

Par le biais de ces résultats, la fréquence de travail pour la suite de cette étude est de 100 Hz.

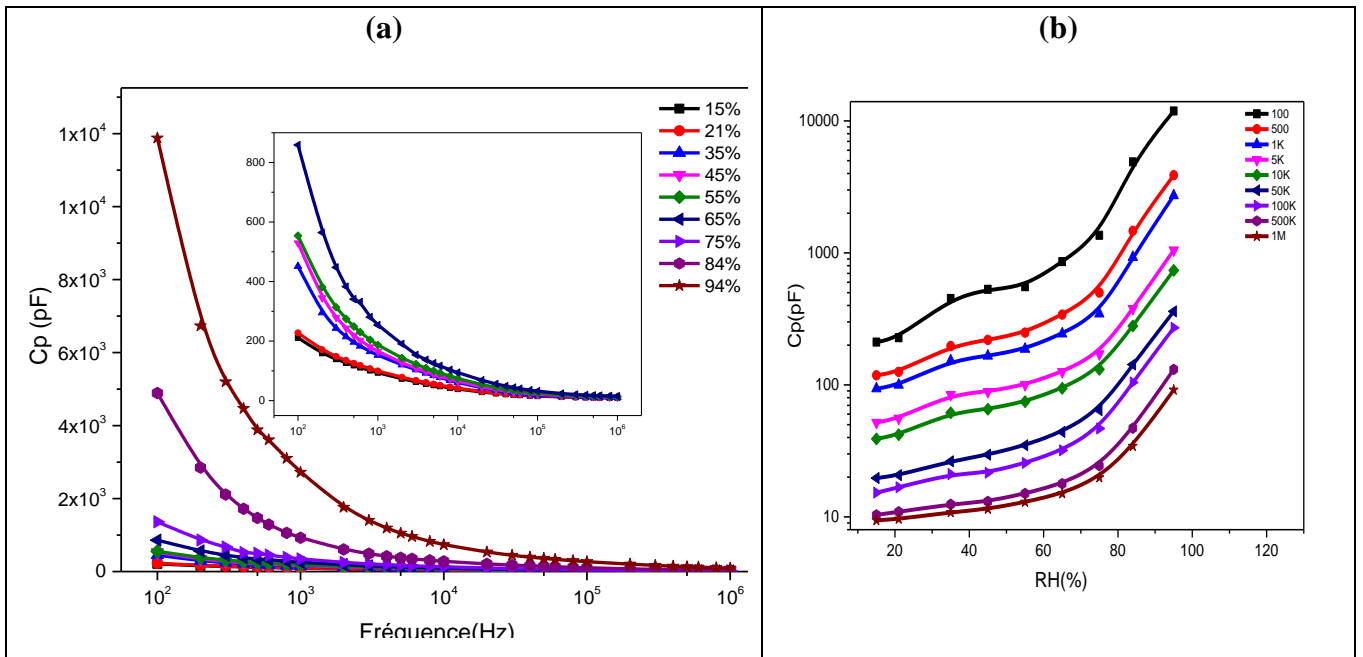


Figure III.5 : La variation de la capacité C_p en fonction des fréquences et des différents taux d'humidité (RH%) pour SnO₂.

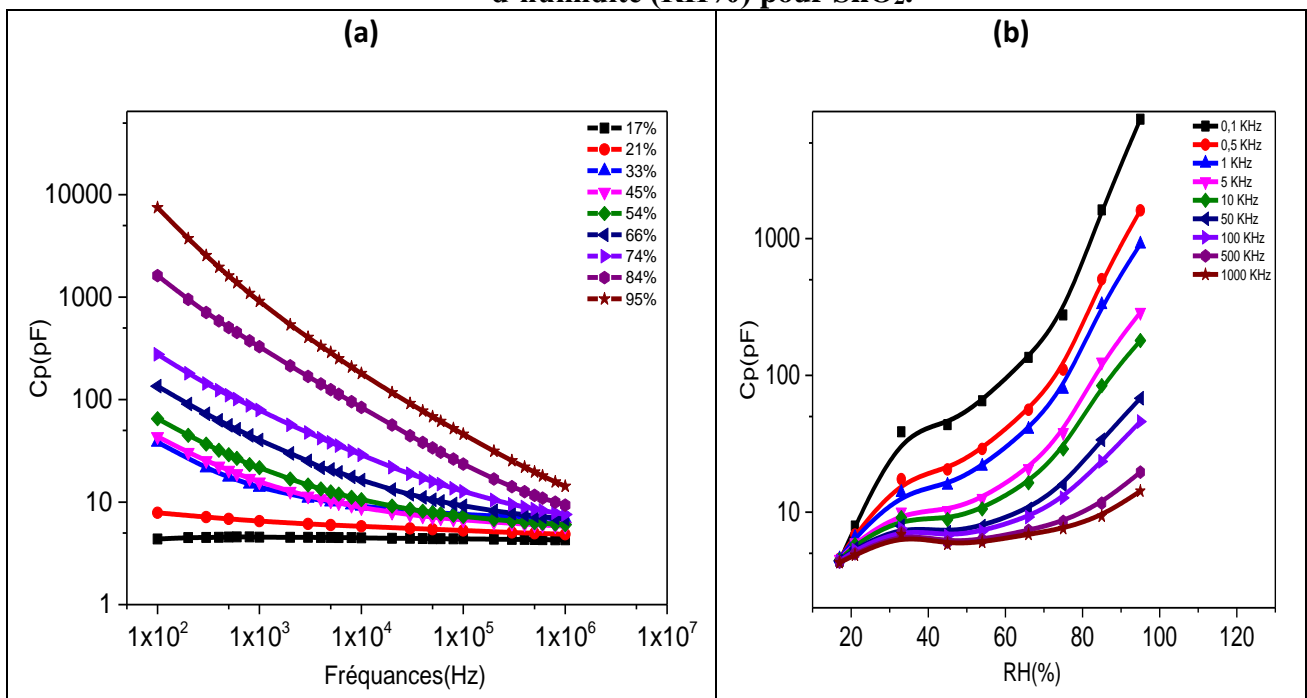


Figure III.6 : La variation de la capacité C_p en fonction des fréquences et des différents taux d'humidité (RH%) pour Fe-SnO₂.

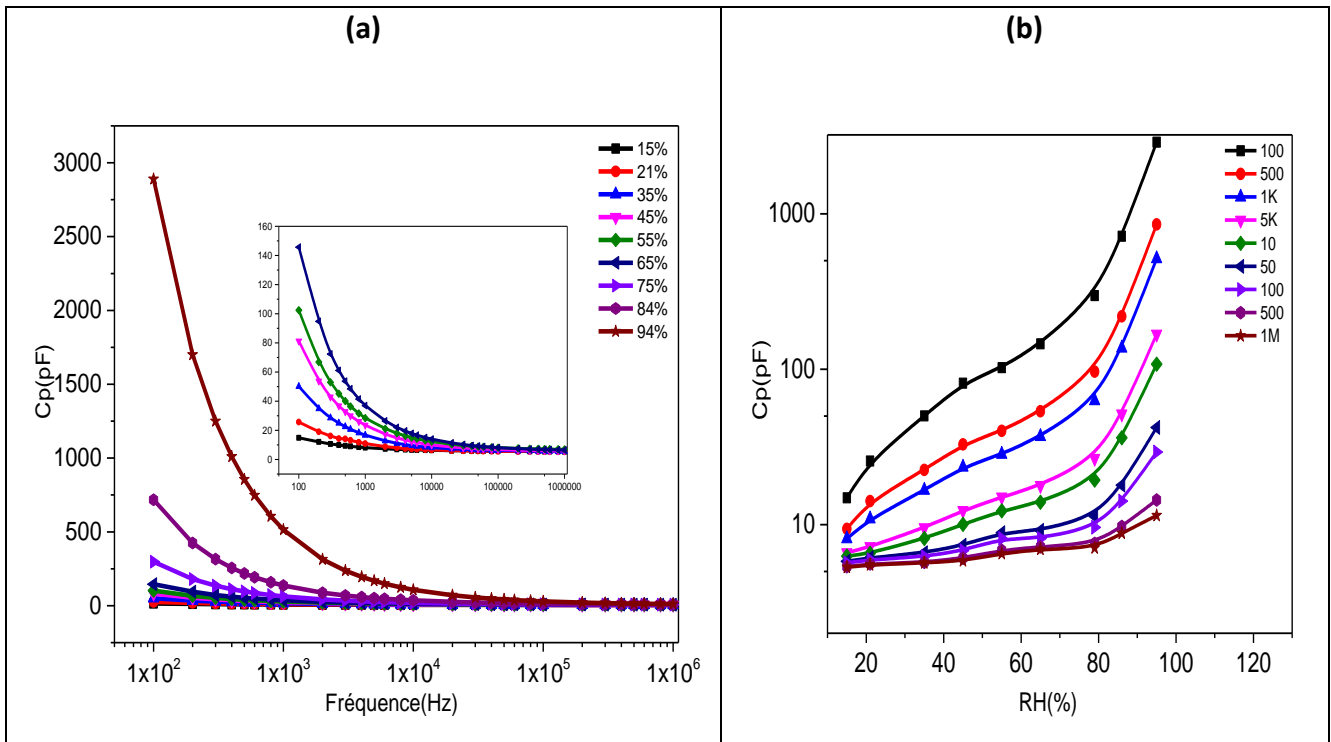


Figure III.7 : La variation de la capacité Cp en fonction des fréquences et des différents taux d’humidité (RH%) pour Ag-SnO₂.

III.3.2 La sensibilité des capteurs

La sensibilité de couches sensibles est calculée à partir de la variation de leurs capacités selon la relation ci-dessous :

$$S(\%) = \frac{C_{pRH} - C_{pRH15}}{C_{pRH15}}$$

Avec :

S(%) : la sensibilité du capteur elle est donnée en pourcentage

C_{pRH} : la capacité du capteur au taux d’humidité X en en pF

C_{p15} : la capacité du capteur à 15% d’humidité en pF

On observe que la sensibilité des capteurs augmente avec l’augmentation de l’humidité relative, ce qui est forcément dû à l’adsorption des molécules d’eau sur leurs surfaces. On remarque une réponse tardive à partir de 65% de RH° pour le capteur à base de SnO₂ pur. Après le dopage avec du l’Argent et du fer on assiste à une augmentation de la sensibilité accompagnée d’une réponse rapide à des taux d’humidité beaucoup plus bas (RH°=35%). Cela peut être expliqué par

l'augmentation de nombre de sites d'adsorption actifs après le dopage ce qui induit une augmentation de nombre de molécules d'eau et engendre une forte réponse électrique.

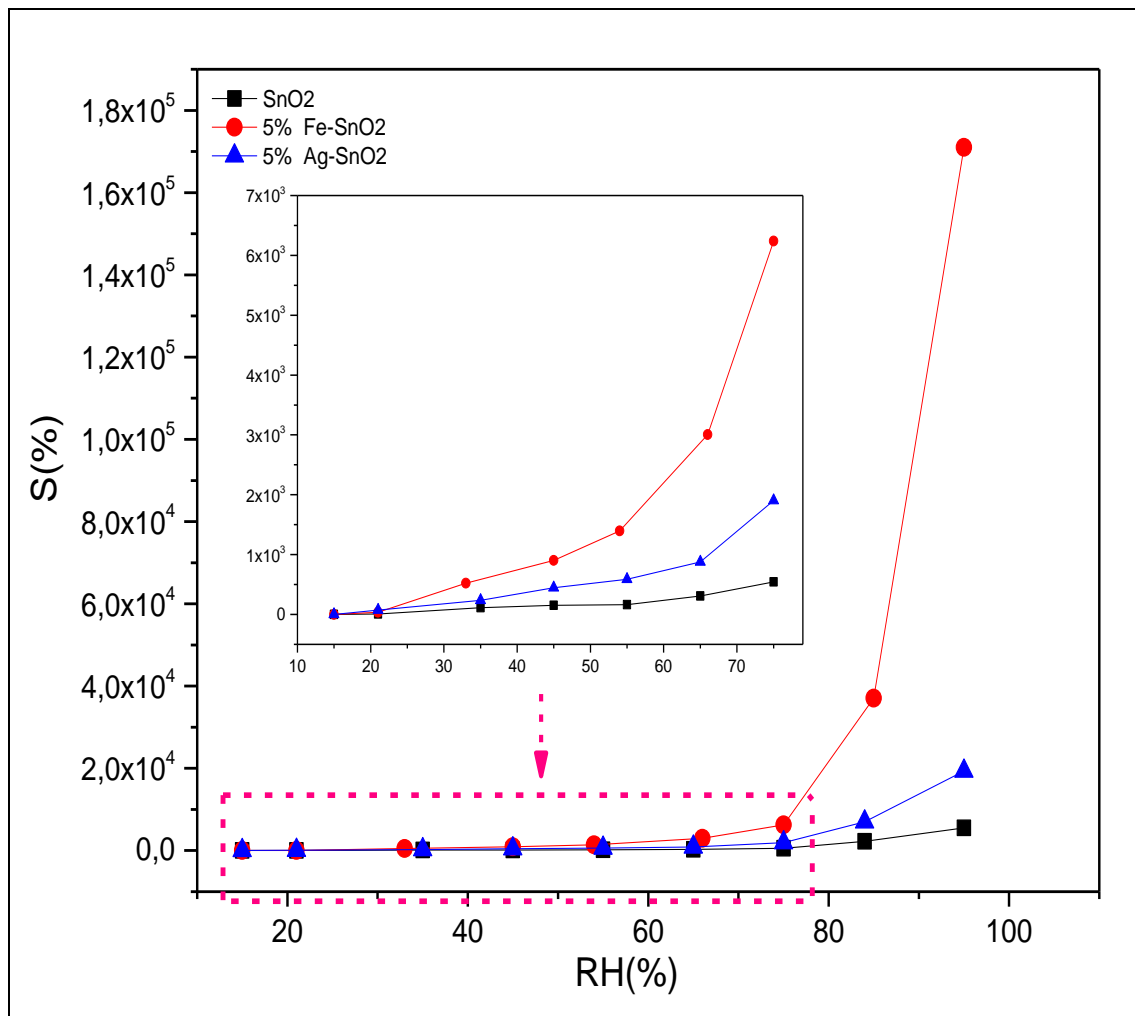


Figure III.8: Courbes de réponse d'humidité pour les capteurs SnO₂, Fe-SnO₂ et Ag-SnO₂ à 100Hz.

L'analyse de surface de BET a révélé une augmentation de la surface spécifique avec l'insertion de l'Ag dans la structure SnO₂ (de 24,197m²/g à 36,346 m²/g), ce qui a conduit probablement à l'augmentation de la réponse dans le cas du capteur SnO₂-Ag. En revanche dans le cas de dopage avec le fer, une diminution de la surface spécifique (de 24,197m²/g à 17,807 m²/g) a été observée et pourtant le capteur présentait la meilleure sensibilité. Cette diminution est probablement dû à la substitution de Sn⁴⁺ par Fe³⁺ dans la matrice SnO₂, suite à l'oxydation des ions Fe²⁺ en Fe³⁺. Cette substitution engendre, en conséquence, la formation des vacances d'oxygène qui sont des sites préférentiels pour l'adsorption des molécules d'eau. [54,55].

III.3. 3- Les hystérésis de sorption des capteurs

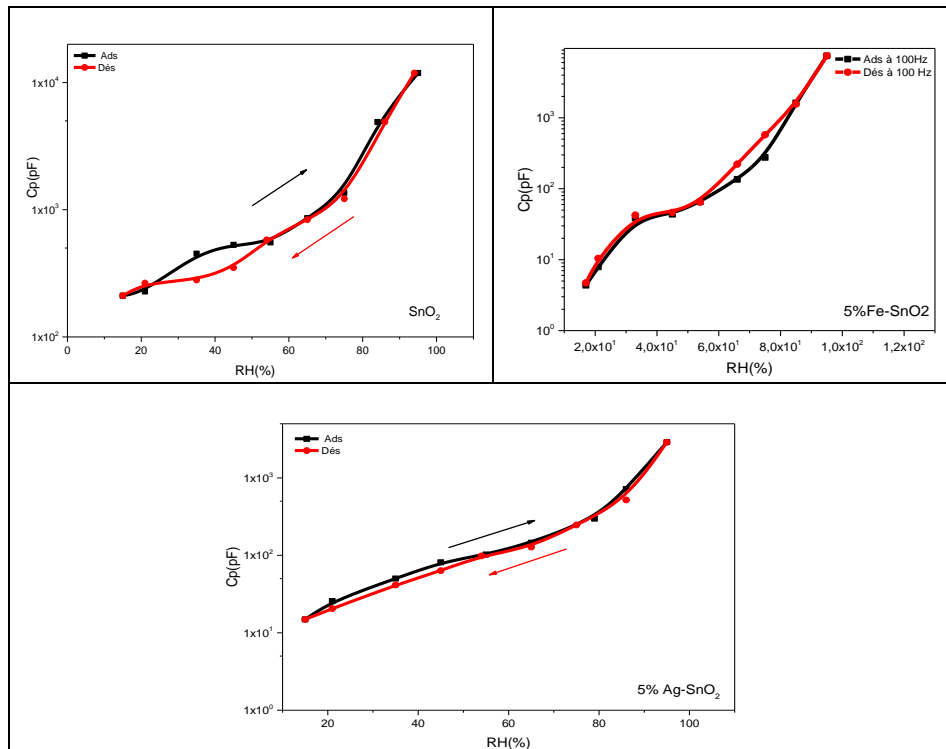


Figure III.9 : Hystérésis des poudres SnO₂, Fe-SnO₂ et Ag-SnO₂ à 100Hz.

L'hystérésis est obtenue en effectuant l'adsorption et la désorption dans la même gamme d'humidité. Les résultats montrent une hystérésis large aux faibles taux d'humidité pour le capteur SnO₂ et devient plus étroite avec le dopage en Ag. Les courbes de désorption sont au-dessous des courbes d'adsorption, donc la capacité est plus élevée dans le processus d'adsorption. Ce qui indique que le processus de désorption est plus rapide par rapport à l'adsorption. Pour le capteur en 5% Fe-SnO₂ l'hystérésis se déplace vers des taux d'humidité plus élevés, et la courbe de désorption est au-dessus de celle d'adsorption. Ce qui indique que le processus de désorption devient lent, ceci peut être expliqué par la présence des nano pores qui permettent la condensation capillaire des molécules d'eau et/ou bien que ces derniers soient adsorbés chimiquement à la surface de capteur.

III.3. 4. Les courbes Nyquists

Les spectres d'impédance complexes (CIS) ont été utilisés pour étudier plus en détail le mécanisme de détection de l'humidité des capteurs à base de SnO₂. Les CIS des capteurs ont été mesurés à différents niveaux d'humidité relative sous les fréquences de travail de 100 Hz à 1 MHz. Les résultats sont illustrés sur les figures III.8. 9. 10 pour les compositions SnO₂ pur ; 5% Fe-SnO₂;

5% Ag- SnO₂ respectivement. « Z' » et « - Z'' » sont respectivement les parties réelles et imaginaires du CIS.

On remarque que les spectres d'impédance complexes de SnO₂ pur semblaient être un demi-cercle à RH° entre 15-35%. Le demi-cercle observé est attribué à l'impédance intrinsèque du film de détection SnO₂, comme le rapporte D.Zhang et al[56]. Dans ces conditions, les molécules d'eau chimisorbées à la surface du film ne sont pas continuées, et la conduction ionique est difficile. La conductivité du capteur à ce stade est principalement due aux porteurs de charge intrinsèques du semi-conducteurs SnO₂ (type n, des é principalement) plutôt qu'aux molécules d'eau adsorbées.

Avec l'augmentation de l'humidité du milieu, entre 35-79 %, il y a eu beaucoup plus de molécules d'eau et plusieurs couches se sont formées progressivement, ce qui se traduit par une diminution des courbes CIS à fur à mesure que l'humidité relative augmente.

Pour des très haut taux d'humidité 86-95, on assiste à l'apparition d'une deuxième boucle dans la région des basses fréquences. Cette boucle représente le comportement de Warburg. Ce phénomène est attribué au processus de diffusion des ions ou des porteurs de charge à l'interface matériau de détection/électrodes. En effet pour des taux d'humidité très élevés, suffisamment de molécules d'eau sont adsorbées à la surface sous forme de plusieurs couches continues. Les molécules d'eau adsorbées physiquement sur les dernières couches présentent un comportement semblable à celui d'un liquide. Il se produit un saut de protons entre les molécules d'eau adjacentes, avec un transport de charge par une réaction en chaîne dite de Grotthuss « H₂O+H₃O⁺↔H₃O⁺+H₂O », et la conduction ionique devient prédominante.

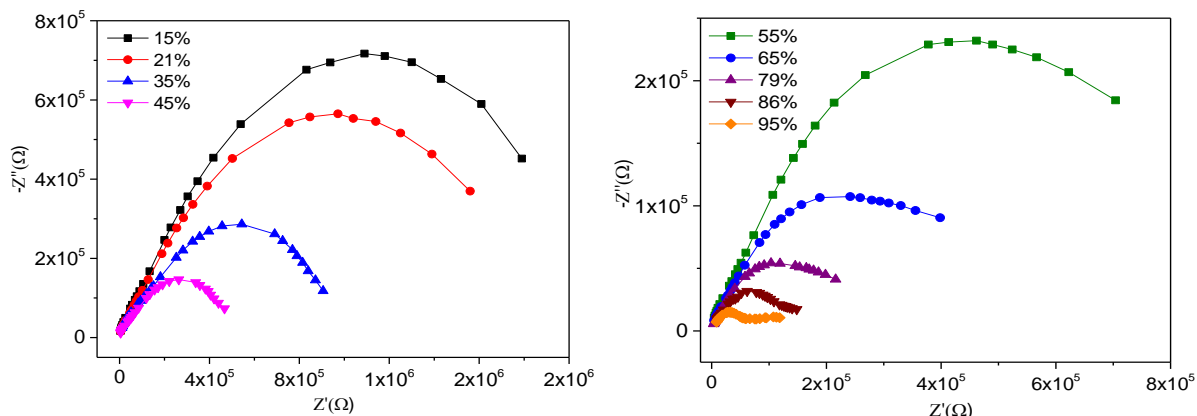


Figure III.10 : Les spectres d'impédance complexes(CIS) de SnO₂

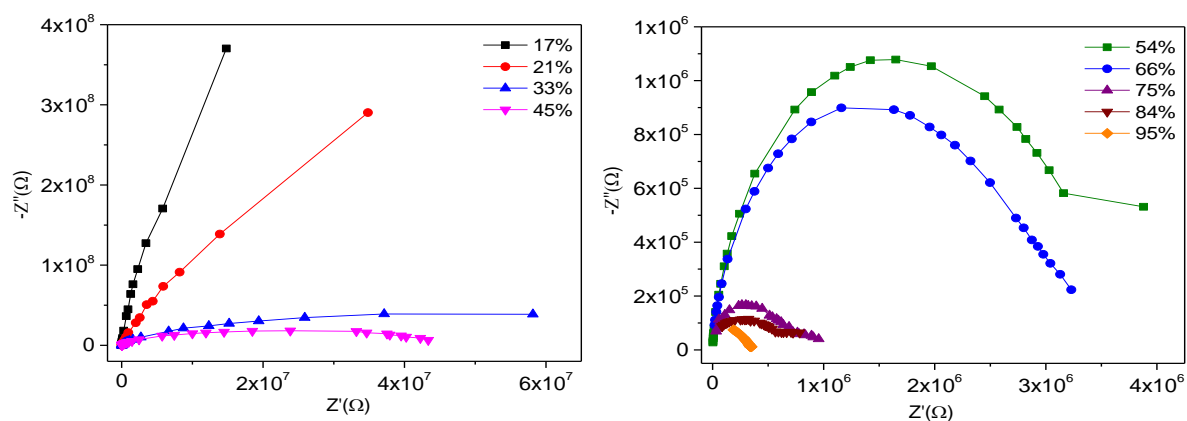


Figure III.11 : Les spectres d'impédance complexes(CIS) de Fe-SnO₂

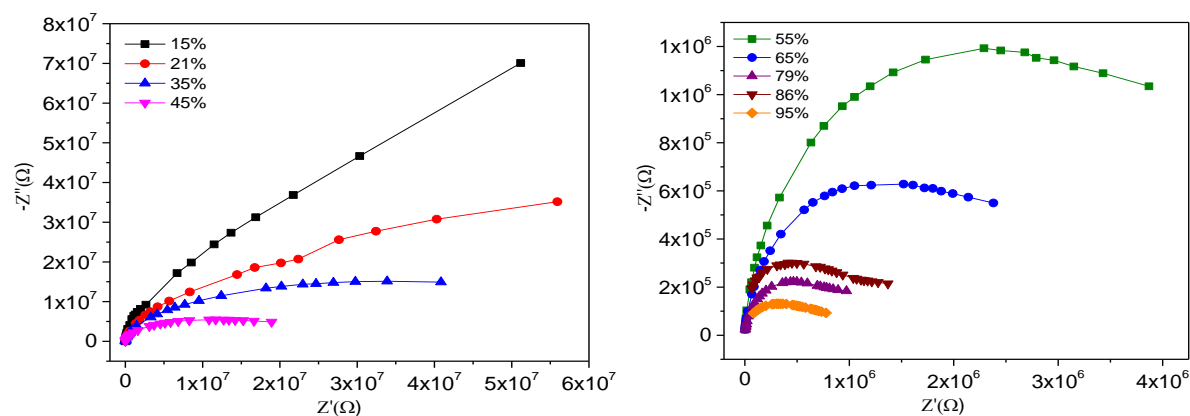


Figure III.12 : Les spectres d'impédance complexes(CIS) d'Ag-SnO₂

Même comportement a été observé pour les composés SnO₂ dopé au Fe et Ag dans la gamme de RH° entre 35-85%. Cependant pour les faibles taux d'humidité les courbes SCI forment des droites, synonyme de la formation d'une première couche discontinue des molécules d'eau physisorbées à la surface.

Pour 95% de RH° les courbes SCI n'indiquent que la ligne à l'extrémité arrière de l'arc circulaire, tandis que la partie avant de l'arc circulaire devient invisible. Dans ce cas, la formation de plusieurs couches physisorbées de molécules d'eau favorise d'avantage la conduction ionique, et la pénétration des protons dans les films (Fe- SnO₂ Ag- SnO₂) entraîne une forte diminution de l'impédance des capteurs et une forte augmentation de leurs capacités. [49,50]

IV. Conclusion

Dans cette étude nous avons procédé à une série de mesures électriques en fonction du taux d'humidité. Nous avons constaté que l'impédance varie en fonction de l'humidité et de la fréquence. Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'effet du dopage sur les propriétés électriques du matériau SnO₂ synthétisé par voie sol-gel.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, on conclut que le dopage de SnO₂ par le fer dopant divalent et Ag dopant monovalent a permis d'améliorer la sensibilité du capteur d'humidité à base de l'oxyde d'étain. La meilleure réponse du capteur d'humidité est de $1,7.10^5$ % est obtenue avec le dopage avec le fer.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de fin d'étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de nanoparticules de SnO₂ pures et dopé avec le Fer et l'Ag.

La partie expérimentale s'articule autour de deux grands volets, le premier consiste à la mise au point d'un protocole de synthèse par voie sol-gel et le deuxième point sur l'application de ces matériaux synthétisés dans la conception des capteurs d'humidité. L'effet du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces nanoparticules a été étudié.

Les poudres synthétisées par voie sol-gel obtenues après calcination à 500C°, ont été caractérisées et analysées par divers techniques de caractérisation structurales optique et électrique. Nous avons caractérisé ces poudres dopées et non dopées par des méthodes variées :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale.
- La mesure de la surface spécifique (BET).
- La spectrométrie infrarouge (FTIR) pour étudier la nature des liaisons.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.
- La spectroscopie d'impédance pour étudier le comportement électrique.

Le profil de diffraction des rayons X a montré que les composés synthétisés se cristallisent dans une structure tétragonale de type rutile avec une orientation préférentielle suivant le plan (110) et une bonne cristallinité. Une augmentation de la taille des grains et le volume de la maille ont été constatés pour les nanoparticules dopées avec le Fer et l'Argent. Des phases secondaires minoritaires Fe₂O₃ et Ag₂SnO₃ respectivement ont été enregistrées. La BET nous a renseignée sur le volume des pores et la surface spécifique.

Les résultats de la spectroscopie (FTIR) ont présenté des changements de la forme et de la position des pics lors du dopage avec le Fe, ce qui peut être expliqué par la variation des défauts locaux. Par contre dans le cas de l'Argent aucun changement n'est observé et cela est probablement dû à l'insertion d'Ag dans le réseau de SnO₂.

L'étude par spectrophotométrie UV-Visible a révélé que l'absorbance des poudres SnO₂ dopées a diminué comparativement à celle de la poudre non dopée.

Les valeurs de l'énergie de gap de SnO₂ pur et dopé en Fer et en Ag ont été déterminée graphiquement par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie (hv). Elle est de 3.67 eV pour le SnO₂ pur comparée aux valeurs de Fe-SnO₂ et Ag-

Conclusion générale

SnO_2 qui sont de 2.74 eV et 3.44 eV respectivement. Cette diminution peut être due à l'effet de dopage qui crée des défauts dans la structure de SnO_2 .

L'étude des propriétés électriques et diélectriques des capteurs réalisés, en fonction de la fréquence et du taux d'humidité relative à la température ambiante, a montré d'une part qu'à hautes fréquences le capteur est indépendant de l'humidité. Il dépend uniquement des propriétés électriques des matériaux qui le constituent en conséquence, les capteurs de SnO_2 pur et dopés 5% en Fe ou en Ag fonctionnent mieux aux basses fréquences.

Nous avons constaté que les courbes d'adsorption et de désorption ont la même allure avec une faible hystérésis. Une hystérésis très étroite est obtenue avec le composite SnO_2 -5%Ag avec une désorption rapide.

Nous avons montré au cours de cette étude que le dopage avec 5% en Fe permet d'obtenir une réponse de $1,7 \cdot 10^5\%$

L'ensemble des résultats obtenus montre que la substitution par le Fe et l'insertion d'Ag améliorent les propriétés de détection de l'humidité, par conséquent les deux dopants sont des candidats prometteurs pour la détection d'humidité.

En perspectives, il sera intéressant de compléter cette étude par des analyses spectrales par Raman et XPS, et l'analyse de la texture par microscopie électronique à balayage. Ces caractérisations sont nécessaires pour une meilleure description des matériaux et des phénomènes observés. Une très bonne connaissance de particules employées permet de relier la structure observée aux propriétés, et ainsi d'envisager leur optimisation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. BOUKAOUS « Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d'humidité ». Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2014).
- [2] A. GADDARI « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Application à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, (2013).
- [3] S. GHANEM « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs ». Thèse de doctorat, Université frère Mentouri, Constantine, (2015)
- [4] A. BEDRANE « Etude de l'actionnement électrostatique d'une membrane en Silicium-Contrôle du volume injecté par une micro pompe ». Mémoire de Master, Université AboubekrBelkaïd – Tlemcen, (2013).
- [5] C. BOUDAOU « Détection des pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments ». Mémoire de Master, Université de Tlemcen Abou BekrBelkaid, (2010)
- [6] I. LAOUF « Etude et simulation d'un capteur de pression capacitif ». Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf M'SILA, (2016).
- [7] N. ELIAS « Caractérisation de la composition $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ synthétisée par voie sol-gel et son application comme capteur d'humidité ». Mémoire, Université Mouloud Mammeri, 2018.
- [8] H. HAMMOUCHE « Conception et réalisation d'un capteur d'humidité à base des polymères hygroscopiques ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2019).
- [9] G. Woyessa, K Nielsen, A Stefani, C Markos, O Bang, "Temperature insensitive hysteresis free highly sensitive polymer optical fiber Bragg grating humidity sensor", Optics express, 24 (2) (2016) 1206-1213.
- [10] T.A. Blank, L.P. Eksperiandova, K.N. Belikov, "Recent trends of ceramic humidity sensors development". A review. Sensors and Actuators B: Chemical, 228 (2016) 416-442.
- [11] F. Parret « Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur a oxyde métallique nanoparticulaire.». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, 2006.

Références Bibliographiques

- [12] H. Chalabi « Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré », Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne, 2007.
- [13] S. YAHIAOUI « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique.», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra. 2014.
- [14] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", Acta Crystallogr. B 25 (5) (1969) 925-946.
- [15] M. GAIDI « Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de GRENOBLE.1999.
- [16] K. TAWOUS « Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF. 2007.
- [17] S. Sagadevana et J. Podderb « Investigation sur les propriétés structurales, morphologiques de surface et diélectriques des nanoparticules de SnO₂ dopées au Zn ». Mat. Res. 19 (2016) 420-425.
- [18] W. HAMD « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂ ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, France.2009
- [19] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, "Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films", Phys. Status. Solidi A 29 (1) (1975) 87-93.
- [20] N. Boubrik « Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2013.
- [21] A. ELAZIOUTI « Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution ». Thèse de doctorat, Université d'ORAN Mohamed Boudiaf. 2014.
- [22] http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_2.htm
- [23] F. HELEGOUARCH « Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. 1998.

Références Bibliographiques

- [24] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes», J. Electrochem., 21, (1991), p.14.
- [25] A. Bally, « Electronic proprieties of nano-crystalline titanium dioxide thin films». Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de LAUSANNE, (1999).
- [26] N. Tagushi, Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [27] N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry, « Les matériaux pour capteurs chimiques », Actualite Chimique, 225 (Mars 2002) 157-172.
- [28] M. Morimitsu, Y. Ozaki, S. Suzuki, and M. Matsunaga, “Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors” Sensors and Actuators B, 67 (2000) 184-188.
- [29] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, G. Martinelli, and M. Merli, “Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples” Sensors and Actuators B, 44 (1997) 474-482.
- [30] G. Tournier, C. Pijolat, R.Lalauze, and B. Patissier, “Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium”, Sensors and Actuators B, 26 (1995) 24-28.
- [31] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, and J.R. Morante, “CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter” Sensors and Actuators B, 78 (2001) 151-160.
- [32] M.J Fuller, M.E. Warwick, “Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide” J. Catal., 29 (1973) 441-450.
- [33] L. Tao, SH Chai, Y. Zuo, W.T. Zheng, Y. Liang, B.Q Xu «Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol » Catalysis Today, 158(3-4) (2010) 310-316.
- [34] Y. Teraoka, T. Harada, T. Iwasaki, T. Ikeda, and S. Kagawa, “Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst”, Chem. Lett., (1993) 773-776.
- [35] D. Amalric-Popescu and F. Bozon-Verduraz, “SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature”, Catal. Lett, 64 (2000) 125-128.
- [36] W. Bekhti, «Synthèse par voie hydrothermal et caractérisation des micro -nanostructurelle d'oxyde de Zinc », Thèse de Doctorat, Université de Oran I Ahmed Ben Bella En Co Tutelle avec L'Université Claude Bernard Lyon I, (2015).
- [37] S. Sallard, « Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels. », Thèse de doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.

Références Bibliographiques

[38] M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, "Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles". *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 283–291.

M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi

[39] S. Brauner, P.H. Emmet, E. Teller, "Adsorption of gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* 60(2) (1938) 309–319.

[40] J. Tauc, "Optical Properties of Amorphous Semiconductors". *Amorphous and Liquid Semiconductors*, (Chapter 4) (1974), 159–220. [doi:10.1007/978-1-4615-8705-7-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7-4).

[41] E-H. Aglzim, « caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge », Thèse de Doctorat, Université Nancy I 2009.

[42] B. Babu, Migyung Cho, Chan Byon, Jaesool Shim, «One pot synthesis of Ag-SnO₂ quantum dots for highly enhanced sunlight-driven photocatalytic activity». *Journal of Alloys and Compounds*, 731 (2018) 162-171.

[43] N. Mazumder, A. Bharati, S. Saha, D. Sen, K.K. Chattopadhyay, "Effect of Mg doping on the electrical properties of SnO₂ nanoparticles", *Curr. Physique Appl.* 12 (2012) 975–982.

[44] K. Gopinadhan, S. C. Kashyap, D. K. Pandya, S. Chaudhary, "High temperature ferromagnetism in Mn-doped SnO₂ nanocrystalline thin films", *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113513.

[45] V. Bilovol, C. Herme, S. Jacobo, A.F. Cabrera, "Study of magnetic behaviour of Fe-doped SnO₂ powders prepared by chemical method" *Mater. Chem. Phys.* 135(2-3) (2012) 334–339.

[46] S. Ray, P. S. Gupta, G. Singh "Electrical and Optical Properties of Sol-Gel Prepared Pd-Doped SnO₂ Thin Films: Effect of Multiple Layers and Its Use as Room Temperature Methane Gas Sensor" *Journal of Ovonic Research*, 6 (1) (2010) 23–34.

[47] S. Sagadevana et J. Podderb, « Investigation sur les propriétés structurales, morphologiques de surface et diélectriques des nanoparticules de SnO₂ dopées au Zn, » *Mat. Res.* 19 (2016) 420-425.

[48] S.A. Saleh, A.A. Ibrahim S.H. Mohamed, "Structural and optical properties of nanostructured Fe-doped SnO₂." *Acta Physica Polonica A* 129 (2016) 1220 1225..

[49] A. J. Haider, K. A. Sukar, K.. Z. Yahya, "Ag Doped Tin-Oxide Laser Deposition (PLD)", *Journal du collège de l'éducation dans la sixième conférence sur la physique*, 3 (2009) 181- 189.

[50] S. Gnanam, V. Rajendran, "Preparation of Cd-doped SnO₂ nanoparticles by sol-gel route and their optical properties" *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 56 (2010)128-133.

[51] G. Zhong, M. Liu, "Preparation of nanostructured tin oxide using a sol–gel process

Références Bibliographiques

based on tin tetrachloride and ethylene glycol.” *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 3213–3219.

[52] K. Srinivas, S.M. Rao, P.Vengopal Reddy, “Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ nanorods”, *Nanoscale* 3(2) (2011)642-653.

[53] D. Zhang, H. C. Peng, L. Chang, L. Runtua & Q. Xue “Fabrication and Characterization of an Ultrasensitive Humidity Sensor Based on Metal Oxide/Graphene Hybrid Nanocomposite” *Sensors and Actuators B* 225 (2015)233-240.

[54] F. Mueller, D. Bresser, V. S. K. Chakravadhanula, S. Passerini “Fe-doped SnO_2 nanoparticles as new high capacity anode material for secondary lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources* 299 (2015) 398-402.

[55] D. Toloman, A. Popa, M. Stan, C. Socaci, A.R. Biris, G. Katona, F. Tudorache, I. Petrila, F. Iacomi, “Reduced graphene oxide decorated with Fe doped SnO_2 nanoparticles for humidity sensor, *Applied Surface Science*, 402 (2017) 410-417.

[56] D. Zhang, Y. Sun , P. Li, Y. Zhang “ Facile Fabrication of MoS_2 -Modified SnO_2 Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing,”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 22 (2016) 14142–14149.

Résumé :

Notre travail est consacré à la synthèse par voie sol-gel, et l'étude de l'effet du dopage de SnO₂ par le Fer et l'Argent sur les propriétés structurales, optiques et électriques. Les profils de diffraction X des poudres SnO₂ pure et dopé ont montré une structure rutile avec une bonne cristallinité, une augmentation de la taille des cristallites a été observée avec le dopage. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de dioxyde d'Etain des NPs pur et dopé par la présence des liaisons correspondantes à la formation des liaisons Sn-O et Sn-O-Sn. Les mesures de la surface spécifique par la méthode BET ont montré que les échantillons dopés en Argent développent une plus grande que celle de SnO₂ pure par contre dans le cas de dopage avec le Fer la surface spécifique diminue, et la détermination de l'énergie de gap par la spectrophotométrie UV-Visible a révélé la diminution de E_g avec de l'incorporation des ions Fe²⁺ et Ag⁺ dans la structure. La caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches sensibles à base de SnO₂, Ag-SnO₂ et Fe-SnO₂, déposées sur des structures spirales, ont montrés une sensibilité à la présence des molécules d'eau. Les résultats obtenus ont montrés que la substitution de Sn⁴⁺ par Fe²⁺ et l'insertion de Ag⁺ dans le réseau de SnO₂ améliore les propriétés de détection de l'humidité et la meilleure réponse a été obtenue avec le dopage au fer, par conséquent les deux composés sont des candidats prometteurs comme capteur d'humidité.

Mots clés : SnO₂ dopé en Fe et Ag ; synthèse par voie sol gel ; une structure rutile ; spectroscopie d'impédance ; capteur d'humidité

Abstract:

Our work is devoted to the synthesis by sol-gel route, and the study of the effect of SnO₂ doping by Iron and Silver on structural, optical and electrical properties. X-ray diffraction profiles of pure and doped SnO₂ powders show a rutile structure with good crystallinity, an increase in crystallite size was observed with the doping. The results of the infrared spectroscopy confirmed the formation of pure and doped tin dioxide of the NPs by the presence of the corresponding bonds to the formation of Sn-O and Sn-O-Sn bonds. The measurements of the specific surface area by the BET method revealed that samples doped with Silver develop a larger specific surface area than pure SnO₂, where as in the case of iron doping the specific surface area decreases, and the determination of the gap energy by UV-Visible spectrophotometry revealed the decrease in E_g with the incorporation of Fe²⁺ and Ag⁺ ions into the structure. Electrical characterization by impedance spectroscopy of the sensitive layers based on SnO₂, Ag-SnO₂ and Fe-SnO₂, deposited on spiral structures, indicated sensitivity to the presence of water molecules. The results obtained showed that the substitution of Sn⁴⁺ by Fe²⁺ and the insertion of Ag⁺ in the SnO₂ lattice improves the humidity detection properties and the best response was obtained with iron doping, therefore both compounds are promising candidates as humidity sensors.

Keywords: SnO₂ doping by Iron and Silver ; the synthesis by sol-gel route; rutile structure; impedance spectroscopy; humidity sensors

