

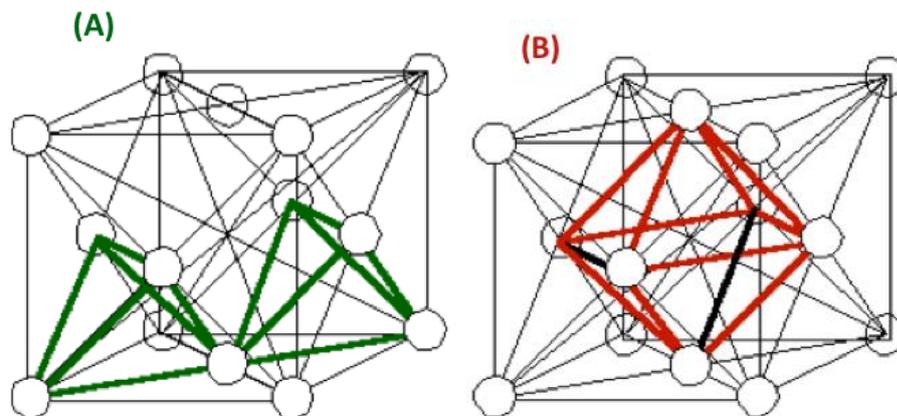
## Chapitre I : Généralités sur les oxydes delafossites

### I. Introduction :

La delafossite est un oxyde de fer et de cuivre de formule  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Elle appartient au groupe de la delafossite de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , un groupe caractérisé par des feuilles de cations A de coordinence 2 empilées entre des couches octaédriques d'arêtes partagées.

### I-1) Structure :

Les ferrites de formule générale  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}\dots$ ) cristallisent dans la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Cette structure cristallographique est basée sur un réseau cubique faces centrées (CFC) d'anions oxygène  $\text{O}^{2-}$  dont les sites tétraédriques Td (notés A) et octaédriques Oh (notés B) sont partiellement occupés par les cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  (Figure I.1). Seule la moitié des sites Oh est occupée (donc 1 sites Oh pour 4  $\text{O}^{2-}$  par maille) et un huitième des sites tétraédriques (donc 2 site Td pour 4  $\text{O}^{2-}$  par maille). [1]



**Figure I.1** : Exemples de sites (A) tétraédriques et (B) octaédrique dans un CFC.

La répartition des ions entre les sites A et B est déterminé par différents paramètres tels que le rayon ionique des ions, la taille des interstices, la température et la stabilisation due au champ cristallin. La structure spinelle du matériau massif dépend du cation métallique  $\text{M}^{2+}$  considéré : la plupart des ferrites sont de structure spinelle inverse sauf la ferrite de zinc qui cristallise en spinelle directe et la ferrite de manganèse qui adopte une structure intermédiaire (Tableau 1.1) [1]

Ferrite	Spinelle	Paramètre de maille (nm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Inverse	0,834	5,38
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Inverse	0,837	5,41
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Inverse	0,838	5,29
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inverse	0,839	5,24
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Directe	0,844	4,80
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Intermédiaire ( $\lambda= 0, 2$ )	0,850	5,00

**Tableau I.1** : Ferrites usuels et quelques caractéristiques.

### I.2) Formule :

Les ferrites spinelles, de formule générale MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> appartiennent à l'une des plus jolies structures cristallines, celle du spinelle, cubique faces centrées. Ils constituent une famille de céramiques dites « magnétiquement douces » utilisées en électronique.

Les ferrites spinelles de formule générale CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où M représente un cation bivalent tel que Ni, Co, Zn, Fe, Mg appartiennent à une structure dite Fd3M de symétrie cubique à faces centrées dont la maille élémentaire mesure environ 80 nm et comporte 32 ions oxygène développant des sites octaédriques (B) et tétraédriques (A), 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont occupés par les cations métalliques.

Le modèle le plus simple de ferrite est constitué par la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui s'écrit donc : (Fe<sup>3+</sup>) [Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>] O<sub>4</sub>.

Les ferrites peuvent combiner à l'oxyde de fer plusieurs oxydes métalliques tels que : MnO, NiO, ZnO, CuO, MgO... Ces composés sont magnétiques avec des températures de Curie comprises entre 300 et 600 °C. C'est le physicien français Louis Néel qui a explicité leurs propriétés par la théorie du ferrimagnétisme. Il a montré que les interactions d'échanges entre les moments de spin des cations entraînaient un alignement parallèle des moments dans chaque site A et B du spinelle, mais que des interactions de super-échange par l'ion oxygène induisaient un antiparallélisme des moments entre les sites A et B par couplage antiferromagnétiques. [2]

## II. L'oxyde de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ :

### II.1) Structure de spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et par analogie les composés de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Dans les oxydes de structure spinelle les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à face centrée, définissant les sites tétraédrique et octaédriques, les sites tétraédriques (Td) de symétrie  $43m$  sont occupés totalement par les cations A et les sites octaédriques (Oh) de symétrie  $3m$  par les cations B.

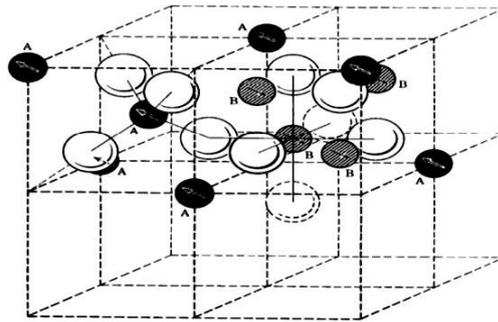
La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace  $\text{Fd}3m$  ( $N^\circ 227$  dans la table internationale), la maille élémentaire contient 32 ions  $\text{O}^{2-}$  formant 64 sites Td et 32 sites Oh seuls 8 sites Td et 16 Oh sont occupés.

On note par ( $a$ ) le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure-t-on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes appelés (octants) d'arêtes  $\frac{a}{2}$ , La Figure 1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $\frac{a}{4}$ .

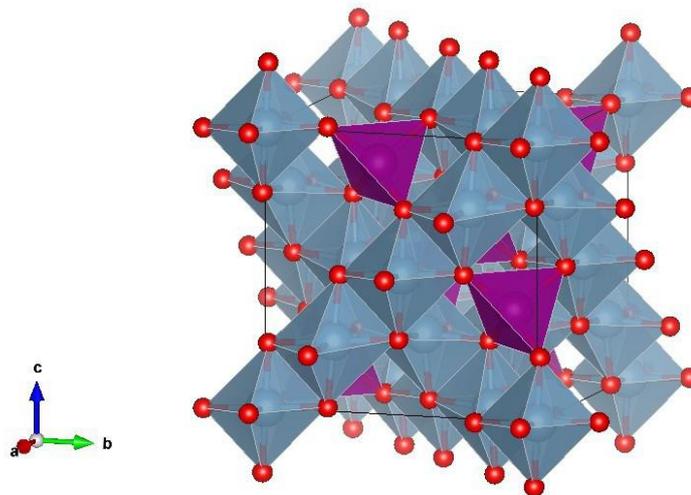
Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$  le long de la direction  $[111]$ .

Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux, comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant, ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête. [2]



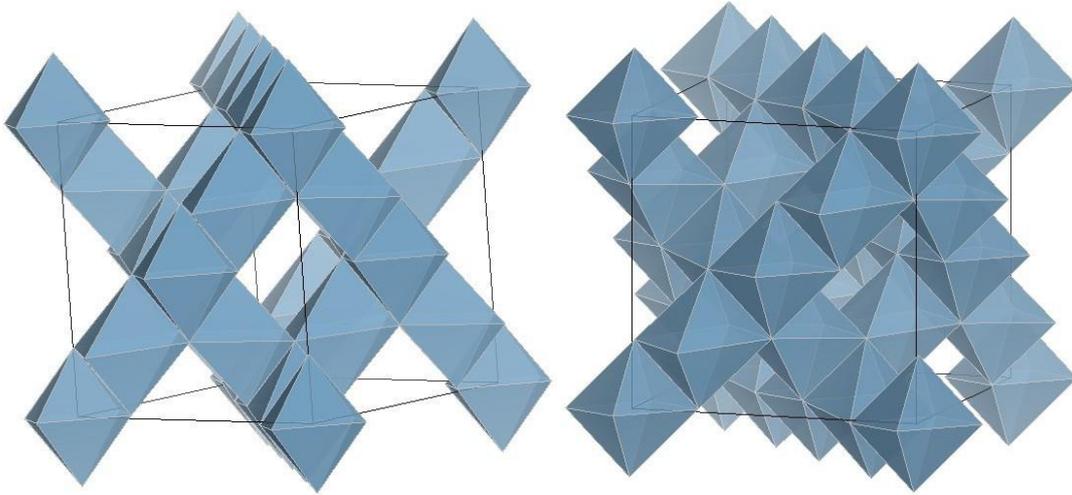
**Figure I.2:** Représentation des sites dans la structure spinelle.

Sur la (Figure I.3 ) on peut voir une représentation d'une structure spinelle, telle que les sites tétraédriques sont représentés en violet, les sites octaédriques en bleu et les atomes d'oxygène en rouge, la maille élémentaire est représentée en trait plein noir.



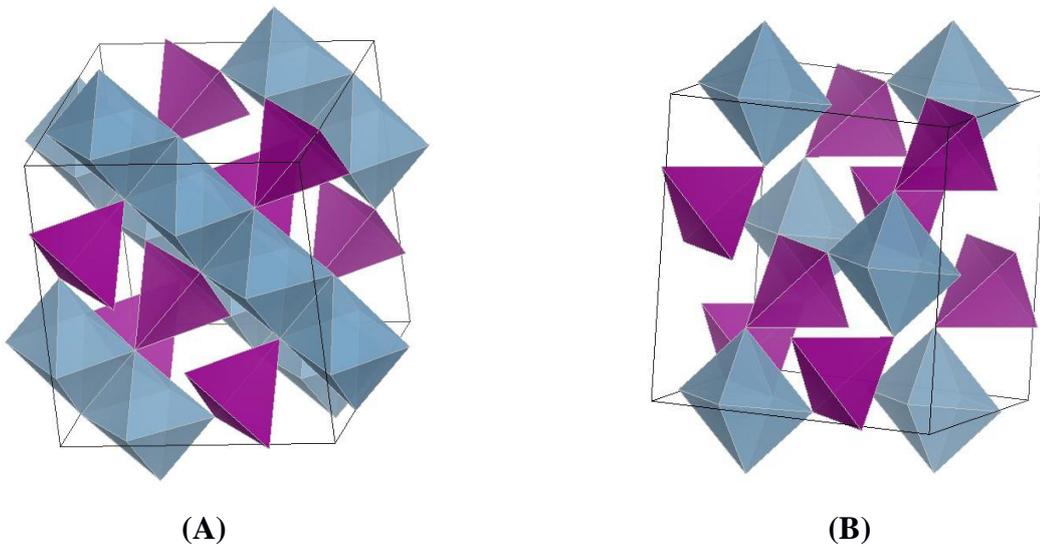
**Figure I.3 :** Une représentation d'une structure spinelle.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions [111], tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001]. La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres  $BO_6$  et de tétraèdres  $AO_4$ , la (Figure I.4) représente seulement les octaèdres vus sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchainement de ces derniers. On constate alors que Les octaèdres sont liés entre eux par des arrêtes et forment des chaines, chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six cotés et chaque tétraèdre est relie à douze octaèdres par ses quatre sommets.



**Figure I.4 :** Représentation de l'enchaînement des octaèdres  $BO_6$ .

Par contre les tétraèdres sont isolés les uns des autres comme l'illustre (Figure I.5) (A). La maille élémentaire du réseau spinelle peut alors se résumer à un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun comme indique dans (Figure I.5) (B).



**Figure I.5 :** Représentation des tétraèdres dans la structure spinelle  $AB_2O_4$ .

## II.2) Propriétés optiques :

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6  $\mu\text{m}$ ), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Garnîtes possèdent un indice de réfraction plus élevée proche de 1,780. Les spinelles sont allo-chromatiques, c'est à dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle. [2]

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

## II.3) Propriétés électriques :

La conduction électrique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques.

En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. [2]

## II.4) Propriétés magnétiques :

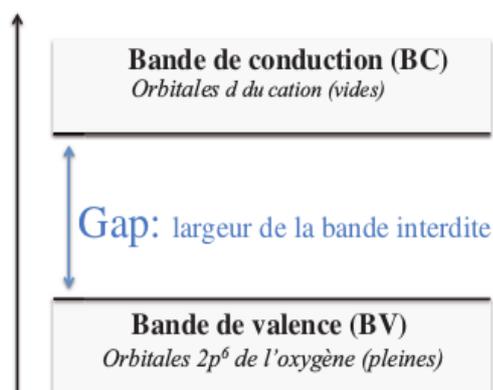
Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel.

Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites A et B sont antiparallèles. [2]

## II.5) Propriétés optoélectroniques :

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes.

De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans (Figure I.6). [2]



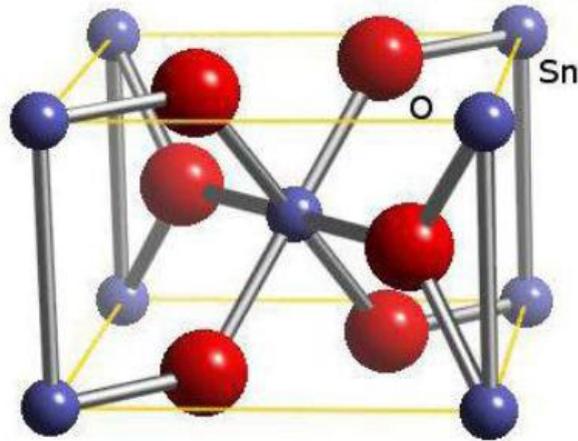
**Figure I.6 :** Représentation simplifiée du diagramme de bande.

## III- L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) :

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec *kassiteros*, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à  $1620\text{ }^\circ\text{C}$ . [3]

### III. 1) Structure cristallographique

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (selon le mode d'élaboration) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé, se présente donc sous la forme  $\text{SnO}_x$  avec  $0.8 < x < 2.0$ . Il se cristallise sous une structure de type rutile avec un groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$ . [4]



**Figure I.7:** Structure Rutile de l'oxyde d'étain.

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants :  $a=b=4,74\text{\AA}$  et  $c=3,19\text{\AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ( $RO^2=0,71\text{\AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ( $RO^2=1,40\text{\AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain.

### III. 2) Propriétés électriques :

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson la Structure de bandes de  $\text{SnO}_2$  pur représenté sur la figure I.8. [5]

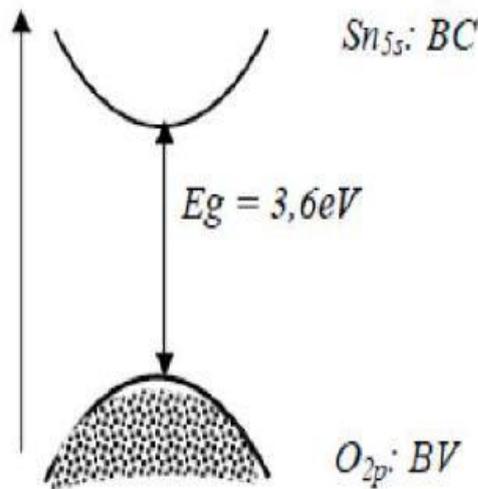


Figure I.8 : Structure de bandes de l'oxyde d'étain.

**La structure de bandes est caractérisée par :**

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène ( $O_{2p}$ ):  $1s^2 2s^2 2p^4$ .
- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement  $Sn_{5s}$ ,  $Sn_{5p}$ ), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas

$Sn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ . En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

- Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV.

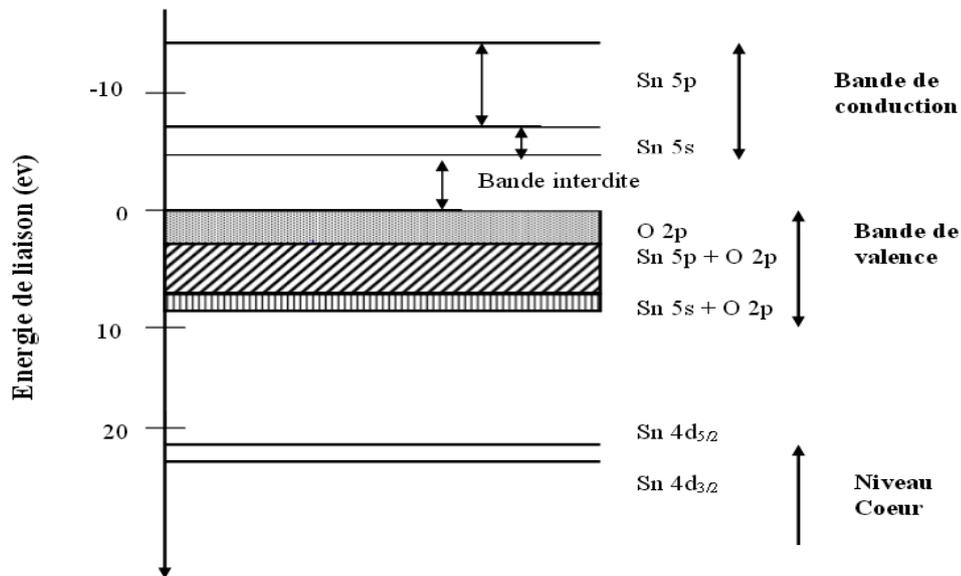


Figure I.9 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'oxyde SnO<sub>2</sub>.

### III. 3) Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Donc sous la forme de couche mince, l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, d'un gap théorique de 3.6eV, est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible (400 nm à 800 nm).

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.  $R=20\%$ , valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain. [6]

### III. 4) Les différentes phases de dioxyde d'étain :

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO<sub>2</sub> et Sn à une température de recuit de 450°C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO<sub>2</sub>. [7]

### III. 5) Les applications de SnO<sub>2</sub> :

Les propriétés de dioxyde d'étain démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

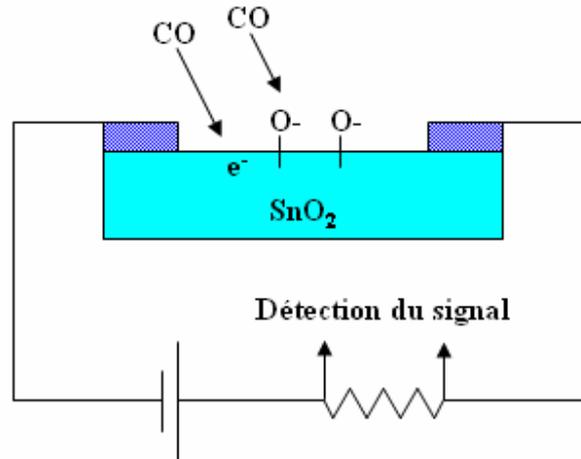
#### Vitrage à isolation thermique

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique absorbant le rayonnement infrarouge (IR).

L'oxyde d'étain est l'un des oxydes transparents qui employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme dégivrage dans l'application pare-brise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est aussi utilisé comme un revêtement isolant dans l'industrie verrière "vitrage à isolation thermique renforcée". [8]

#### Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. [9]



**Figure I.10 :** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à (figure I.10) pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

### Applications photovoltaïques :

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (EOPT), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente. En fait, comme on peut le voir dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes : forte conductivité électrique, transmission optique élevée et bonne résistance chimique. [10]

### Application photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$ . Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX (De NOX). Teraoka et coll. rapportés par Bouffa Nassima, ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à  $400^\circ\text{C}$  en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur  $\text{SnO}_2$  est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d' $\text{O}_2$  à  $180^\circ\text{C}$ . [11]