

Chapitre III : Techniques expérimentales

Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées pour préparer et étudier les échantillons ainsi synthétisés.

Partie I : Techniques de caractérisation

I.1) Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques, la position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc.

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est un outil universel, non destructif et très performant pour la détermination structurale des solides sous forme de poudre ; elle est basée sur la loi de **Bragg** : [13]

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

Avec :

d_{hkl} : distance inter-réticulaires d'indice de Miller (hkl), (Å)

θ : Angle de diffraction (degré).

λ : longueur d'onde du rayonnement.

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

La diffraction consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon : réflexion des plans réticulaires d'indice de Miller (h k l), en fonction de l'angle entre rayon incident et l'échantillon. La loi empirique de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites (D) : [13]

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

β : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic le plus intense, (Radian). K : Constante (≈ 0.9).

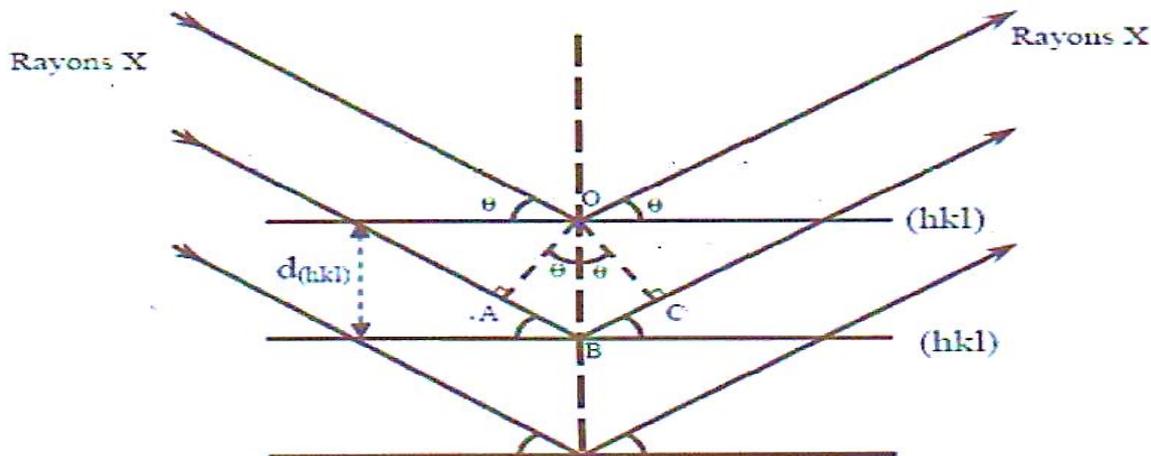


Figure III.1 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X.

I.2) Spectroscopie FTIR :

Un spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La région infrarouge (IR) est comprise entre 12500cm^{-1} et 400cm^{-1} , elle est subdivisée en trois types selon la longueur d'onde ; proche IR (12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}), IR moyen : 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} et IR lointain : inférieur à 400 cm^{-1} .

L'objectif de cette technique qualitative est d'obtenir des informations sur la matière à partir de ses interactions avec le rayonnement. [14]

Principe :

L'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), utilisée dans notre étude, est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge moyen (nombre d'ondes 400 cm^{-1} à 4000cm^{-1}). Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. [15]

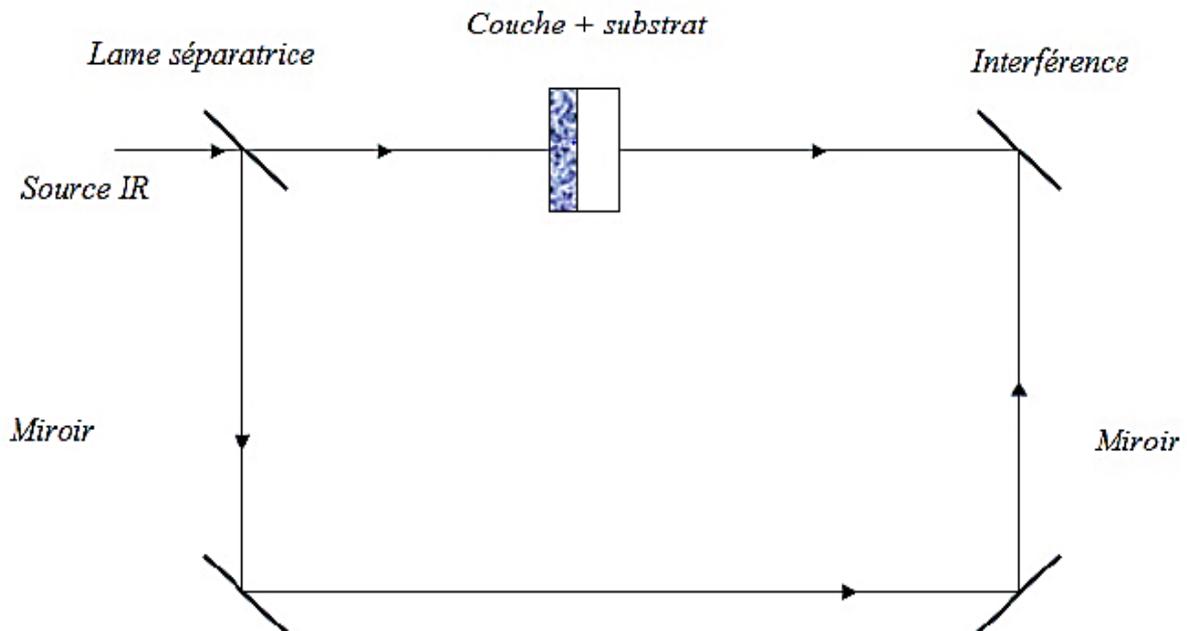


Figure III.2 : Spectromètre infrarouge FTIR.

I.3) Spectroscopie UV-Visible :

Les propriétés d'absorption optique d'un matériau peuvent être étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques. Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. [16]

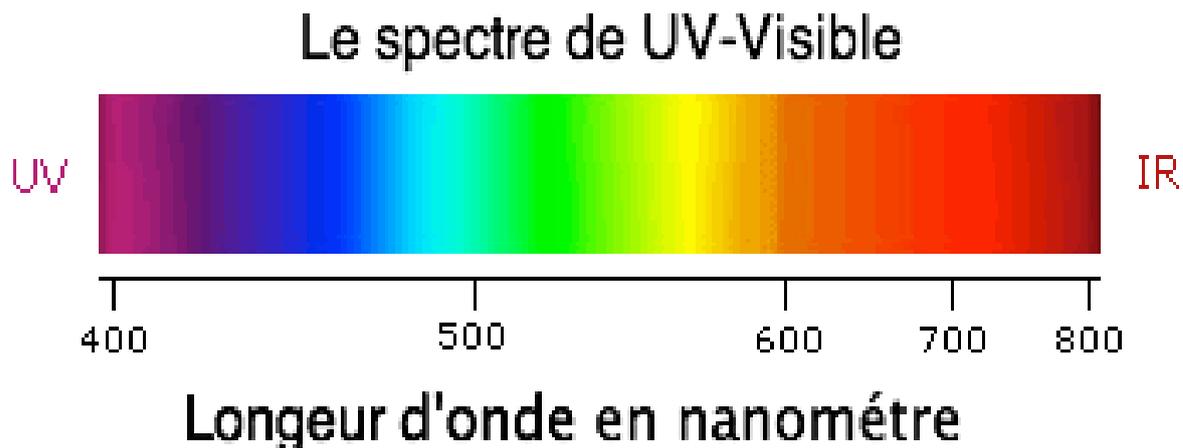


Figure III.3 : Le spectre d'UV-Visible.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Visible : 800 nm - 400 nm.
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm – 10 nm.

La spectroscopie UV-Visible est très utilisée pour :

- L'analyse quantitative d'une molécule connue,
- Le suivi de l'évolution d'une concentration d'une molécule donnée lors d'une réaction chimique.
- Comme détecteur en aval d'une autre méthode d'analyse (CCM, chromatographie liquide).

I.4) Mesures électriques :

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu : on parle alors de conductivité alternatif (σ) ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons I vérifiant : $\Delta V = R \times I$ (loi d'Ohm). La valeur de la résistance R mesurée, ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) la résistivité et L, S (en cm et cm^2) sont déterminés par la configuration de la mesure. Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).[25]

I.5 Préparation des échantillons :

I.5.1 Synthèse du dioxyde d'étain :

Pour préparer la solution on doit utiliser le chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le solvant Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).



Figure III.4 : Ethanol absolu et chlorure d'étain utilisés

- **Détermination des quantités :**

$$M(\text{SnO}_2, 2\text{H}_2\text{O}) = 225,63 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07 \text{ g/mol}$$

$$V = 100 \text{ ml}; C = 0,5 \text{ mol/l}$$

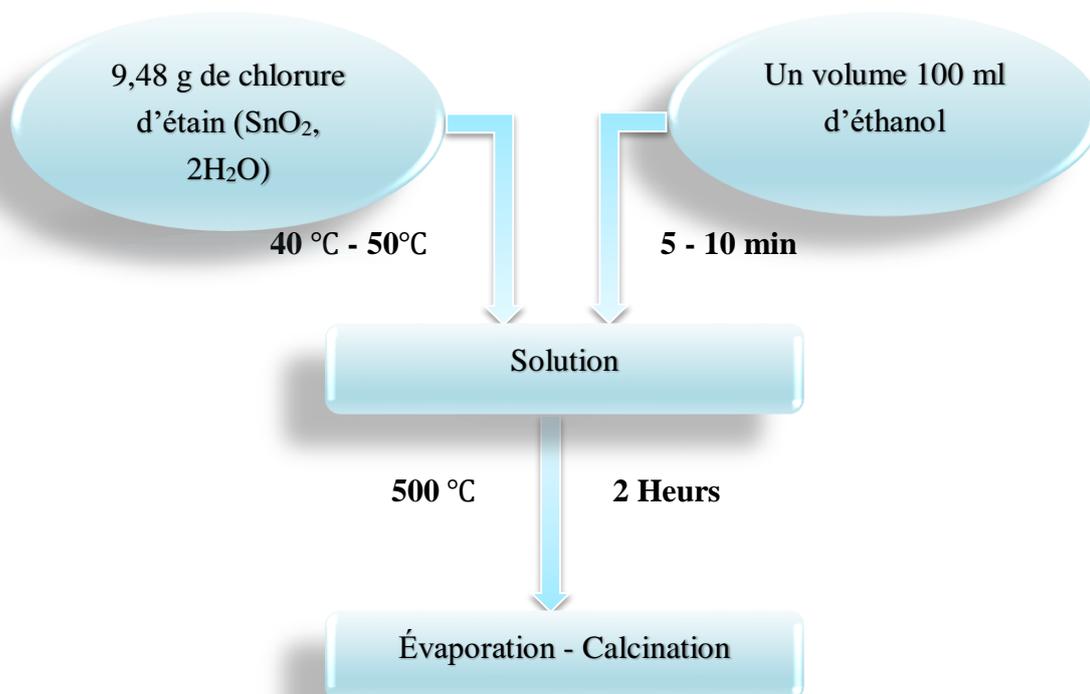
$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = C \times V \times M$$

$$\Rightarrow m = (0,5 \times 100 \cdot 10^{-3}) (225,63)$$

$$\Rightarrow \boxed{m = 9,48 \text{ g}}$$

➤ **Protocole de préparation de SnO₂ :**

Nous avons pris 9,48 g de chlorure d'étain (SnO₂, 2H₂O) ; et nous l'avons ajouté dans un volume 100 ml d'éthanol ; sous agitation thermique T = 40°- 50° pendant 5-10 min. Ensuite, nous le laissons sous agitation jusqu'à ce que le mélange vire au jaune (72 heures).



I.5.2 Synthèse de l'oxyde CuFe_2O_4 :

Pour préparer la solution on doit utiliser Eisen (III) _ nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ; kupfer (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ; et le solvant Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ; et acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)



Figure III.5 : Nitrates de fer et du cuivre utilisés dans notre travail.

- **Détermination des quantités :**

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 404,00 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 241,16 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 136,08 \text{ g/mol}$$

$$V = 100 \text{ ml (Ethanol)}$$

- **Pour le sodium acétate :**

$$V = 40 \text{ ml} ; C = 0,2 \text{ mol/l}$$

m_1 = masse de nitrate de fer

m_2 = masse de nitrate de cuivre

$$[\text{Fe}] = 2[\text{Cu}] \Rightarrow [\text{Fe}] = 0,2 \text{ mol/l} ; [\text{Cu}] = 0,1 \text{ mol/l.}$$

$$C = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{MV} \Rightarrow m_1 = C \times M \times V = 0,2 \times 404 \times 0,2$$

$$m_1 = 8,08 \text{ g}$$

$$C = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{MV} \Rightarrow m_2 = C \times M \times V = 0,1 \times 241,6 \times 0,1$$

$$m_2 = 2,416 \text{ g}$$

➤ **Acétate de sodium:**

Dans un bécher on ajoute une masse de 1 g de sodium acétate tri-hydrate dans un volume de 40 ml d'éthanol.

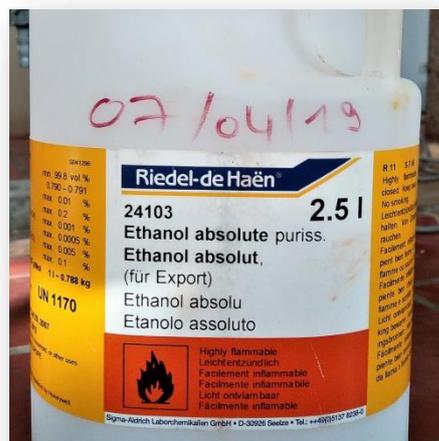
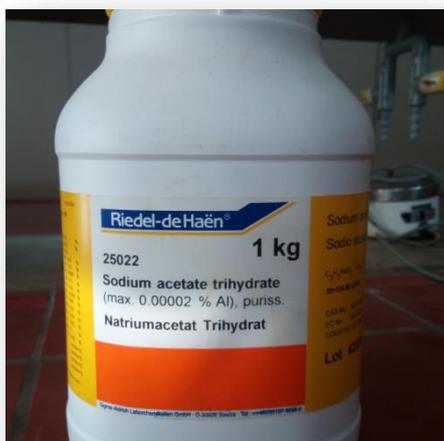
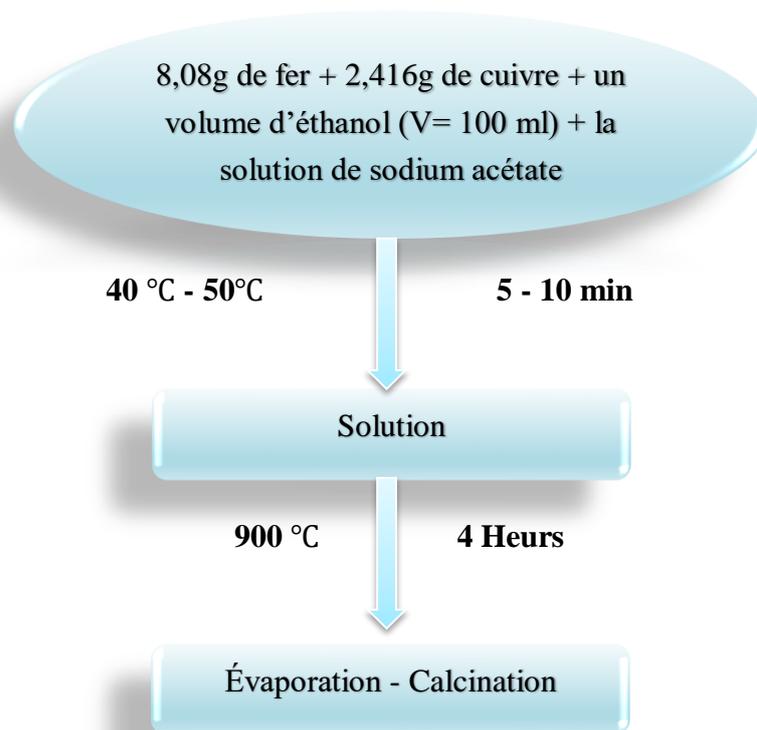


Figure III.6 : Sodium acétate tri-hydrate (max 0.00002 % Al) _ Ethanol absolute (für Export)

➤ **Protocol de préparation de CuFe_2O_4 :**

Nous avons ajouté dans un volume d'éthanol ($V = 100 \text{ ml}$) ; une masse de fer ($m = 8,08 \text{ g}$) et une masse de cuivre ($m = 2,416 \text{ g}$) ; après on ajoute la solution de sodium acétate ce que nous avons préparé plus tôt. Ensuite, nous mettons cette solution sous l'agitation thermique $T = 40^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ pendant 5-10 min. Puis, nous le laissons sous agitation jusqu'à ce que le mélange vire au noir.

Le protocole

**Remarque :**

Nous avons préparé l'hétéro-système $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ en utilisant un mélange de poudre : une masse de l'oxyde d'étain ($m_1 = 1 \text{ g}$) et une masse de l'oxyde CuFe_2O_4 ($m_2 = 1 \text{ g}$).

Partie II : Résultats et discussions

II.1 Analyse structurale :

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600 ($I= 15\text{mA}$, $V= 40\text{KV}$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le balayage a été fait avec un pas de 0,05 entre 0° et 80° . Figure (III.7)



Figure III.7 : Diffractomètre MiniFlex 600.

On peut voir dans (la figure III.8) l'existence de plusieurs pics de différentes intensités ce qui montre que les poudres sont poly-cristallines donc formée de cristallites de différentes orientations.

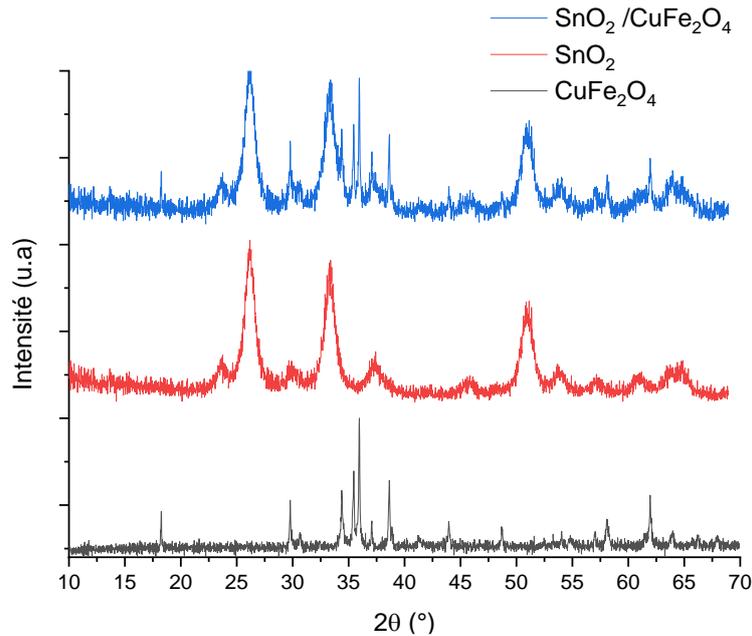


Figure III.8 : Diffraction RX des poudres SnO₂ et CuFe₂O₄ et SnO₂/CuFe₂O₄ respectivement.

Calcul de la taille cristallites :

La taille des cristallites est donnée par la formule de Debye Scherer, tel que :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où : λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM).

θ : L'angle de diffraction.

Pour CuFe₂O₄ :

A.N : Au pic le plus intense, on a : $\theta = 17,97^\circ$ et $\beta = 0.13269^\circ = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$

Alors, la taille est :

$$D = \frac{0,9 \cdot 1,54}{2,31 \cdot 10^{-3} \cdot \cos(17,97^\circ)} = 630 \text{ \AA}$$

$D = 63 \text{ nm}$

Les angles des réflexions de Bragg observées ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.2). Les raies ainsi indexées sont caractéristiques de la maille Quadratique ($a= b= 5,791 \text{ \AA}$; $c= 8,695 \text{ \AA}$) dont la distance interréticulaire est donnée par la formule suivante :

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

CuFe ₂ O ₄		
2 θ (°)	d (Å)	Plans (hkl)
18,33	4,83	101
29,96	3,02	112
33,33	2,70	200
35,63	2,52	103
35,94	2,49	211
37,10	2,42	202
38,72	2,33	204
41,25	2,20	213
43,81	2,08	204
48,70	1,87	312
53,78	1,71	109
56,87	1,62	103

Tableau III.2 : Angles des réflexions de Bragg et les plans (hkl) correspondants CuFe₂O₄.

Pour SnO₂ :

A.N : Au pic le plus intense, on a : $\theta = 13,085^\circ$ et $\beta = 1.06036^\circ = 0,018 \text{ rd}$

Alors, la taille est :

$$D = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,018 \cdot \cos(13,085^\circ)} = 79 \text{ \AA}$$

D= 7,9 nm

Les angles des réflexions de Bragg observées ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.3). Les raies ainsi indexées sont caractéristiques de la maille tétragonale ($a=b= 4,71 \text{ \AA}$; $c= 3,18 \text{ \AA}$).

SnO ₂		
2 θ (°)	d (Å°)	Plans (hkl)
26,17	3,42	110
33,33	2,70	101
37,20	2,44	200
50,94	1,79	211

Tableau III.3 : Angles des réflexions de Bragg et les plans (hkl) correspondants pour SnO₂.

II.2 Spectroscopie infrarouge FTIR :

Les mesures de transmission FTIR ont été effectuées dans la gamme 400 - 4000 cm⁻¹ avec un pas de 4 cm⁻¹ en utilisant un spectrophotomètre en mode ATR de type Alpha-Brucker.



Figure III.9 : Spectromètre FTIR-ATR type ALPH-Brucker.

La figure III.10 montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde d'étain et des échantillons d'oxyde CuFe₂O₄, à chaque fois il y aura absorption de l'énergie

incidente que la fréquence de la radiation est égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Chaque fréquence absorbée caractérisé un type de vibration d'un type de liaison.

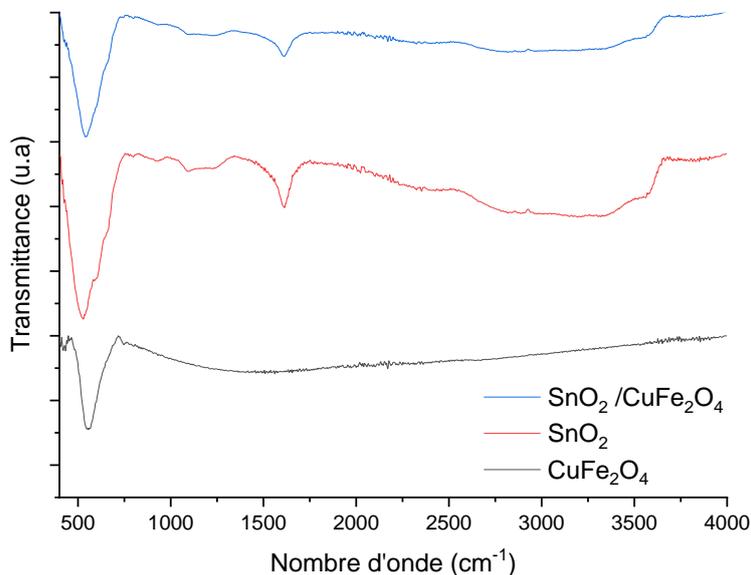


Figure III.10 : Spectres de transmission FTIR des oxydes SnO_2 et CuFe_2O_4 et d'hétéro-système.

SnO ₂	
ν (cm ⁻¹)	Mode de vibration
598	Sn-O et O-Sn-O
1625	H ₂ O Physiorbé

Tableau III.4 : Les fréquences de vibration de SnO_2 .

CuFe ₂ O ₄	
ν (cm ⁻¹)	Mode de vibration
598	Cu-O et Fe-O

Tableau III.5 : Les fréquences de vibration de CuFe_2O_4 .

II.3 Spectroscopie UV-Visible :

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde λ ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650). Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300nm et 1100nm.



Figure III.11 : Spectromètre UV-Visible SHIMADZU 1650.

Détermination du gap optique :

Le spectre d'excitation dans l'UV-visible permet de déterminer ce que nous appelons gap optique. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la nature de la transition électronique dans les semi-conducteurs poly-cristallins, en utilisant la représentation de Tauc :

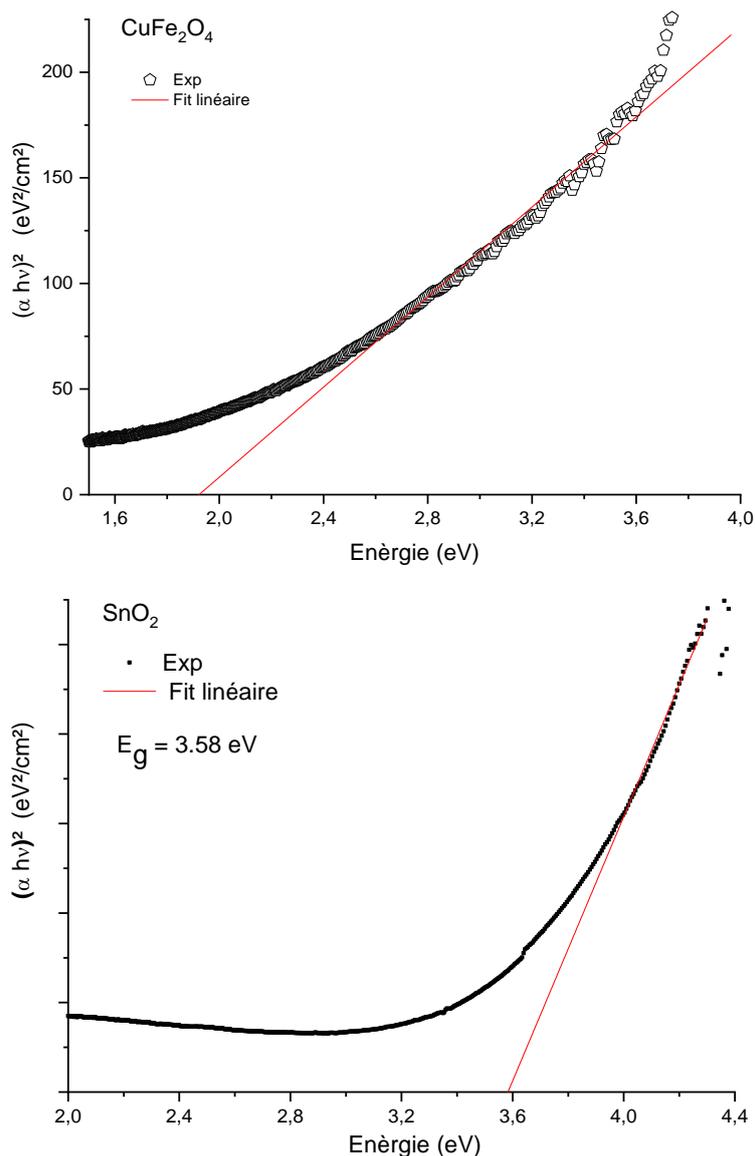


Figure III.12 : Tracé de Tauc de spinelle CuFe_2O_4 et d'oxyde d'étain SnO_2 .

Les gaps des matériaux sont déterminés à partir la figure III.12

Echantillons	Gap (eV)
SnO_2	3,58
CuFe_2O_4	1,86

Tableau III.6 : Les valeurs des gaps optiques.

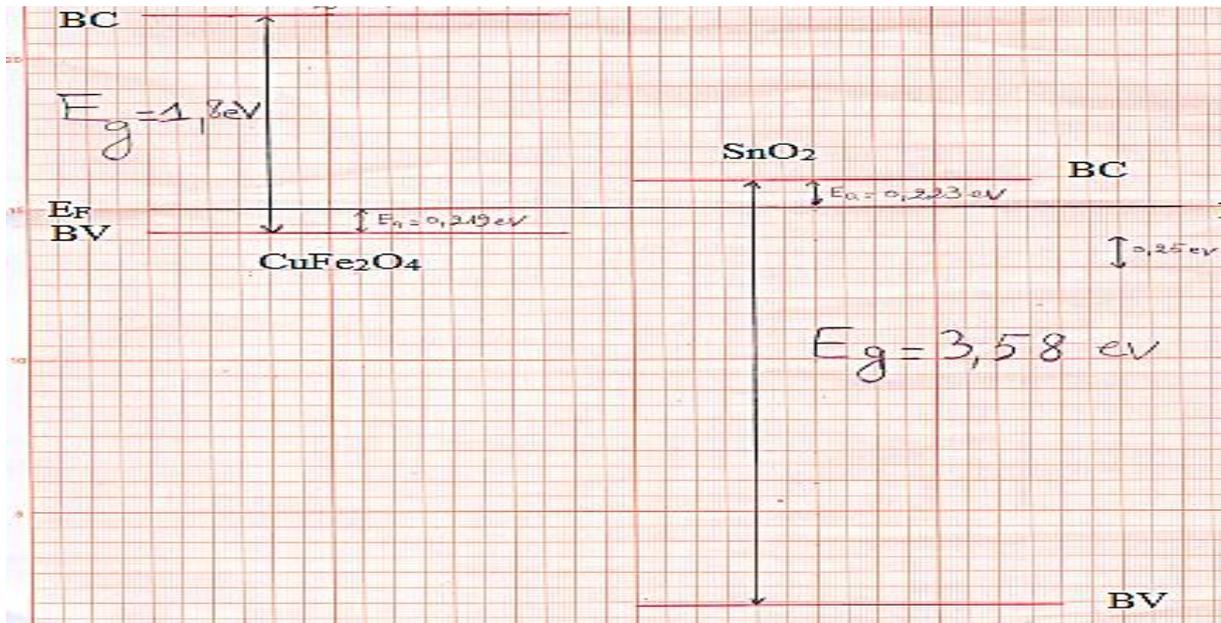


Figure III.13 : Diagramme énergétique de l'hétéro-système $\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{SnO}_2$.

II.4 Mesures électriques :

Dans notre travail, les mesures électriques en alternatif ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de mesure de marque GW-Instek 821-LCR-Meter. Afin d'étudier le comportement semi-conducteur des échantillons, nous avons effectué des mesures en fonction de la température à fréquence fixe. Les échantillons étaient préparés sous forme cylindrique (pastilles), avec une épaisseur de 1 mm.



Figure III.14 : LCR-824 Agilent.

*Les figures III.15 et III.16 représentent la variation de la conductivité en fonction de la température pour les échantillons CuFe_2O_4 , SnO_2 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{SnO}_2$

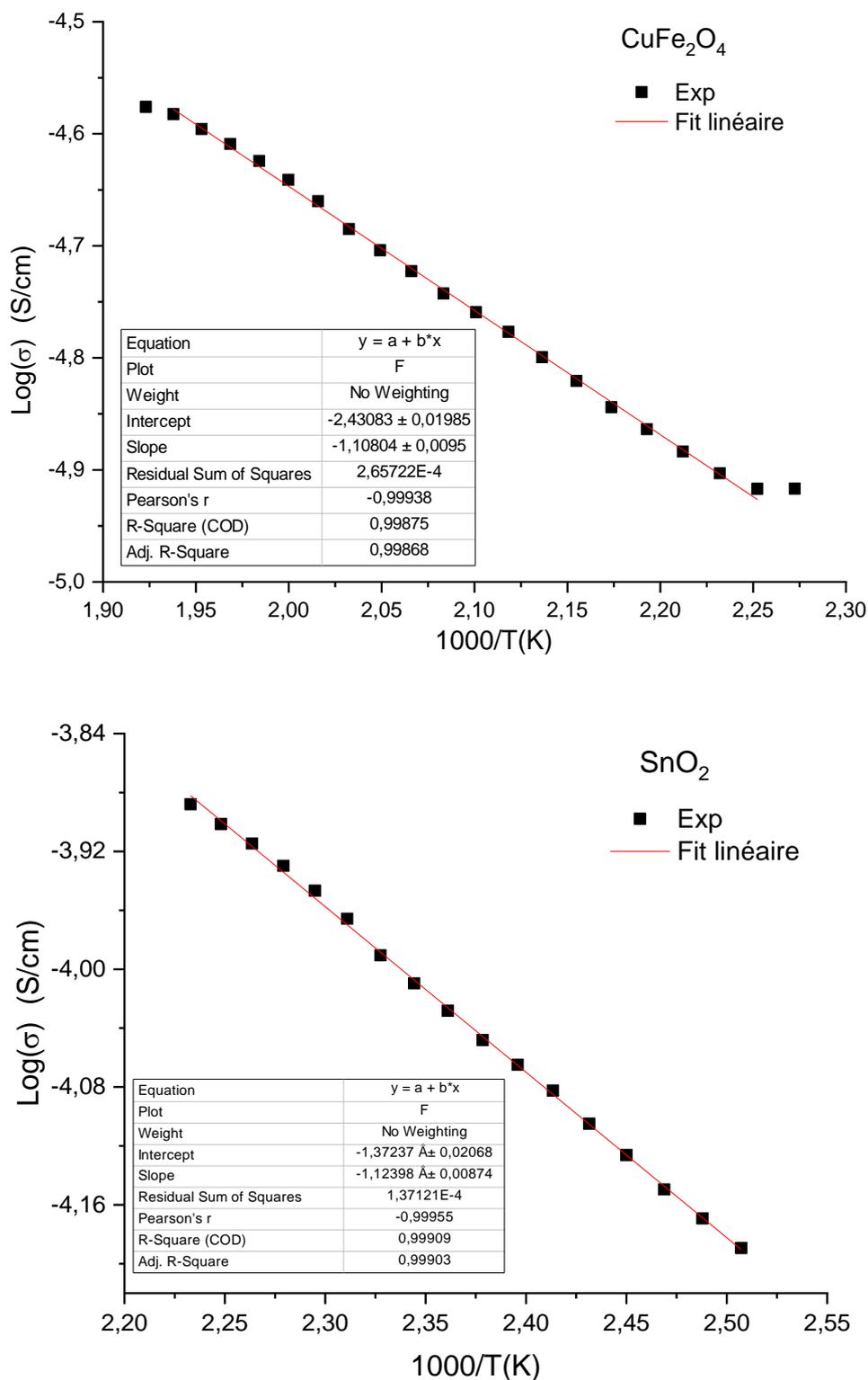


Figure III.15 : Variation de la conductivité en fonction de la température des échantillons CuFe_2O_4 et SnO_2 .

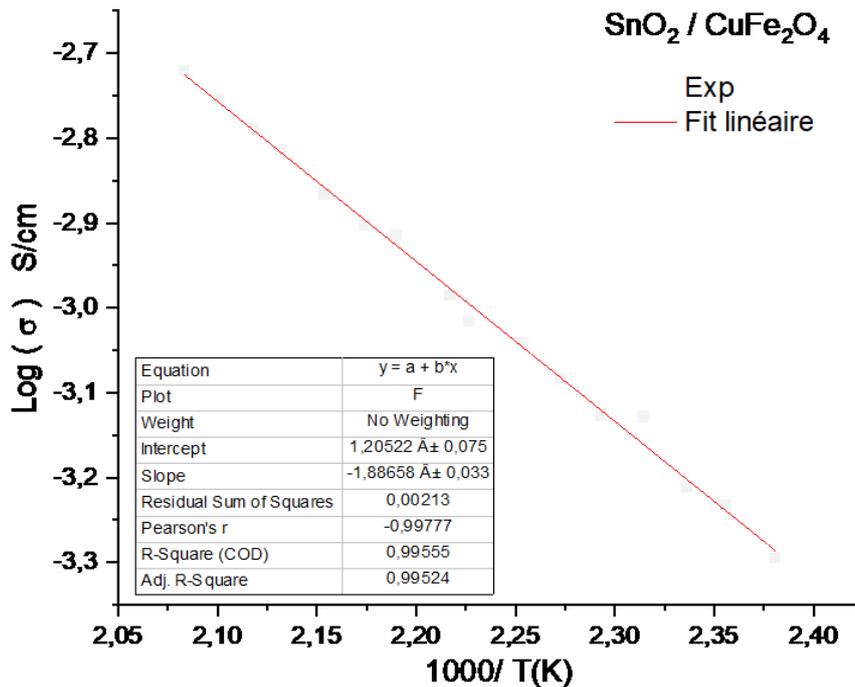


Figure III.16 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour l'hétéro-système.

Nous remarquons que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, ce qui typiquement observé dans les matériaux semi-conducteurs. Cette variation suit la loi d'Arrhenius avec une conductivité activée thermiquement selon la formule suivante :

$$\delta = \delta_0 e^{\frac{-E_a}{K_B T}}$$

Où E_a est l'énergie d'activation thermique.

- **Détermination de l'expression d'énergie d'activation**

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta_0} = e^{\frac{-E_a}{K_B T}} \Rightarrow \frac{\ln(\Delta\delta)}{\ln(10)} = \frac{\frac{-E_a}{K_B T}}{\ln(10)}$$

$$\Rightarrow \log(\Delta\delta) = -\frac{E_a}{\ln(10) K_B T}$$

$$\Rightarrow \log(\Delta\delta) = -\frac{E_a}{\ln(10) K_B \times 1000} \times \frac{1000}{T(K)}$$

$$\Rightarrow \log(\Delta\delta) = -\frac{E_a}{Cte} \times \frac{1000}{T(K)}$$

$$Cte = \ln(10) K_B \times 1000 = 2,3 \times 1,38 \times 1000 \times 10^{-23}$$

$$Cte = \frac{3174 \times 10^{-23}}{1,6 \times 10^{-19}} = 1984 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

$$Cte = 0,1984 \text{ eV}$$

$$\log(\Delta\delta) = -\frac{E_a}{0,1984} \times \frac{1000}{T(K)}$$

$$\text{On a : } \text{Pente} = -\frac{E_a}{0,1984}$$

Donc ;

$$E_a = -198,4 \times \text{pente} \quad (\text{meV})$$

On détermine les valeurs de la conductivité à partir les figures (III.25 ; III.26) et la formule suivante :

$$\log \Delta\sigma = -\sigma \implies \sigma = 10^{-\sigma}$$

	SnO ₂	CuFe ₂ O ₄	CuFe ₂ O ₄ /SnO ₂
E _a (meV)	223	219,84	374,3
δ(S/cm)	2.51×10 ⁻⁵	8.51×10 ⁻⁵	1.90×10 ⁻⁴

Tableau III.7 : L'énergie d'activation E_a et la conductivité δ d'oxyde d'étain SnO₂ et de spinelle CuFe₂O₄ et pour le système CuFe₂O₄/SnO₂.