

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université du 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

CALCUL DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES NANOSTRUCTURES SnO_2 TYPE NANOBELTS

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Présenté Par : Miada Benkartoussa

Devant le jury :

A.M.Affoune	Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma	Président
C.Ould Lahoucine	M.C.A.Univ 08 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
H.Satha	Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
A.Bezazi	Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma	Examineur

Promotion : 2011/2012



**UNIVERSITÉ 08 MAI 1945 DE GUELMA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

MEMOIRE

**Présenté en vue d'obtention du diplôme de magister en génie des procédés
Option : Génie des matériaux**

***CALCUL DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE
DES NANOSTRUCTURES SnO_2
TYPE NANOBELTS***

**Présenté par :
BENKARTOUSSA MIADA**

Promotion : 2011/2012



{Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux (1)

Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout Miséricordieux,

Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la rétribution (4).

C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous

Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),

Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,

Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,

Ni des égarés (7).}

Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

*À mes chers **parents** qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, merci de tous mon cœur.*

*À ma chère **soeur** et mon cher **frère** que dieu les garde et les protège. Je leurs souhaite tout le bonheur du monde, et je leurs dit : « Merci pour tous les beaux moments que j'ai partagé avec vous.*

*À mon **Marie** qui ma beaucoup m'aider jusqu'à la dernière minute.*

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin.

Miada

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur C. OULD LAHOUCINE, docteur à l'université 08 Mai 45 de Guelma. Qu'il me soit permis de le remercier très sincèrement et de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieux et compétent, ses enseignements et ses conseils avisés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie Monsieur A.M.AFFOUNE professeur à l'université 08 Mai 45 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur H.SATHA Professeur à l'université 08 Mai 45 de Guelma, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur A.BEZAZI, professeur à l'université 08 Mai 45 de Guelma, d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, que tous, ceux et celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

Résumés

RESUME

Un model basé sur la théorie des vibrations harmoniques du réseau d'un solide, est utilisé pour étudier les transferts de chaleur par conduction et ainsi de déterminer la conductivité thermique des nanostructures de type nano-ceintures (nanobelts) du matériau dioxyde d'étain.

La conductivité thermique est obtenue en sommant les contributions de tous les modes de vibration du système. Toutes les propriétés vibratoires, les courbes de dispersions, ainsi que les temps de relaxations sont obtenus en utilisant les données des échantillons bulk. L'effet des dimensions est pris en considération à travers l'échantillonnage de la première zone de Brillouin et la distance que peut parcourir un vecteur d'onde entre les deux limites géométriques du système nanométrique.

L'importance de la présente thèse est triple. La première réside dans la proposition d'une approche physique pour déterminer la conductivité thermique des nanostructures surtout qu'il est très difficile et des fois impossible de mesurer cette propriété thermique à cause des contraintes expérimentales et l'inexistence d'étalon à ce niveau d'échelle pour calibrer le banc d'essai expérimental.

La deuxième est qu'il sera alors possible pour ceux utilisant la méthode de la dynamique moléculaire d'évaluer les potentiels d'interaction atomique qui sont la source principale des incertitudes de cette méthode de simulation atomique. Les potentiels réels étant presque toujours différents du potentiel de Lennard-Jones souvent utilisé pour les gaz parfaits ou du Stelling-Weber pour le silicium. Une comparaison avec les résultats de la présente méthode nous donnera une indication du potentiel adéquat en utilisant une méthode inverse.

Enfin, la connaissance de la variation de la conductivité thermique du dioxyde d'étain aussi bien avec la température qu'avec les dimensions, nous permettra de fabriquer des détecteurs de produits chimique, ou des débitmètres de dimensions microscopiques ou nanoscopiques qu'on utilisera aussi bien sur les laboratoires sur puces (Lab-on-Chip) ou les Micro-Analyseurs chimique ou biologique.

L'existence au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA, Baba Hassan Alger) d'une salle blanche où il est possible de fabriquer des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) permettra de fabriquer pour la première fois en Algérie des micro détecteurs à base de dioxyde d'étain, une fois les résultats de la thèse seront satisfaisants.

Mots Clés : Nanostructures, Conductivité Thermique, Théorie Cinétique, Nanobelts du dioxyde d'étain.

ABSTRACT

A model based on the theory of the harmonic vibrations of the network of a solid, is used to study the transfers of heat by conduction and thus to determine the thermal conductivity of nanostructures of the type nano-belts (nanobelts) of the tin dioxide material.

Thermal conductivity is obtained by summoning the contributions of all the modes of vibration of the system. All the vibratory properties, curves of dispersions, as well as the relaxation times are obtained by using the data of the samples bulk. The effect of dimensions is taken into account through sampling of the first zone of Brillouin and the distance which a vector of wave between the two geometrical limits of the system can traverse nanometric.

The importance of this thesis is triple. The first lies in the proposal for a physical approach to determine the thermal conductivity of the nanostructures especially which it is very difficult and of the time impossible to measure this thermal property because of the experimental constraints and the inexistence of standard on this level of scale to gauge the experimental testing ground.

Second is that it will be then possible for those using the method of molecular dynamics to evaluate the potentials of atomic interaction which are the primary source of uncertainties of this method of atomic simulation. Real potentials being almost always different from the potential of Lennard-Jones often used for perfect gases or from the Stelling-Weber for silicon. A comparison with the results of this method will give us an indication of the adequate potential by using an opposite method.

Lastly, the knowledge of the variation of the thermal conductivity of the tin dioxide as well with the temperature as with dimensions, will enable us to manufacture detectors of chemicals, or flowmeters of microscopic or nanoscopic size as one will as well use on the laboratories on chips (Lab-one-Chip) or the Microphone-Analyzers chemical or biological.

The existence on the level of the Development center of Advanced Technologies (CDTA, Baba Hassan Algiers) of a clean room where it is possible to manufacture MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) will make it possible to manufacture for the first time in Algeria of micro the detectors containing the tin dioxide , once the results of the thesis will be satisfactory.

Key words: Nanostructures, Thermal Conductivity, Kinetic Theory, Nanobelts of the tin dioxide.

ملخص

-هناك نموذج يركز على نظرية الاهتزازات التوافقية للبلور يستعمل لدراسة الانتقال الحراري عن طريق انتقال الحرارة في الأجسام الصلبة و أيضا لحساب الناقلية الحرارية للأجسام ذات الأبعاد النانومترية من نوع (نانوبيلت) لما دة تانى أكسيد الايتين.

-تتحصل علي قيمة الناقلية الحرارية بجمع كل أنواع اهتزازات النظام، كل المميزات الاهتزازية و منحنيات التشتت و كذلك لحظات الارتخاء. يتم التحصل عليها باستعمال معطيات عينة دو الحجم الكبير. تأثير الإبعاد ماخود بعين الاعتبار عن طريق تعيين المنطقة الأولى لبريلوان و البعد الذي يستطيع اجتيازه شعاع الموجة بين حدي الجسم النانومتري.

أهمية هذه الرسالة ثلاثية. الأولى تتمثل في طرح تمثيل فيزيائي لحساب الناقلية الحرارية للأجسام النانومترية لصعوبة و في بعض الأحيان استحالة قياس الناقلية الحرارية بسبب الصعوبات التجريبية و انعدام المعايير لهذا السلم للمعايرة التجريبية الصحيحة.

ثانياً يصبح بإمكان مستعملي نظرية ديناميك الجزيئات من التحصل على قيمة الطاقة الكامنة الدرية التي تمثل الشيء الصعب في هذه النظرية. الطاقات الحقيقية دائماً تكون مغايرة لطاقة' ليونارد جونس' المستعملة للغازات المثالية أو مغايرة لطاقة' ستيلينغ وبيير' لسيليسيوم. مقارنة مع النتائج المستخلصة من هذه الرسالة يمكننا توضيح الطاقة الكامنة الدرية باستعمال النظرية العكسية.

- و أخيراً معرفة تغيرات الناقلية الحرارية لما دة تانى أكسيد الايتين مع درجات الحرارة يمكننا من صناعة كواشف للمواد الكيميائية بأبعاد نانومترية أو مكر و مترية لكي يستعمل في المخابر على شريحة (المخابر على شريحة) أو التحاليل المكر و مترية الكيميائية أو البيولوجية.

-وجود على مستوى المركز التطوري لتكنولوجيا المتقدم (بابا حسن الجزائر العاصمة) على قاعة بيضاء أين يمكن صناعة لأول مرة في الجزائر على كواشف مكر ومترية أساسها تانى أكسيد الايتين . اذا كانت نتائج الرسالة مرضية.

الكلمات الدالة

- الأجسام ذات الأبعاد النانومترية.
- الناقلية الحرارية.
- النظرية الحركية.
- النانوبيلت تانى أكسيد الايتين.

Sommaire

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciement	ii
Résumé	iii
Abstract	v
ملخص	vii
Sommaire	ix
Liste des tableaux	xii
Liste des figures	xiii
Table des notations	xv
Introduction générale	1
Références	8

Chapitre I

Généralité sur la cristallographie

I.1 Généralités	9
I.1.a Motif (Base)	9
I.1.b Nœud	9
I.1.c Vecteur de translation	9
I.1.d Maille élémentaire (primitive) du réseau	10
I.1.e Systèmes cristallins a trois dimensions	10
I.1.e.1 Réseau cubique centré	13
I.1.e.2 Réseau cubique face centré	14

I.1.f Systèmes d'indices des plans cristallins	14
I.2 Structures cristallines simples	15
I.2.a Chlorure de césium	15
Références	16

Chapitre II

La cristallographie du SnO₂

II.1 Introduction	17
II.2 Domaine d'application de SnO ₂	17
II.3 Propriétés de l'oxyde d'étain SnO ₂	18
II.3.1 Propriétés physiques	18
II.3.2 Réactions chimiques	19
II.3.3 Structure cristalline	20
II.3.3.1 Le spectre de diffraction des rayons X du SnO ₂	21
II.3.4 Structure électronique	21
II.3.5 Propriétés toxicologiques	22
II.3.5.1 Premiers secours	22
II.3.5.1.1 Inflammabilité	22
II.3.5.1.2 Stabilité	22
Références	23

Chapitre III

La première zone de Brillouin

III.1 La propriété des cristaux	24
III.2 Définition d'un rayon X	25

III.3 Diffraction des rayons X	25
III.4 La détermination du réseau d'un composé	25
III.4.1 La loi de Bragg	26
III.5 Le réseau réciproque	27
III.5.1 La première zone de Brillouin	28
III.5.1.a Application sur la détermination de la première zone de Brillouin	29
Références	31

Chapitre IV

La théorie cinétique et son application au calcul de la conductivité thermique des nanostructures type nanobelts SnO₂

IV.1 La conductivité thermique	32
IV.2 La première zone de Brillouin	33
IV.3 Les courbes de dispersions	35
IV.4 La chaleur spécifique	36
IV.5 Les temps de relaxations	36
IV.5.a Détermination des Paramètres de Temps de Relaxation	38
Références	40

Chapitre V

Validation du modèle et interprétations des résultats des calculs

Chapitre V	41
Références	53
Conclusion général	54
Annexe	1

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<i>Tableau I.1</i>	Les propriétés du réseau cubique.	12
<i>Tableau I.2</i>	Exemples de cristaux ayant la structure du CsCl.	15
<i>Tableau II.1</i>	Propriétés physique.	19
<i>Tableau V.1</i>	Paramètres des temps de relaxations pour le lissage de l'échantillon bulk de Turkes <i>et al.</i>	45

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<i>Figure I.1</i>	La composition d'un cristal.	9
<i>Figure I.2</i>	La maille primitive cubique.	10
<i>Figure I.3</i>	La maille tridimensionnelle conventionnelle.	11
<i>Figure I.4</i>	Les 14 réseaux de Bravais.	11
<i>Figure I.5</i>	La maille primitive rhomboédrique (CC).	12
<i>Figure I.6</i>	La maille primitive rhomboédrique (CFC).	13
<i>Figure I.7</i>	Les indices de Miller.	14
<i>Figure I.8</i>	La maille conventionnelle du CsCl .	15
<i>Figure II.1</i>	Le SnO ₂ est une poudre cristallisée blanche.	19
<i>Figure II.2</i>	Maille conventionnelle du SnO ₂ (structure rutile).	20
<i>Figure II.3</i>	Spectre de diffraction des rayons X du SnO ₂ .	21
<i>Figure III.1</i>	La maille primitive cubique.	24
<i>Figure III.2</i>	La maille primitive rhomboédrique.	24
<i>Figure III.3</i>	La loi de Bragg.	27
<i>Figure IV.1</i>	Cellule Unitaire du SnO ₂ Rutile.	33
<i>Figure IV.2</i>	Première zone de Brillouin de la structure Rutile.	34
<i>Figure IV.3</i>	Courbes de dispersions pour le SnO ₂ Rutile.	35
<i>Figure IV.4</i>	Chaleur Spécifique du SnO ₂ .	36
<i>Figure IV.5</i>	Différents types de mécanismes de relaxation et leurs régions d'influences.	39

Figure V.1	Comparaison des valeurs calculées de la chaleur spécifique du SnO ₂ avec ceux mesurées par différents auteurs et publiées par Guerevich <i>et al.</i>	41
Figure V.2	Première zone de Brillouin d'un réseau primaire tetragonale rutile avec les courbes de dispersions dans les directions principales.	43
Figure V.3a	Lissage de la conductivité thermique (λ // l'axe c) d'un échantillon bulk (1cm x 1cm x 8cm) des monocristaux SnO ₂ mesurée par Turkes <i>et al.</i>	44
Figure V.3b	Calculs des valeurs du rapport $(\lambda(\parallel c)/\lambda(\perp c))$ montrant l'anisotropie de l'échantillon bulk SnO ₂ .	45
Figure V.4	Conductivités thermiques mesurées et calculées par Li Shi <i>et al.</i> pour deux nanobelts de dimensions (64-nm x 108-nm) et (53-nm x 204-nm).	47
Figure V.5	Conductivités thermiques calculées par le présent modèle et celles mesurées et calculées par Li Shi <i>et al.</i> pour deux nanobelts de dimensions (64-nm x 108-nm) et (53-nm x 204-nm).	48
Figure V.6	Déplacement de la conductivité thermique d'un échantillon de LiF.	49
Figure V.7	Influence des phonons optiques et acoustique sur la valeur de la conductivité thermique dans la direction [101] des nanobelts.	50
Figure V.8	Influence des différents temps de relaxation sur la détermination de la conductivité thermique des nanobelts.	51
Figure V.9	Influence du paramètre F sur la conductivité thermique d'un nanobelt ultra fin de SnO ₂	52
Figure V.10	Influence du paramètre D sur la conductivité thermique d'un nanobelt ultra fin de SnO ₂	52

Table des notations

TABLE DES NOTATIONS

Symbole	Désignation	Unité
a	Paramètre cristallin (la largeur de la maille conventionnelle).	$[A^\circ]$
\vec{a}_1	Vecteur de translation dans le réseau directe.	
\vec{a}_2	Vecteur de translation dans le réseau directe.	
\vec{a}_3	Vecteur de translation dans le réseau directe.	
A_u	Paramètre Umklapp du temps de relaxation.	$[s.K^{-1}]$
A_{uc}, A_{ua}	Paramètres Umklapp dans la direction c et a du temps de relaxation.	$[s.K^{-1}]$
b	Paramètre cristallin (la longueur de la maille conventionnelle).	$[A^\circ]$
b	Paramètre dans le temps de relaxation.	
\vec{a}_1^*	Vecteur de translation dans le réseau réciproque.	
\vec{a}_2^*	Vecteur de translation dans le réseau réciproque.	
\vec{a}_3^*	Vecteur de translation dans le réseau réciproque.	
c	Paramètre cristallin (la hauteur de la maille conventionnelle).	$[A^\circ]$
C	La vitesse de la lumière ($3.10^8 m.s^{-1}$)	$[m.s^{-1}]$
C_p	La chaleur spécifique a pression constante	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
d	Distance entre les plans d'un cristal	$[A^\circ]$
D	paramètre dépend de la croissance du cristal	$[s^3]$
Energie	L'énergie du photon.	$[J.m.A^\circ^{-1}]$

F	La qualité des interactions des phonons avec la surface de l'échantillon.	
Frequency	La fréquence.	[THz]
$\vec{G}_{1 \rightarrow 6}$	Vecteur de translation dans le réseau réciproque, pour dessiner la première zone de Brillouin.	
h	Constante de Planck ($6.62606896 \cdot 10^{-34}$ J.s).	[J.s]
\hbar	Constante de Planck réduite [$(h/2\pi) = 1.054571628 \cdot 10^{-34}$ J.s] .	[J.s]
(hkl)	Indices du plan cristallin dans le cas positif.	
$\overline{(hkl)}$	Indices du plan cristallin dans le cas négatif.	
Intensity	L'intensité.	[Coup.min ⁻¹]
k_B	Constante de Boltzmann ($1.3806503 \cdot 10^{-23}$ m ² .Kg .s ⁻² .K ⁻¹)	[m ² .Kg .s ⁻² .K ⁻¹]
\vec{K}	Vecteur d'onde.	
N_1	Nombre de cellules dans la direction \vec{a}_1 .	
N_2	Nombre de cellules dans la direction \vec{a}_2 .	
N_3	Nombre de cellules dans la direction \vec{a}_3 .	
n_1, n_2, n_3	Des nombres entiers .	
p	Polarisation.	
\vec{r}	Vecteur de translation dans le réseau direct.	
\vec{r}'	Vecteur de translation dans le réseau direct.	
T	La température.	[K]
U (K,p)	L'énergie interne .	[J.mol ⁻¹]
V	Volume de la maille primitive.	[Å ³]
α	Angule entre l'axe \vec{y} et \vec{z} dans la maile conventionnelle du réseau direct.	[°]
β	Angule entre l'axe \vec{x} et \vec{z} dans la maile conventionnelle du réseau direct.	[°]

γ	Angule entre l'axe \vec{y} et \vec{x} dans la maile conventionnelle du réseau direct	[°]
λ	Longueur d'onde d'un rayon X.	[Å°]
λ	La conductivité thermique total.	[w.m ⁻¹ .K ⁻¹]
λ_z	La conductivité thermique dans la direction \vec{z} .	[w.m ⁻¹ .K ⁻¹]
τ	Le temps de relaxation.	[s]
τ_U	Temps de relaxation, correspond au phénomène Umklapp.	[s]
τ_{BC}	Temps de relaxation, due a la présence du limite du système.	[s]
τ_D	Temps de relaxation, due a l'interaction des phonons avec les défauts (impures).	[s]
$v(\mathbf{K},\rho)$	La vitesse du groupe.	[m .s ⁻¹]
θ_c	Angule entre le vecteur d'onde et la direction c.	[rd]
θ_D	La température de Debye.	[K]
ζ	Wave Vector	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte en 1962 que la conductivité électrique du ZnO peut changer d'une manière dramatique en présence des gaz réactifs, il y a eu beaucoup de recherches qui ont été faites sur les applications des oxydes de semi-conducteurs comme détecteurs de gaz. La majorité de ces applications ont adoptées le SnO₂ comme matériau détecteur à cause de sa très grande sensibilité et stabilité. SnO₂ est naturellement du type-n. Lorsqu'un détecteur SnO₂ est exposé à un milieu oxydant, les molécules d'oxygène sont absorbées au niveau de la surface du SnO₂ et donc les électrons sont enlevés de la surface ce qui se traduit par une variation de la conductivité électrique. Généralement les détecteurs de gaz SnO₂ ont été fabriqués sous forme de films fins. Si leur sensibilité est acceptable il reste que le temps pour qu'un gaz s'infiltré dans la couche externe du SnO₂ et est absorbé reste relativement important.

Récemment, des structures semi-conductrices monodimensionnelles (1D) incluant des nanofils, nanotubes et nanobelts ont attirés considérablement l'intérêt des chercheurs pour leurs potentiels comme des blocks de fabrication différents nano-systèmes. A cause d'un rapport surface/volume très important, les 1D nanostructures ont au tout début été utilisées comme des détecteurs chimiques.

En dépit des avantages des instruments optoélectroniques basés sur les nanofils, ils présentent énormément de difficultés et défis technologiques pour leur alignement, leurs assemblages ou encore les contacts électriques. Aussi, les chercheurs se penchent actuellement de plus en plus vers l'utilisation des nanobelts comme détecteurs chimiques.

Un autre déficit actuel de l'humanité qui s'est considérablement agrandi depuis l'accident récent de la centrale nucléaire de Fukushima (Japon), est la production de l'électricité à partir de l'énergie solaire, et remplacer ainsi la filière nucléaire. Les rendements des cellules photovoltaïques actuels reste au-deçà des niveaux requis pour une production à même de satisfaire la demande pas seulement des pays développés, mais aussi des pays en voie de développement comme l'Algérie. Un nouvel axe de recherche actuel est de fabriquer les cellules photovoltaïques en utilisant des nanostructures dans le but d'augmenter leur figure de mérite.

Il faudra donc trouver des nanostructures avec des conductivités thermiques faibles, des conductivités électriques élevées, qui peuvent aussi être alignés verticalement, et être robuste. Sur ces deux derniers points, les nanofils ne sont pas trop recommandés.

Pour répondre à tous ces défis scientifiques et technologiques, les nanostructures types nano-ceintures (nanobelts) restent donc une excellente alternative pour les nanofils. De plus, les processus de fabrication en masse restent relativement moins complexes que pour les nanofils. Cependant, il reste à caractériser les nanobelts, en mesurant leurs conductivités électriques et thermiques, ainsi que la figure de mérite ZT (cellules photovoltaïques) [1-5].

La caractérisation thermique des nanostructures est fondamentale pour la compréhension des phénomènes gouvernants les transferts de chaleur par conduction, et ainsi de mieux comprendre leur fonctionnement et les problèmes thermiques dans les systèmes où ils seront utilisés comme par exemple : dans les systèmes électroniques, micro-électro-mécaniques (MEMS), les systèmes de conversion de l'énergie utilisant l'effet thermoélectrique ou photovoltaïque, les laboratoires sur puces (Lab.-on-Chip) ainsi que les supers isolants.

La conductivité thermique de ces structures peut être soit mesurée ou bien calculée. Si la mesure de la conductivité thermique est assez bien maîtrisée au niveau du bulk, très peu a été fait au niveau des nanostructures, elle demeure de ce fait un véritable déficit scientifique qui n'a pu être relevé que par quelques laboratoires hyper sophistiqués dans le monde, et pour certaines nanostructures seulement, comme par exemple les carbones nanotubes ou les nanostructures (nanofilms tout particulièrement) de silicium.

Certains modèles analytiques basés sur une analyse théorique rigoureuse, et les simulations numériques d'un autre côté, donnent des informations fiables sur les phénomènes de des transferts de chaleur que ce soit aux niveaux des échelles microscopiques ou même des fois nanoscopiques.

Ils peuvent en principe, prédire d'une manière précise la conductivité thermique des nanostructures qui ne sont pas encore produites dans les laboratoires, ou bien de celles qui sont difficile à mesurer expérimentalement.

Cependant, avant d'utiliser une de ces méthodes pour prédire les conductivités thermiques des nanostructures, il est nécessaire de vérifier les résultats des calculs obtenus en les comparant aux mesures expérimentales, car c'est la seule manière de vérifier si oui ou non cette méthode peut prédire la valeur exacte de la conductivité des nanostructures.

Dans ce contexte, le silicium apparaît comme le matériau solide le plus intéressant, puisqu'il a été largement utilisé pour la conception des composants microélectroniques. De plus, les cristaux de silicium de différentes configurations géométriques ont été produits avec des dimensions caractéristiques allant de quelques nanomètres jusqu'à quelques centimètres.

La conductivité thermique du silicium bulk a été mesurée sur une large plage des températures depuis 1960. Les structures de type super-réseaux, nanofilms, nanofils et nano-poreux de silicium, ont aussi été mesurés expérimentalement.

Si les concentrations électroniques sont faibles, ce qui est le cas pour les structures en silicium intrinsèques ou peu dopés, le transfert de chaleur due aux électrons est négligeable comparativement à celui des phonons.

Finalement, lors des mesures expérimentales de la conductivité thermique des nanostructures en silicium, les conditions sont telles que les transferts radiatifs sont négligés par rapport à ceux des phonons. Pour toutes ces raisons, le silicium est un matériau qui peut être considéré comme benchmark pour les modèles prédictifs comme celui qu'on utilisera dans la présente thèse.

Les modèles permettant des calculs analytiques de la conductivité thermique dominée par les phonons, sont en général basés sur l'utilisation de la théorie cinétique des gaz avec l'approximation du temps de relaxation [6,7].

Ils demandent la connaissance des propriétés des phonons à savoir : les courbes de dispersions ou les densités d'états et les temps de relaxations. Pour des modèles simples, une vitesse de groupe constante ainsi qu'un seul temps de relaxation peuvent être considérés pour tous les modes de vibrations que ce soit transversal ou longitudinale. Cependant, pour des modèles plus complexes, les vitesses de groupes sont calculées à partir des courbes de dispersions et le temps de relaxation peut dépendre de la polarisation. Les variations du temps de relaxation avec la température dépendent de deux phénomènes : la variation de la densité des phonons avec la température donnée par la distribution de Planck, et la variation des vibrations anharmoniques avec le niveau de la température [8,9].

Plusieurs expressions analytiques ont été proposées pour le temps de relaxation, dans lesquelles les paramètres sont déterminés de manière à lisser la courbe donnant la variation de la conductivité thermique avec la température. Dans ces expressions, la fréquence des phonons se situe entre les valeurs 0 et un certain maximum, ce qui veut dire que leurs longueurs d'onde se situent entre l'infini et une valeur minimale [8].

Pour chaque système, il faudra toujours vérifier que la contribution à l'énergie totale des phonons avec des longueurs d'onde plus grandes que les dimensions du système considéré, (qui n'existent pas en réalité mais qui sont comme même pris en considération dans ces modèles) sont négligeables en comparaison avec les contributions des autres phonons.

Qualitativement, pour les petits systèmes aux basses températures, cette condition peut ne pas être vérifiée et la conductivité thermique peut être surestimée.

Plus les dimensions caractéristiques des nanostructures diminuent, l'influence des limites géométriques devient de plus en plus importante. Ceci conduit à une modification significative des propriétés vibratoires, les courbes de dispersions et/ou les temps de relaxations de la matière comparativement aux propriétés du bulk.

Une manière de tenir compte de cet effet est d'utiliser les simulations d'échelle atomique, en particulier la méthode de la dynamique moléculaire classique.

Le principal mérite de cette approche est qu'elle tient compte d'une manière explicite des effets anharmoniques (approche déterministe), malgré le fait qu'elle néglige les effets quantiques des phonons, ce qui est particulièrement important aux basses températures [10].

Dans les simulations en dynamique moléculaire classique, le nombre moyen des phonons ne dépend pas de leur fréquence de vibration. Ce qui limite l'utilisation de la méthode MD aux hautes températures. De plus, à cause d'un temps machine en calcul très important, cette méthode ne peut être utilisée qu'aux systèmes avec des dimensions nanométriques. La dimension maximale qui peut être simulée dépend de la nature du matériau étudié et de la forme géométrique de la nanostructure, mais elle reste toujours très inférieure à 1mm.

Dans les simulations MD, les propriétés vibratoires dépendent du potentiel interatomique utilisé pour le calcul des forces d'interactions entre les atomes du système. Leurs variations avec le niveau de la température et les dimensions du système spécialement pour les tout petits systèmes, sont automatiquement prises en compte [10].

La qualité du potentiel interatomique est capitale pour la fiabilité des résultats des simulations MD. Pour le silicium, plusieurs potentiels interatomiques ont été proposés dans la littérature. Le potentiel de Stilinger-Weber SW a été utilisé avec beaucoup de succès dans les calculs de la conductivité thermique, la température de fusion, la constante d'élasticité, les courbes de dispersions, et le coefficient d'expansion thermique du silicium bulk par MD.

Les calculs de la conductivité thermique proposés dans cette thèse adoptent la théorie cinétique comme approche. Cette méthode a été utilisée pour les calculs de nanostructures de silicium et validée expérimentalement, ce qui a permis de l'utiliser pour la première fois pour les nanostructures (nanofils, nanofilms et nanobelts ou ceintures) de ZnO [11,12]. Cependant, elle n'a jamais été utilisée pour le SnO₂, et ca sera donc une opportunité de comparer nos résultats aux mesures faites par Li Shi et *al.* [13]

La présente thèse de Magister est organisée comme suite: le chapitre I présente les éléments essentiels de la cristallographie. Le chapitre II traite le cas spécial du SnO₂ [14-15], le chapitre III c'est pour la première zone de Brillouin, alors que dans le chapitre IV on présentera la théorie cinétique des gaz et son application pour le calcul de la conductivité thermiques des nanostructures. Dans le chapitre V les résultats des calculs pour des structures types nanobelts seront présentés, ainsi que la comparaison avec les mesures expérimentales de Li Shi et al. Enfin la conclusion.

Références :

- [1] **Young-Jin Choi, *Al.***, Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity, *Nanotechnology* 19, 095508 (4pp), (2008).
- [2] **W. P. Zheng, Z. R. Dai, Z. L. Wang**, Nanobelts of Semiconducting Oxides, *Science*, 291, p.1947-1949 ,(2001).
- [3] **X. Y. Kong ,Y. Ding, R. Yang ,Z. L. Wang**, Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts, *Science*, 303, p.1348, (2004).
- [4] **C. Yu, Q. Hao , S. Saha, L. Shi, X. Kong , Z. L. Wang**, Integration of Metal Oxide Nanobelts with Microsystems for Nerve Agent Detection, *Appl. Phys. Letts.*, 86, p. 063101, (2005).
- [5] **E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri ,Z. Pan, Z. L. Wang** , Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 81, pp.1869-1871 ,(2002).
- [6] **J. Callaway**, Model of Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures, *Physical Review*, 113, pp. 1046-1051 ,(1959).
- [7] **R. Peierls**, On the Kinetic Theory of Thermal Conduction in Crystals, *Ann. Phys.* 395(8), pp.1055-1101 ,(1929).
- [8] **A. Majumdar**, Microscale Energy Transport in Solids, in *Microscale Energy Transport*, Tien, C.-L., Majumdar, A., and Gerner, F. M., eds., Taylor and Francis, Washington, D.C., pp. 1–94 , (1998).
- [9] **C. Kittel**, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1996).
- [10] **P. Chantrenne, L. J. Barrat**, Finite Size Effects in Determination of Thermal Conductivities: Comparing Molecular Dynamics Results with Simple Models, *ASME J. Heat Transfer*, 126, pp.577–585, (2004).

- [11] **P. Chantrenne , C. Ould Lahoucine**, Prediction of the thermal conductivity of ZnO nanostructures , ASME J. Heat Transfer (in press).
- [12] **C. Ould Lahoucine , P. Chantrenne ,** Thermal Conductivity of ZnO Nanobelts ,Journal of Applied Physics (in press).
- [13] **L. Shi, Q. Hao , C. Yu, N. Mingo, X. Kong , Z. L. Wang**, Thermal Conductivities of Individual Tin Dioxide Nanobelts, Appl. Phys. Lett. 84(14), pp.2638–2640,(2004).
- [14] **Guerevich , Al**, Low-temperature heat capacity of tin dioxide: new standard data on thermodynamic functions, Thermochemica Acta 421 pp 179–184 ,(2004)
- [15] **Parlinski , Kawazoe ,** initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure ,Eur. Phys. J. B 13, pp. 679-683, (2000).

Chapitre I
Généralité sur la
crystallographie

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LA CRISTALLOGRAPHIE

I.1 Généralités

I.1.a Le motif (une base)

La plus petite entité chimique qui se produit à l'intérieure du cristal, il peut être un atome ou plusieurs atomes, il faut que tous les bases ou les motifs qui existe dans le cristal soient identique et avec la même orientation et superposé sur des nœuds [1].

I.1.b Le nœud

Point d'un réseau, sommet d'un parallélépipède sur le quelle les bases vont être superposés [2], cela est illustré sur la figure suivante.

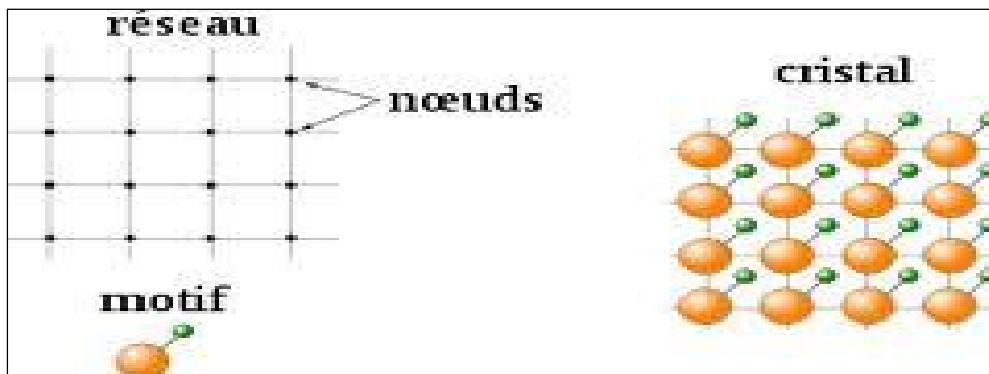


Figure I.1 : La structure d'un cristal [3].

I.1.c Le vecteur de translation

Le réseau est défini par 3 vecteurs de translation $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}_1 u_1 + \vec{a}_2 u_2 + \vec{a}_3 u_3 \quad (\text{I.1})$$

Où :

u_1, u_2, u_3 sont des entiers arbitraires ; l'ensemble des points \vec{r}' défini par (I.1) construit un réseau .

Les vecteurs de translations $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont dites primitifs car ils caractérisent une maille primitive qui porte le plus petit volume [4].

I.1.d La maille élémentaire (Primitive) du réseau

La maille primitive ou maille élémentaire possède un volume minimal, elle permet de remplir tout l'espace si on lui applique les opérations de translations cristallines [5]. Si la maille primitive est un cube, on a 8 sommets où chaque sommet est un nœud en commun avec 8 mailles.

$$8 \cdot (1/8) = 1 \quad (I.2)$$

Le volume est $V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3|$; le cube est défini par les axes primitifs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ [6], et cela est illustré dans la figure I.2 par .

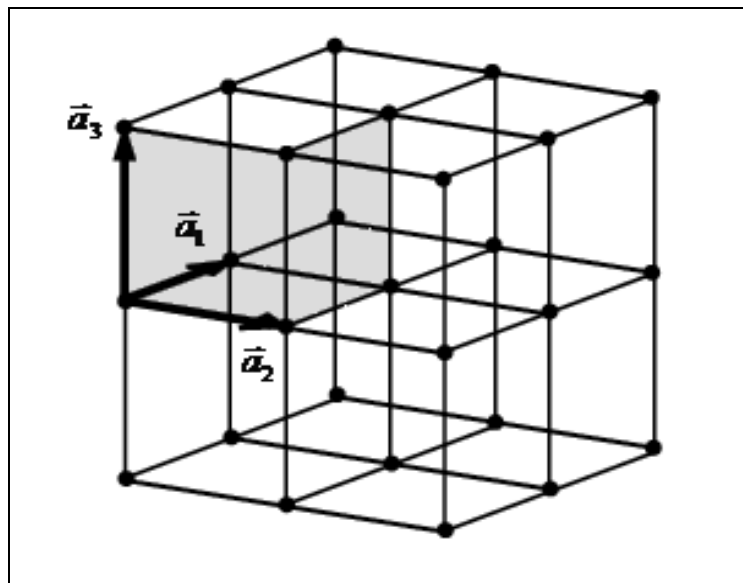


Figure I.2 : La maille primitive cubique [7].

I.1.e Le systèmes cristallins à trois dimensions

Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits par les 7 systèmes cristallins, dans chaque système cristallin on a plusieurs types de réseaux et il y a 14 réseaux de Bravais classés dans la figure I.4.

La distinction entre les systèmes se fait en donnant les relations qui relient les paramètres cristallins a , b , c , et les angles α, β, γ qui sont représenté sur la figure I.3 et la figure I.4 [2].

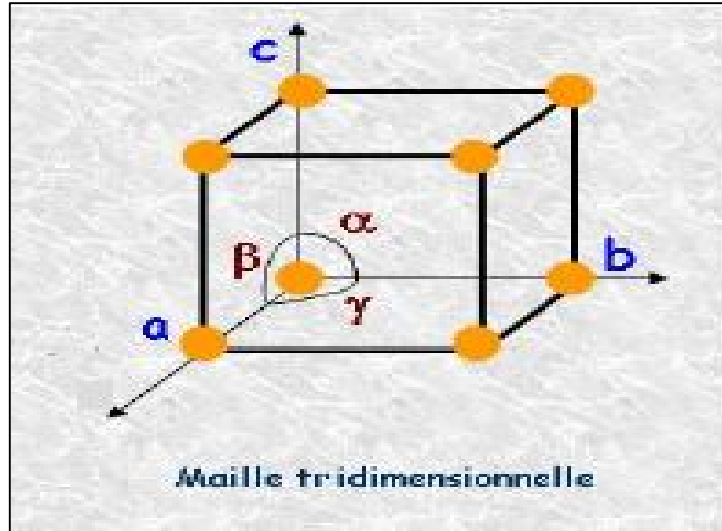


Figure I.3 : La maille tridimensionnelle conventionnelle [2].

<p>Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p> <p>I </p> <p>F </p>
<p>Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p> <p>I </p>
<p>Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p> <p>I </p> <p>F </p> <p>C </p>
<p>Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$</p>	<p>P </p>
<p>Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$</p>	<p>P </p> <p>C </p>
<p>Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>P </p>

4 types de réseau
 P Primitif
 I centré
 F toutes faces centrées
 C 1 face centrée
 + 7 systèmes cristallins
 = 14 réseaux de BRAVAIS

Figure I.4 : Les 14 réseaux de Bravais [2].

Prenant comme exemple le système cubique, où il possède 3 réseaux différents, le plus simple c'est : le cubique simple (cs) où la maille qu'il correspond est une maille primitive ; les deux autres réseaux sont cubique centré (cc) et cubique face centré (cfc) [8].

Les caractéristiques des trois mailles différentes qui correspondent aux trois réseaux sont regroupées dans le tableau I.1 [4].

Tableau I.1 : Les propriétés du réseau cubique [4].

Type de la maille	CS	CC	CfC
Propriété			
Volume de la maille conventionnelle	a^3	a^3	a^3
Nombre de noeuds par maille	1	2	4
Volume de la maille élémentaire	a^3	$(1/2) a^3$	$(1/4) a^3$
Nombre de plus proches voisins	6	8	12
Nombre de seconds voisins	12	6	6

La maille primitive d'un réseau cubique centré est représentée sur la figure I.5 .

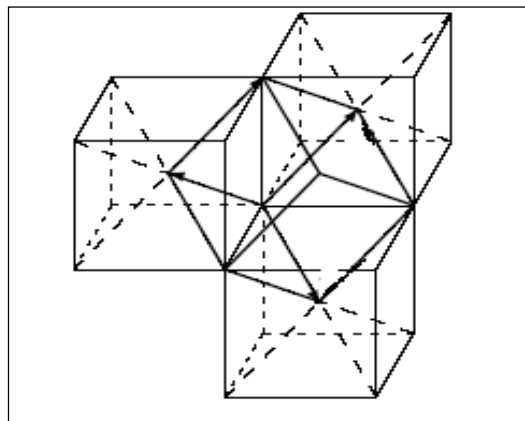


Figure I.5 : La maille primitive rhomboédrique (CC) [9].

Dans cette figure on montrant la maille primitive qui se caractérise par un rhomboèdre de coté $\frac{1}{2}a\sqrt{3}$ et d'angle $109^{\circ}28'$.

La maille primitive d'un réseau cubique face centrée est représentée sur la figure I.6.

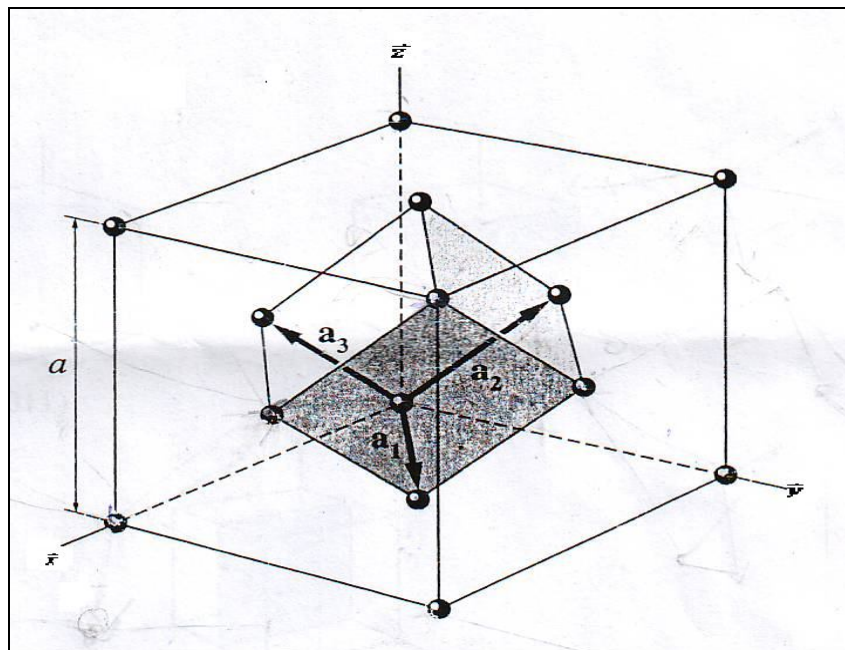


Figure I.6 : La maille primitive rhomboédrique (CFC) [9].

Dans cette figure on montrant la maille primitive qui se caractérise par un rhomboèdre d'angle 60° .

Les vecteurs de translations primitifs sont calculés de cette façon [4] :

I.1.e.1 Réseau cubique centré

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1 = (a/2) [\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}]; \\ \vec{a}_2 = (a/2) [-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}]; \\ \vec{a}_3 = (a/2) [\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}]; \end{array} \right. \quad (I.3)$$

Ici $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ sont des vecteurs des coordonnées cartésiennes.

I.1.e.2 Réseau cubique face centré

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1 = (a/2) [\vec{x} + \vec{y}] ; \\ \vec{a}_2 = (a/2) [\vec{y} + \vec{z}] ; \\ \vec{a}_3 = (a/2) [\vec{x} + \vec{z}] ; \end{array} \right. \quad (\text{I.4})$$

I.1.f Systèmes d'indices des plans cristallins

Les indices sont déterminés par les règles suivantes :

- ✓ Trouver les points d'intersections de ce plan avec les axes (ces axes peut être primitifs ou non).
- ✓ Prendre l'inverse des nombres trouvés et se ramener à trois entiers, les plus petits possibles, dans le même rapport entre eux, le résultat est placé entre parenthèses (hkl) ce sont les indices du plan.
- ✓ Si un plan coupe la partie négative d'un axe, l'indice correspondant est négatif, le signe moins est placé au-dessus de l'indice (hkl)

Exemple : pour le plan dont les points d'intersection sont 4, 1, 2, les inverses sont 1/4, 1, 1/2, les plus petits entiers étant dans le même rapport sont (142) [10].

Les indices de quelques plans d'un réseau cubique simple sont donnés dans la figure I.7 .

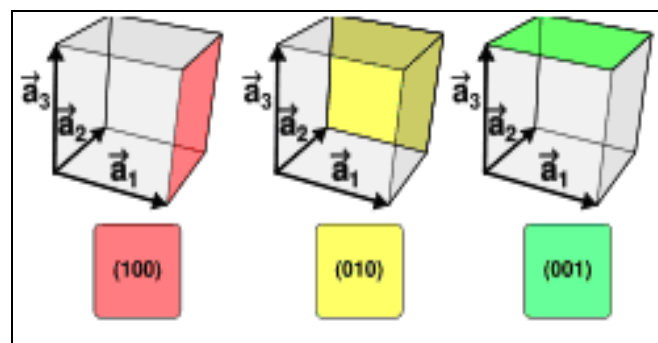


Figure I.7 : Les indices de Miller [11].

On peut trouver des plans qui sont parallèle, exemple on a des plans qui sont parallèle au plan (100) prenant comme exemple (200) coupant l'axe en 1/2, on peut dire que {100} est une famille de plan [10].

I.2 Les structures cristallines simples

Nous décrivons ci-dessous brièvement quelques structures cristallines simples.

I.2.a Le chlorure de césium

La structure du chlorure de césium est illustrée dans la figure I.8 ; le réseau de Bravais est cubique simple ; la base comporte un ion de Cs^+ et Cl^- , le césium en (000) et le chlore en $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ [12].

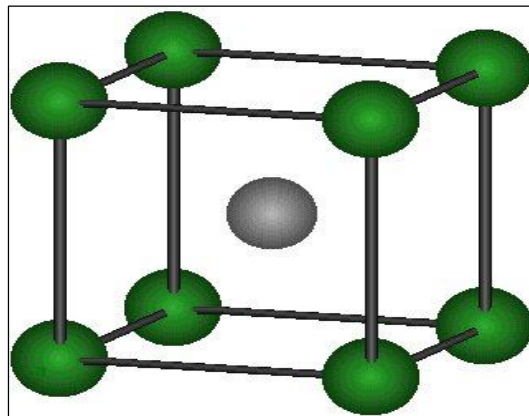


Figure I.8 : La maille conventionnelle du CsCl [12].

Le tableau I.2 suivant donne des exemples de cristaux ayant la structure de CsCl .

Tableau I.2 : Exemples de cristaux ayant la structure du CsCl [13].

Cristal	a (Å)
CsCl	4.12
CsBr	4.29
CsI	4.57

Référence :

- [1] **Claude Anies**, Chapitre XIV ; Eléments de cristallographie, Klub, Chimie cours, consulté le 02 Janvier 2011.
- [2] **M. Katih**, Structure cristalline, Faculté des sciences de Tétouan, consulté le 02 Janvier 2011.
- [3] http://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_a_la_Science_des_matériaux/le_cristal_parfait, consulté le 02 Janvier 2011.
- [4] **Charles Kittel**, Physique de l'état solide, Dunod. 8^{ème} édition.
- [5] **Dieter Schwarzenbach , Gervais Chapuis**, Cristallographie, Revue et augmentée, Presses Polytechnique et Universitaire Romandes. 2^{ème} édition.
- [6] Chapitre12, Description des structures cristallines, JL08/09-Ich041, consulté le 04 Janvier 2011.
- [7] Generic user for the MESO group 2002-03-14, consulté le 17 Janvier 2011.
- [8] **Jean –Jaques Rousseau**, Physique et simulation numériques, Faculté des sciences exacte et naturelles, consulté le 17 Janvier 2011.
- [9] Physique des semi-conducteurs, Cristallographie, consulté le 01 Octobre 2011.
- [10] **Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérold Zambell**, Introduction à la science des matériaux, PPUR Presses Polytechniques et Universitaires Randes, consulté le 01 Octobre 2011.
- [11] [fr. wikipedia.org/wiki/Indices_de_Miller_et_indices_de_direction](http://fr.wikipedia.org/wiki/Indices_de_Miller_et_indices_de_direction), consulté le 13 Janvier 2011.
- [12] Poipech .1999-Nouvelles visions des quasi-cristaux –pour la science, consulté le 11 Octobre 2011.
- [13] **W. Neil Ashcroft, N. David Mermin**, Physique des solides, EDP sciences, consulté le 15 Octobre 2011.

Chapitre II

La cristallographie du
SnO₂

CHAPITRE II

LA CRISTALLOGRAPHIE DU SnO_2

II.1 Introduction

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 [1].

II.2 Domaines d'application de SnO_2

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ jaune, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bleu-gris, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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. Des films plus épais (1 μm) fournissent des couches électriquement conductrices qui, après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres).

Les systèmes à base de 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°C . Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX (DeNOX). Teraoka et coll. 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 SnO_2 est actif dans des réactions de DeNOx par CO en présence de O_2 à 180°C .

Enfin, grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO, H_2S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [2].

II.3 Propriétés de l'oxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain est solide poudreux, blanc-gris, inodore un oxyde transparent type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et il est stable vis à vis de l'atmosphère, en anglais c'est Tin dioxide [3].

II.3.1 Propriétés physiques

Le dioxyde d'étain est un solide diamagnétique incolore, semiconducteur et amphotère, prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche figure II.1. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain.



Figure II.1 : Le SnO₂ est une poudre cristallisée blanche [4].

Il cristallise avec la maille du rutile, dans laquelle les atomes d'étain ont une coordinence égale à 6 et les atomes d'oxygène ont une coordinence égale à 3. SnO₂ est généralement considéré comme un semiconducteur de type *n* à déficit d'oxygène [4].

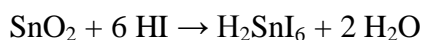
Dans ce tableau nous regroupant quelques propriétés physiques.

Tableau II.1 : Propriétés physique [5].

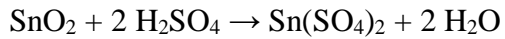
Propriété	Valeur
Masse moléculaire	150,7 g.mol ⁻¹
Densité	6,95 g/ml à 20 °C
Point d'ébullition	2330 °C
Point de fusion	1630 .00°C

II.3.2 Réactions chimiques

Le dioxyde d'étain est purifié par réduction jusqu'à l'étain puis combustion de ce dernier à l'air libre. Les oxydes d'étain se dissolvent dans les acides. Les acides halogénohydriques attaquent SnO₂ pour donner des hexahalostannates tels que [SnI₆]²⁻. La réaction d'un échantillon attaqué par de l'acide iodhydrique HI pendant plusieurs heures a été décrite :



De la même façon, SnO_2 se dissout dans l'acide sulfurique H_2SO_4 pour donner le sulfate d'étain(IV) $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$:



SnO_2 se dissout dans les bases fortes pour donner des stannates, par exemple avec l'hydroxyde de sodium NaOH pour donner du stannate de sodium Na_2SnO_3 . La dissolution dans l'eau du mélange fondu SnO_2/NaOH donne l'espèce chimique $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]_2$ [4].

II.3.3 Structure cristalline

L'oxyde d'étain SnO_2 cristallise dans le système tétragonal rutile (figure II.2) représenté avec les paramètres suivants : $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.186 \text{ \AA}$.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygènes [3].

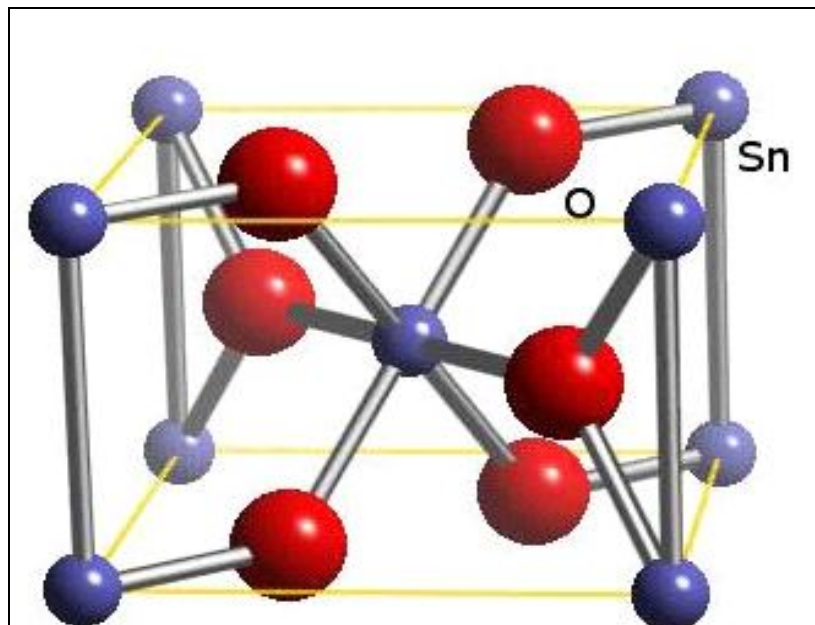


Figure II.2 : Maille conventionnelle du SnO_2 (structure rutile) [3].

II.3.3.1 Le spectre de diffraction des rayons X du SnO₂

Le spectre de diffraction des rayons X du SnO₂ est illustré dans la figure ci-dessous.

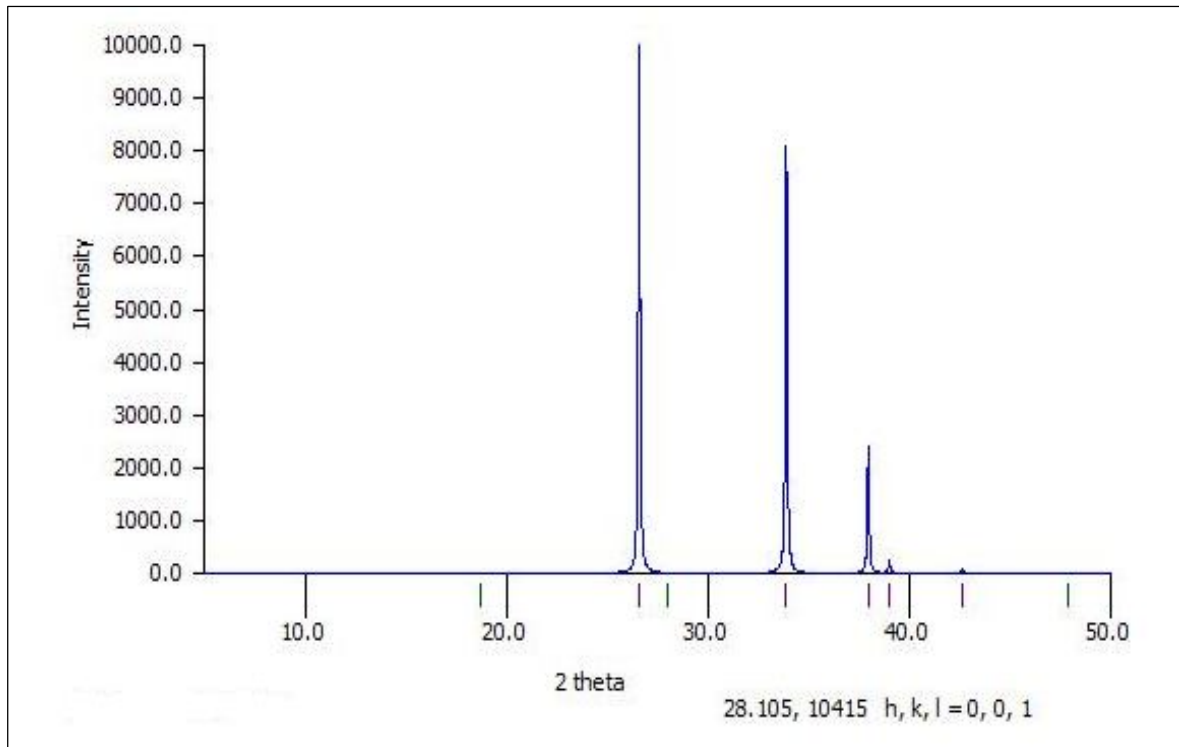


Figure II.3 : Spectre de diffraction des rayons X du SnO₂ [6].

II.3.4 Structure électronique

Sous sa forme stoechiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris.

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-stoechiométrie dans le SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al. ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stoechiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10^{-3} et 10^{-2} % at. La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène [1].

II.3.5 Propriétés toxicologiques

Ce produit peut provoquer :

- Des vomissements, diarrhée; irritation légère et d'autres choses.

II.3.5.1 Premiers secours

Rincer les yeux avec beaucoup d'eau, laver la peau au savon et à l'eau, amener la personne dans un endroit aéré. Si elle ne respire pas, lui donner la respiration artificielle. Appeler un médecin. En cas d'ingestion, faire boire une grande quantité d'eau.

II.3.5.1.1 Inflammabilité

Ce produit est ininflammable

II.3.5.1.2 Stabilité

Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Lorsqu'il est chauffé fortement, le produit émet des fumées toxiques [5].

Référence :

[1] **Wael Hamd** , Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface,2009 .

[2] **Nicolas Sergen**, Dioxyde d'étain : synthèse ; caractérisation et étude des interfaces avec différents gaz polluant ; application a la catalyse DeNO_x , Thèse de doctorat en Génie des procédés ,2003.

[3] **Kahina Lagha Menouer** , Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de doctorat en électronique ,2011.

[4] fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_d'etain ,consulté le 03 Janvier 2012.

[5] reptox.csst.qc.ca/produit.asp?no_produit=9696...Dioxyde, consulté le 03 Janvier 2012.

[6] Banque de donnés, ICSD (inorganic crystal structure database).

Chapitre III

La première zone de Brillouin

CHAPITRE III

LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

III.1 La propriété des cristaux

Les cristaux possèdent la propriété de la périodicité des bases, la périodicité des bases c'est la répétition des bases selon des vecteurs de translation, prenant comme exemple [1] :

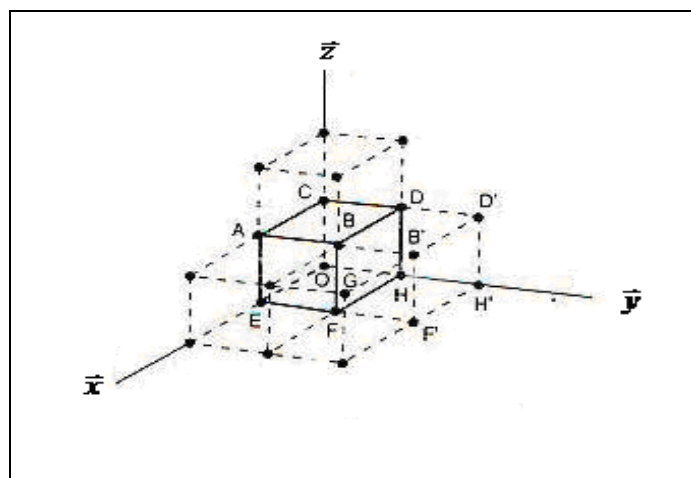


Figure III.1 La maille primitive cubique [1]

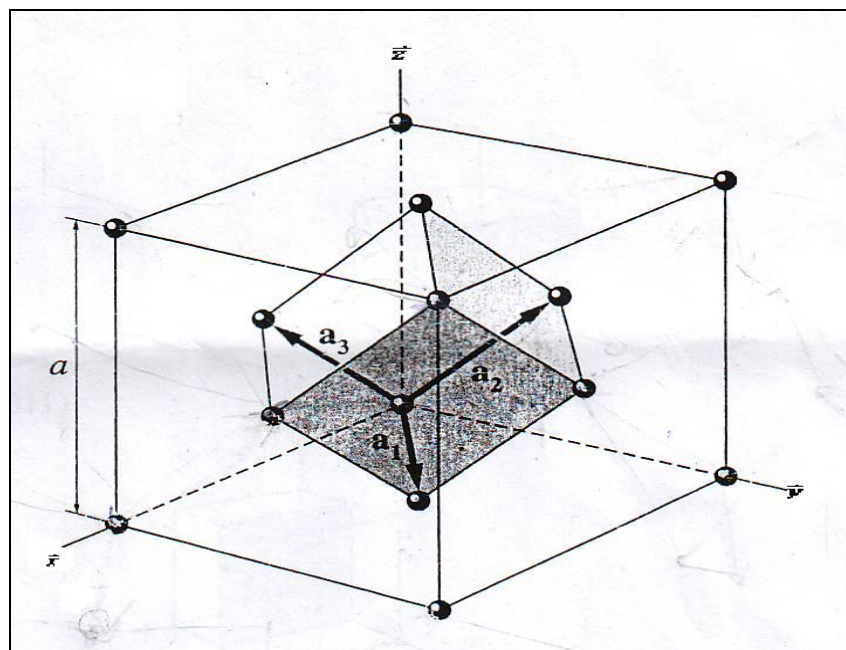


Figure III.2 La maille primitive rhomboédrique [2]

Dans la maille cubique simple, on a :

- Répétition de la base O selon OH qui représente un vecteur de translation primitive \vec{a}_2 , nous donne la base H.
- Parmi les vecteurs de translation on a : $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{a}_1 + \vec{a}_2$.

Dans la maille cubique face centré, on a :

- Répétition de O selon le vecteur $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$
- Parmi les vecteurs de translation on a : $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$ [1].

III.2 Définition d'un rayon X

Le rayon X est une propagation ou déplacement des photons, chaque photon est une énergie associé à un champ électrique et un champ magnétique.

$$L' \text{énergie} = h \times C / \lambda \quad \text{(III.1)}$$

h : Constante de plank.

C : vitesse de la lumière 3×10^8 m/s.

λ : longueur d'onde (m,,nm, cm)

III.3 Diffraction des rayons X

Sous l'action du champ électrique d'un rayon X incident les électrons qui se trouvent dans les atomes d'une base d'un cristal sont mis en vibration, ces électrons qui vibrent vont monter vers les hauts niveaux énergétique, donc on a un état d'excitation des électrons, après ils vont céder de l'énergie pour revenir a l'état naturel, cette énergie est un photon du rayon X diffracté avec la même λ et θ que celle du rayon X incident. [3].

III.4 La détermination du réseau d'un composé

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale car elle permet de déterminer le système cristallin par exemple : cubique, ainsi que le réseau par exemple face centré, simple, centré, et cela se fait par des étapes :

Etape (1) : détermination des angles de diffraction.

Etape (2) : détermination du système cristallin.

Etape (3) : détermination du réseau cristallin.

Pour cela on utilise un diffractomètre, on a un pour le premier type du cristal et un autre pour le deuxième type du cristal, le premier type du cristal c'est le monocristal et c'est un seul cristal avec un grand volume ; le deuxième c'est le polycristal et se sont plusieurs cristaux avec un petit volume, prenant comme exemple le BRUCKE R-AXS type08, c'est un diffractomètre pour le polycristal.

. Dans cette appareil on a un tube a rayon X qui produit les rayons X avec une source qui est le cuivre avec une longueur d'onde 1.541838\AA , on utilise une petite longueur d'onde pour que le rayon puisse pénétrer entre les bases pour passer a l'autre plans.

Le diffractomètre a la fin nous donne I et θ , on a la diffraction car on a la loi de Bragg car la condition de diffraction c'est Bragg, après l'utilisateur fait entrer ces valeurs dans un logiciel dans un micro pour obtenir un spectre avec des piques, mais on travail avec les angles des piques bien définit car ces piques caractérisent toujours notre composé mais les autres souvent caractérisent les imputées et pas tous les angles, en général que le maximum [4].

III.4.1 La loi de Bragg [6]

Le faisceau qui sort du tube a rayon X soit monochromatique (une seul longueur d'onde entre les rayons), parallèle, pénètre dans un cristal périodique, et la loi de Bragg (figure III.3) c'est :

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \tag{III.2}$$

n : indice de diffraction.

λ : longueur d'onde.

d : distance entre les plans.

θ : angle de Bragg .

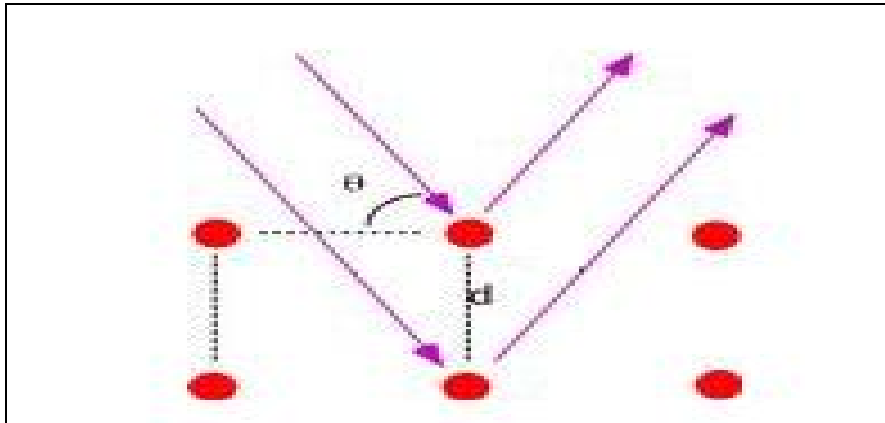


Figure III.3 La loi de Bragg [5].

Après avoir ces angles de Bragg, on peut accéder à la 2^{ème} étapes qui est la détermination du système, on utilise des logiciels par exemples le dicvol 06, qui consiste à faire entrer les valeurs de θ obtenu de la première étape pour nous donner le système et leurs propriétés a , b , c et les indices de Miller. [7]

La dernière étape consiste à trouver le réseau cristallin, pour cela on utilise des tables, parmi ces tables on a « Tables for X-Rays Crystallography » notant 3 exemples :

Triclinique :	ya pas des conditions.
Monoclinique :	P : ya pas des conditions.
	C : $hkl : h+k=2n / n$ entier [8].

III.5 Le réseau réciproque

On a le réseau cristallin direct car il existe et le réseau réciproque indirecte car il n'existe pas car il possède que des nœuds par contre le premier possède des nœuds et des bases.

On peut écrire une fonction périodique avec le développement de Fourier, si on a une fonction périodique telle que par exemple la conductivité thermique.

Dans l'expression de Fourier on a le G qui est un vecteur de translation du réseau réciproque donc on est obligé de travailler avec ce réseau réciproque.

Les relations qui lient vecteurs de translation du réseau réciproque et vecteur de translation du réseau directe primitive sont :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_1 = 2\pi & \vec{a}_2^* \cdot \vec{a}_1 = 0 & \vec{a}_3^* \cdot \vec{a}_1 = 0 \\ \vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_2 = 0 & \vec{a}_2^* \cdot \vec{a}_2 = 2\pi & \vec{a}_3^* \cdot \vec{a}_2 = 0 \\ \vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_3 = 0 & \vec{a}_2^* \cdot \vec{a}_3 = 0 & \vec{a}_3^* \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

Les paramètres du réseau réciproque sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \\ \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} \\ \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \end{array} \right. \quad (\text{III.4})$$

Ou : $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ sont les vecteurs de translation du réseau réciproque primitive [9].

III.5.1 La première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin s'obtient on utilisant la maille de Wigner Seitz sur le réseau réciproque. [10]

La maille de Wigner Seitz peut être construite de la manière suivante :

- Choisir un nœud quelconque du réseau réciproque.
- Tracer les segments qui relient le nœud choisi avec les nœuds voisins de ce nœud choisi.
- Tracer les plans qui coupent ces segments en deux, et ils sont perpendiculaire a ces segments.
- Ces plans vont être tomber en intersection entre eux donc on a un volume caractérisé par ces plans.

Dans le réseau direct on a la notion de la maille primitive qui est celle de Wigner Seitz sur le réseau directe et dans le réseau réciproque la première zone de Brillouin qui se caractérise par :

- nombre de nœud égale a : 1 et c'est le nœud choisit.
- la symétrie. [11]

III.5.1.a Application sur la détermination de la première zone de Brillouin

Prenant comme exemple la maille primitive cubique. :

Les vecteurs de translation du réseau réciproque primitive sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} ac \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} 0 \\ ac \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{c} \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{III.5})$$

Les vecteurs de translation primitive de la maille primitive cubique (réseau directe) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont représenter ci dessous :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

2Maintenant on va déterminer la première zone de Brillouin on appliquant les étapes précédente de la maille de Wigner Seitz sur le réseau réciproque.

- 1) Le réseau réciproque possède des nœuds donc on choisit un nœud quelconque.
- 2) On détermine les nœuds voisins de ce nœud choisit, qui sont 6 nœuds voisins :

$$\vec{G}_1 = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{G}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a} \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{G}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{a} \end{pmatrix}, \vec{G}_4 = \begin{pmatrix} -(\frac{2\pi}{a}) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{G}_5 = \begin{pmatrix} 0 \\ -(\frac{2\pi}{a}) \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{G}_6 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -(\frac{2\pi}{a}) \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

- 3) On trace les six segments qui lient le nœud choisit avec les six nœuds voisins.
- 4) On trace les plans qui coupent ces six segments en deux donc on a six plans.
- 5) Ces six plans vont nous donner un cube après leurs intersections entre eux, avec des Paramètres telle que : le coté $(2\pi/a)$ et le volume $(2\pi/a)^3$; donc le réseau directe cubique simple avec maille primitive cubique nous donne une première zone de Brillouin cubique. [2]

Références :

- [1] **Paul Arnaud**, Chimie physique (cours et exercices corrigés), Dunod. 5^{ème} édition.
- [2] **Charles Kittel**, Physique de l'état solide, Dunod .8^{ème} édition.
- [3] **Dr Betteha , Dr Hamzaoui**, Cristallographie (cours et exercices corrigés), édition El Bayan.
- [4] J .Liu. Physical 41,169-174, 2008, consulté le 20 Décembre 2011.
- [5] http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffra_x.htm, consulté le 9 Mars 2011.
- [6] **P. Baranski** , électronique des semi-conducteurs, consulté le 14 Décembre 2011 .
- [7] **Boultif , Louer**, Powder Pattern indexing with the successive dichotomy method, consulté le 05 Mai 2011.
- [8] **Théo Halm** , International-tables for x-ray cristallographyie, Ed Reidel, Published Company Holland.
- [9] **H. F. Franzen**, Physical Chemistry of solides ,Faner Roads: World Scientific Publishing, 1994: 280.
- [10] fr.wikipedia.org/wiki/Maille_de_Wigner-Seitz ,consulté le 11 Mars 2011.
- [11] **S. Kettle**, Symétrie et structure, théorie des groupes en chimie, Parie : Masson, 1997 :380.

Chapitre IV

*La théorie Cinétique et son
application au calcul de la
conductivité thermique des
nanostructures types
nanobelts SnO₂*

CHAPITRE IV

LA THEORIE CINETIQUE ET SON APPLICATION AU CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES NANOSTRUCTURES TYPE NANOBELT SnO_2

IV.1 La conductivité thermique

En utilisant la théorie cinétique (KT) des gaz pour les phonons, la conductivité thermique λ dans la direction z , associée au phonon de vecteur d'onde K et une polarisation p , peut s'écrire sous la forme suivante [1,2]:

$$\lambda_z(K, p) = C(K, p)v^2(K, p)\tau(K, p)\cos^2(\theta_z(K)) \quad (\text{IV.1})$$

Où : v est la vitesse du groupe qu'on détermine à partir des courbes de dispersions:

$$v(K, p) = d\omega(K, p) / dK \quad (\text{IV.2})$$

Avec ω étant la vitesse angulaire, $\tau(K, p)$ le temps de relaxation du phonon due au phénomène de dispersion (scattering phenomena), et $\theta_z(K)$ l'angle formé par le vecteur d'onde K et la direction z . $C(K, p)$ est la chaleur spécifique par unité de volume. C'est la dérivée de l'énergie interne $U(K, p)$ par rapport à la température. Pour un système de volume V on a [2]:

$$C(K, p) = k_b x^2 \frac{e^x}{V(e^x - 1)^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$x = \frac{\hbar \omega(K, p)}{k_b T} \quad (\text{IV.4})$$

La conductivité thermique totale et la chaleur spécifique totale sont les sommes des contributions individuelles de tous les vecteurs d'ondes K et polarisations p :

$$\lambda_z = \sum_k \sum_p \lambda_z(K, p) = \sum_k \sum_p C(K, p) v^2(K, p) \tau(K, p) \cos^2(\theta_z(K)) \quad (\text{IV.5})$$

$$C = \sum_K \sum_p C(K, p) \quad (\text{IV.6})$$

La connaissance des courbes de dispersions est donc requise afin de pouvoir calculer la chaleur spécifique et la conductivité thermique du cristal.

IV.2 La première zone de Brillouin

L'échantillonnage des vecteurs d'ondes dans la première zone de Brillouin dépend de la forme du cristal.

La structure rutile du SnO_2 figure IV.1, et la cellule unitaire est tétragonale avec les constantes du réseau ($a = 4.74$ angström, $c = 3.19$ angström) comprenant six atomes, deux atomes de Sn et quatre atomes d'oxygène, donc il y a 18 polarisations pour chaque vecteur d'onde .

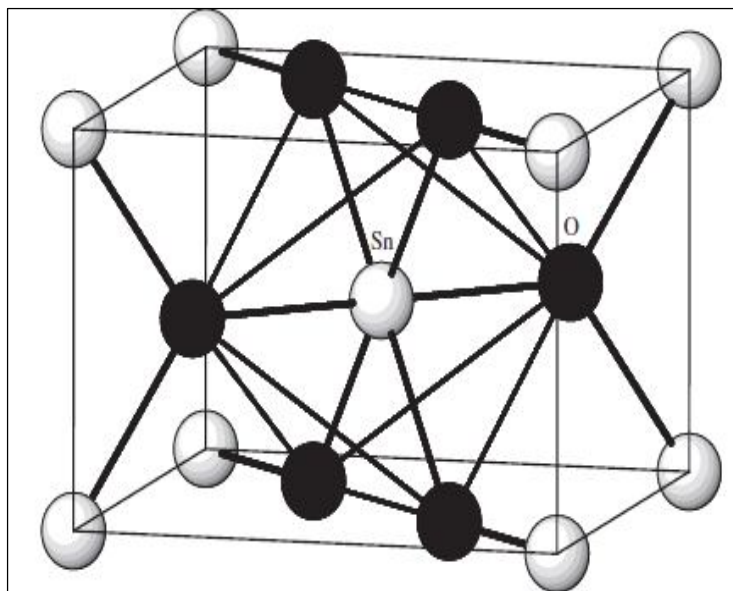


Figure IV.1 : Cellule Unitaire du SnO_2 Rutile [2].

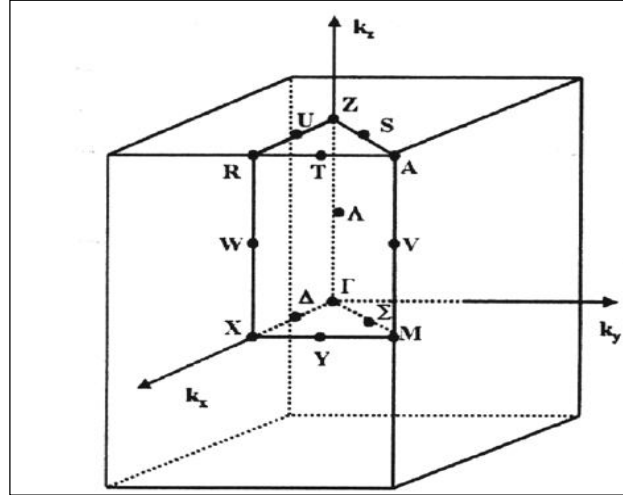


Figure IV.2 : Première zone de Brillouin de la structure Rutile [2].

Dans un référentiel orthogonal (x,y,z) , les coordonnées des vecteurs unitaires \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 de la cellule unitaire sont :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

La direction c correspond à la direction parallèle au vecteur unitaire \vec{a}_3 et la direction a montre la direction parallèle aux directions \vec{a}_1 et \vec{a}_2 .

Les coordonnées des vecteurs réciproques \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* dans l'espace réciproque de Fourier sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} ac \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} 0 \\ ac \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} = \frac{2\pi}{a^2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{c} \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{IV.8})$$

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin dépend du nombre de cellules élémentaires N_1, N_2, N_3 dans chaque direction $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Un vecteur d'onde est une combinaison linéaire des vecteurs réciproques $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ de manière à ce que :

$$\vec{K} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad (\text{IV.9})$$

où n_1, n_2, n_3 des nombres entiers variant dans un intervalle qui permet d'obtenir des vecteurs K se situant à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

IV.3 Les courbes de dispersions

Due à la symétrie de la première zone de Brillouin (voir figure IV.2), il est juste nécessaire de considérer le 1/8 de cette zone. On a donc 36 courbes de dispersions (18 dans la direction ΓM et 18 dans la direction ΓX) qu'on va considérer. Les Courbes de dispersions calculées par K. Parlinski and Y. Kawazoe [3] par des calculs ab-initio seront utilisées. Ces courbes sont montrées dans la figure IV. 3.

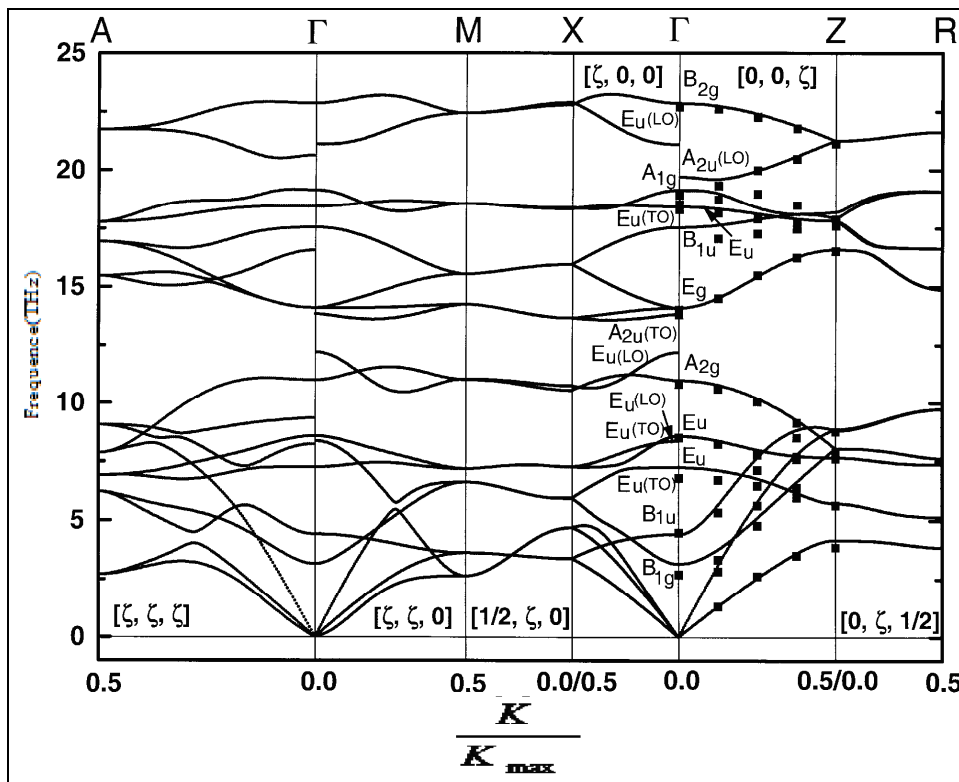


Figure IV.3 : Courbes de dispersions pour le SnO₂ Rutile [3].

Pour certain vecteur d'onde, puisque la courbe de dispersion qui va être utilisée, les vitesses angulaires et de groupes sont calculées fonction du rapport entre la norme du vecteur d'onde and la norme maximale dans la même direction. De cette façon, on évitera une totale description d'une zone de Brillouin en 3D. La validation d'une telle approche est vérifiée si du point de vue énergétique, les calculs nous permettrons de retrouver la variation réelle de la chaleur spécifique du SnO₂ en fonction de la température.

IV.4 La chaleur spécifique

La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température du SnO₂ rutile est alors calculée en utilisant l'équation (IV.3) la première zone de Brillouin et les courbes de dispersions décrites précédemment. Les résultats doivent être équivalents à ceux donnés par V.M. Gurevich *et al.* [4] et qui sont présentés dans la figure IV.4.

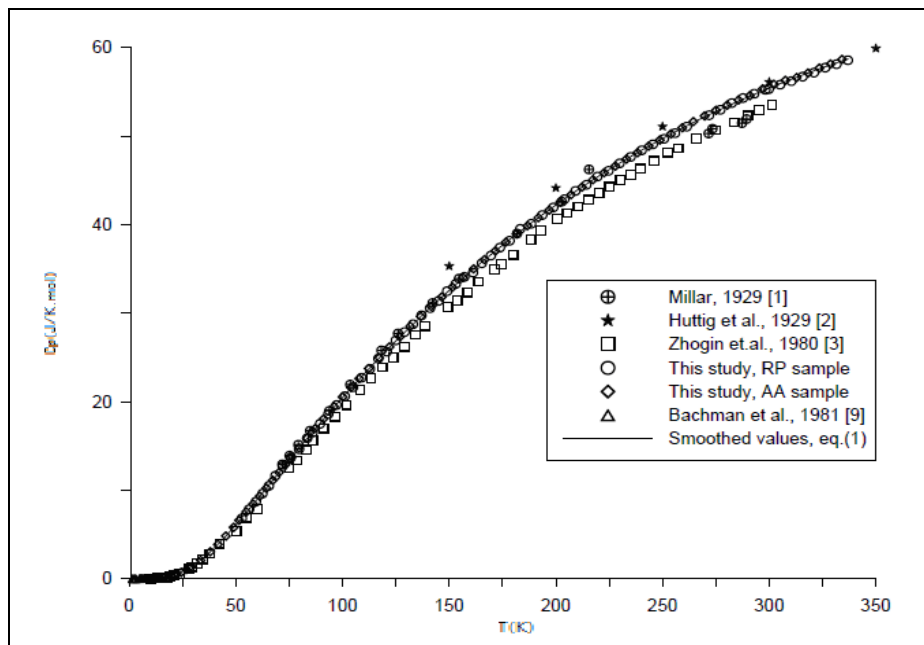


Figure IV.4 : Chaleur Spécifique du SnO₂ [4].

IV.5 Les temps de relaxations

Pour le calcul de la conductivité thermique il est nécessaire de connaître les temps de relaxations, qui dépendent de la fréquence des modes de vibrations, la température ainsi que des dimensions du système.

Pour un cristal, en prenant l'hypothèse de Mathiessen que les mécanismes de relaxations ne sont pas couplés, l'expression représentant la variation phénoménologique du temps de relaxation peut s'écrire sous la forme :

$$\tau^{-1}(\omega) = \tau_U^{-1}(\omega) + \tau_{BC}^{-1}(\omega) + \tau_d^{-1}(\omega) \quad (\text{IV.10})$$

La forme appropriée de l'inverse du temps de relaxation τ_U^{-1} , représentant le phénomène umklapp (interactions phonon-phonon), a été le sujet de beaucoup de débats depuis son introduction par Peierls [5], qui proposa la forme suivante $\tau_u^{-1} \propto T^n \exp(\theta/bT)$ avec n et b de l'ordre de l'unité. En comparant les conductivités thermiques de plusieurs cristaux purs, Slack et Galginaitis [6] proposent alors la forme suivante pour le processus umklapp :

$$\tau_U^{-1}(\omega) = A_u \omega^2 T \exp(-B/T) \quad (\text{IV.11})$$

Récemment, en se basant sur une étude du Crystal pure de diamant, Onn *et al.*[7] ont démontrés que le paramètre B dans l'équation (IV.11) peut prendre la forme $B = \theta_D/3$, où θ_D est la température de Debye.

Afin de tenir compte de l'anisotropie de la structure du SnO_2 , on l'introduira dans le temps de relaxation umklapp. Le tenseur de conductivité thermique est considéré orthotropique: la conductivité thermique le long de la direction c diffère de la conductivité thermique dans les deux autres directions. Le modèle proposé est simple dans sa formulation : le paramètre du temps de relaxation A_u dans l'équation(IV.11) dépend de l'angle θ_c entre le vecteur d'onde et la direction c équation (IV. 12):

$$A_u = A_{uc} \cos(\theta_c) + A_{ua} (1 - \cos(\theta_c)) \quad (\text{IV.12})$$

où A_{uc} et A_{ua} sont les paramètres umklapp dans les directions c and a , respectivement.

En utilisant l'équation. (IV.12), les phonons se déplaçant dans la direction c vont avoir des taux de réflexion différents des phonons de propageant dans les autres directions. Le paramètre umklapp est donc fonction de la direction de propagation.

Le temps de relaxation time due aux interactions des phonons avec les défauts s'écrit comme :

$$\tau_d^{-1}(\omega) = D\omega^4 \quad (\text{IV.13})$$

Le paramètre D dépend de la quantité et la nature des impuretés présentes dans l'échantillon (qui dépend de la manière avec laquelle la croissance du Crystal a été réalisée), par conséquent sa valeur varie d'un échantillon à l'autre.

Plusieurs expressions ont été proposées pour le temps de relaxation due à la présence des limites du système [8]. Elles sont toutes proportionnelles au temps de relaxation de la limite de Casimir [9]. Dans la présente étude, on considèrera l'expression qui suit :

$$\tau_{BC}^{-1}(\omega) = v(K, p)/(F * L(K)) \quad (\text{IV.14})$$

Dans la littérature, F est interprété comme un paramètre de réflexion spéculaire et/ou comme un parameter de géométrie. De plus, $L(K)=L$ est considéré comme constant et égal à la longueur caractéristique de l'échantillon, FL est donc une dimension effective de l'échantillon. Dans la présente thèse, on considèrera $L(K)$ comme la distance que parcouru par un phonon entre les deux surfaces des limites géométriques. Cette distance dépend de la direction du phonon. Le paramètre F seul représente la qualité des interactions des phonons avec les surfaces de l'échantillon. Sa valeur dépendra de la qualité des surfaces atomiques; par conséquent il est attendu que sa valeur varie d'un échantillon à un autre.

IV.5.a Détermination des Paramètres de Temps de Relaxation

Les paramètres de temps de relaxation sont déterminés de manière à ce qu'on puisse fitter (faire le lissage parfait) les courbes donnant les conductivités thermiques en fonction de la température des échantillons bulk. Le nombre des cellules N_1, N_2, N_3 est calculé comme fonction des dimensions de l'échantillon.

Une caractéristique importante de la présente méthode est que les paramètres de relaxation ont chacun une région ben spécifique où l'influence de l'un d'eux est importante alors que celles des deux autres est négligeable (hypothèse de Mathiessen) comme montré dans la figure IV.5. Ceci rends la méthode qu'on utilise attractive car elle ne demande à chaque fois la détermination que d'un seul paramètre pour la région des basses températures (paramètre F), le paramètre D pour fixer le sommet de la courbes et enfin deux paramètres pour la région de hautes températures (A_{uc} and A_{ua}).[10]

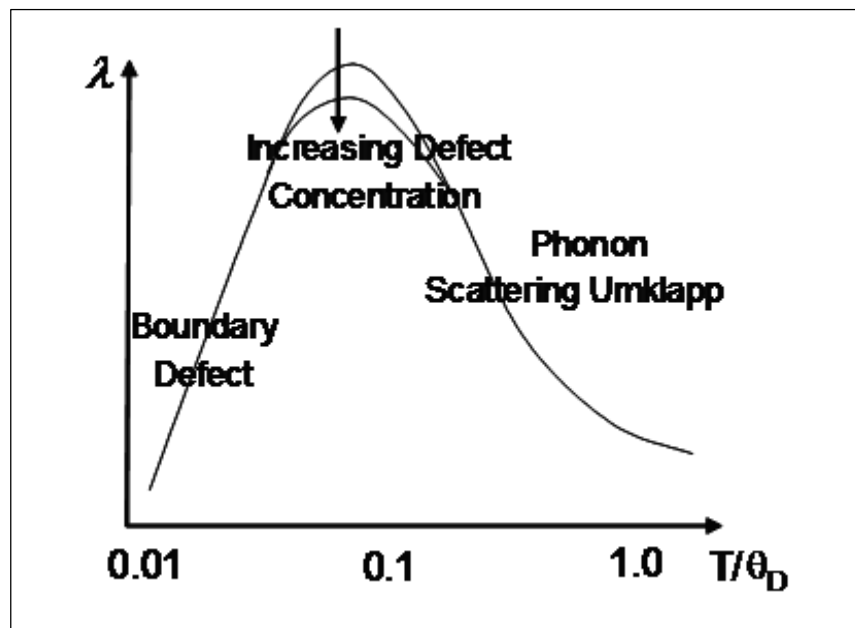


Figure IV.5 : Différents types de mécanismes de relaxation et leurs régions d'influences [10].

Références :

- [1] **P. Chantrenne, J. L. Barrat**, Finite Size Effects in Determination of Thermal Conductivities: Comparing Molecular Dynamics Results with Simple Models, *ASME J. Heat Transfer*, 126, pp.577-585, (2004).
- [2] **C. Kittel**, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1996).
- [3] **K. Parlinskia , Y. Kawazoe** , Ab initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure”, *Eur. Phys. J. B* 13, 679{683 (2000).
- [4] **Gurevich , AI**, Low-temperature heat capacity of tin dioxide: new standard data on thermodynamic functions, *Thermochimica Acta* 421 pp 179–184 ,(2004).
- [5] **R. Peierls** , On the Kinetic Theory of Thermal Conduction in Crystals, *Ann. Phys.* 395(8), pp.1055-110 , (1929).
- [6] **G. A. Slack , S. Galginaitis** , Thermal Conductivity and Phonon Scattering by Magnetic Impurities in CdTe, *Phys. Rev.* 133, pp.A253–A268, (1964).
- [7] **D. G. Onn , A. Witek , Y. Z. Qiu ,T. R. Anthony ,W. F. Banholzer** , Some Aspects of the Thermal Conductivity of Isotopically Enriched Diamond Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* 68(18), pp.2806-2809, (1992) .
- [8] **P. G. Klemens** ,The thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 208(1092), pp. 108–133, (1951).
- [9] **H. B. G. Casimir** , Note on the Conduction of Heat in Crystals, *Physica*, 5, pp. 495-500 ,(1951).
- [10] **P. Chantrenne , C. Ould Lahoucine**, Prediction of the thermal conductivity of ZnO nanostructures , *ASME J. Heat Transfer* (in press).

Chapitre V

Validation du Modèle et Interprétations des Résultats des Calculs

CHAPITE V

VALIDATION DU MODELE ET INTERPRETATIONS DES RESULTATS DES CALCULS

Afin de vérifier si le présent modèle peut déterminer la conductivité thermique, il faudra essayer d'estimer la chaleur spécifique d'un échantillon bulk du SnO_2 . Si la concordance entre nos valeurs calculées et ceux mesurées est bonne, cela veut dire qu'on a bien échantillonné la première zone de Brillouin du SnO_2 , dans le cas contraire, il faudra revoir cette partie importante et s'assurer que tous les vecteurs d'onde se trouvent bien à l'intérieur de la première zone de Brillouin. En ce qui concerne le SnO_2 mono-cristal, Guerevich *et al* [1] ont rassemblés différentes études et mesures de la chaleur spécifique. Ces données sont présentées dans la figure IV.4.

Nos calculs de la chaleur spécifique sont donc présentés dans la figure V.1, et on peut remarquer que la concordance avec les données de Guerevich *et al.* est très bonne, ce qui confirme que l'échantillonnage de la première zone de Brillouin ainsi que le modèle sont bons.

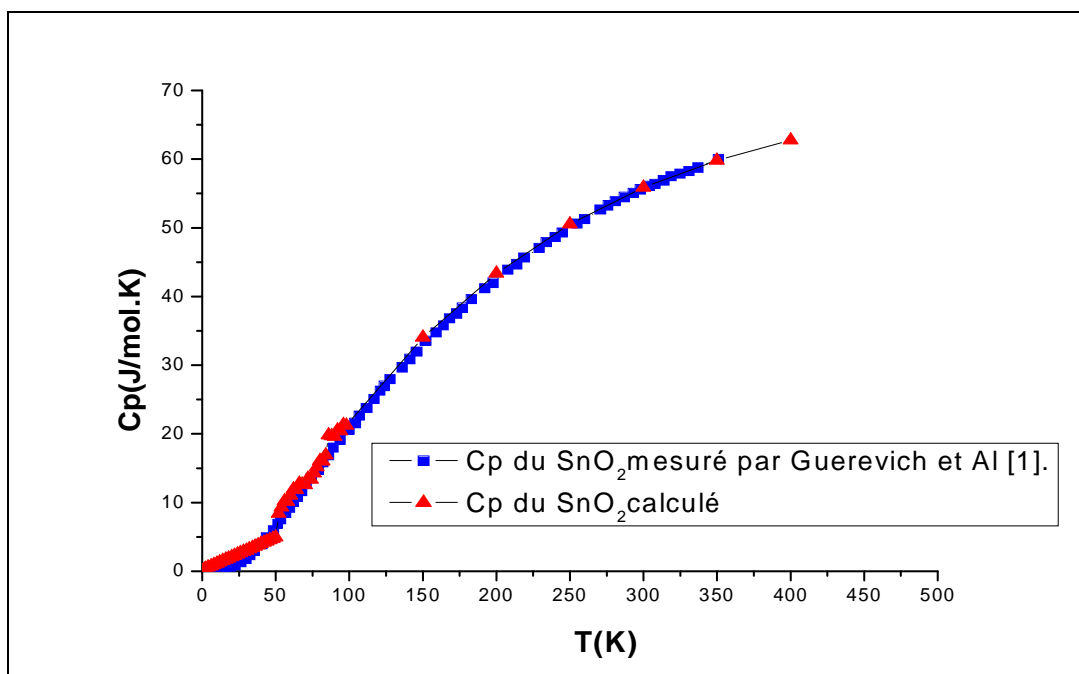


Figure V.1 : Comparaison des valeurs calculées de la chaleur spécifique du SnO_2 avec ceux mesurées par différents auteurs et publiées par Guerevich *et Al.*

Ceci constitue la première étape dans la détermination des propriétés thermophysiques. La seconde étape importante concernera la détermination des différents paramètres de relaxations. Ces paramètres sont donc : les temps de relaxation due aux impuretés, le temps de relaxation due aux limites du système, et enfin le temps de relaxation due aux interactions phonons-phonons appelées en allemand « umklapp ». Les différents temps de relaxations sont reliés par la relation phénoménologique de Mathiessen :

$$\tau^{-1}(\omega) = \tau_U^{-1}(\omega) + \tau_{BC}^{-1}(\omega) + \tau_d^{-1}(\omega) \quad (\text{V.1})$$

Avec le temps de relaxation pour les interactions phonons-phonons ou umklapp donné par :

$$\tau_U^{-1}(\omega) = A_u \omega^2 T \exp(-b/T) \quad (\text{V.2})$$

$$A_u = A_{uc} \cos(\theta_c) + A_{ua} (1 - \cos(\theta_c)) \quad (\text{V.3})$$

Le paramètre de relaxation de l'équation (V.2) dépend de l'angle formé par le vecteur d'onde et la direction c (Eq : V.3), où A_{uc} et A_{ua} sont les paramètres umklapp dans les directions c et a , respectivement. Le temps de relaxation due aux défauts et impuretés s'écrit comme:

$$\tau_d^{-1}(\omega) = D \omega^4 \quad (\text{V.4})$$

Le paramètre D dépend de la quantité ainsi que de la nature des impuretés présentes dans l'échantillon, par conséquent, sa valeur change d'un échantillon à un autre. Pour le temps de relaxation due aux limites du système, plusieurs expressions ont été proposées. Dans la présente étude, on utilise l'expression suivante:

$$\tau_{BC}^{-1}(\omega) = v(K, p) / (F * L(K)) \quad (\text{V.5})$$

On considèrera dans ce qui suit que $L(K)$ est la distance qu'un phonon peut parcourir entre deux surfaces délimitant le système. Cette distance dépend de la direction du phonon. F représente la qualité des interactions du phonon avec les surfaces délimitant l'échantillon.

Pour le calcul de la conductivité thermique il faudra utiliser en outre les courbes de dispersions du SnO_2 qui sont représenté dans le chapitre IV (figure IV.3).

Ces courbes sont calculées à partir d' une approche ab-initio par Parlinski et Kawazoe [2]. De ces courbes on aura l'information sur les différentes vitesses angulaires et de groupes des différents vecteurs d'ondes. Pour ce qui nous concerne, on utilisera les courbes de dispersions (03 acoustiques et 15 optiques) dans les directions principales ΓM et ΓX pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin dans le plan (x,y) . La première zone de Brillouin pour le SnO_2 rutile tetragonale avec les 03 courbes de dispersions dans les directions principales ΓM et ΓX est donnée dans la figure V.2.

Pour la détermination des paramètres de relaxations on utilisera un échantillon bulk dont la conductivité thermique a été mesurée par Turkes *et al* [3].

La conductivité thermique a été mesurée suivant l'axe parallèle à c ($[001]$) ainsi que la direction perpendiculaire à c ($[100]$).

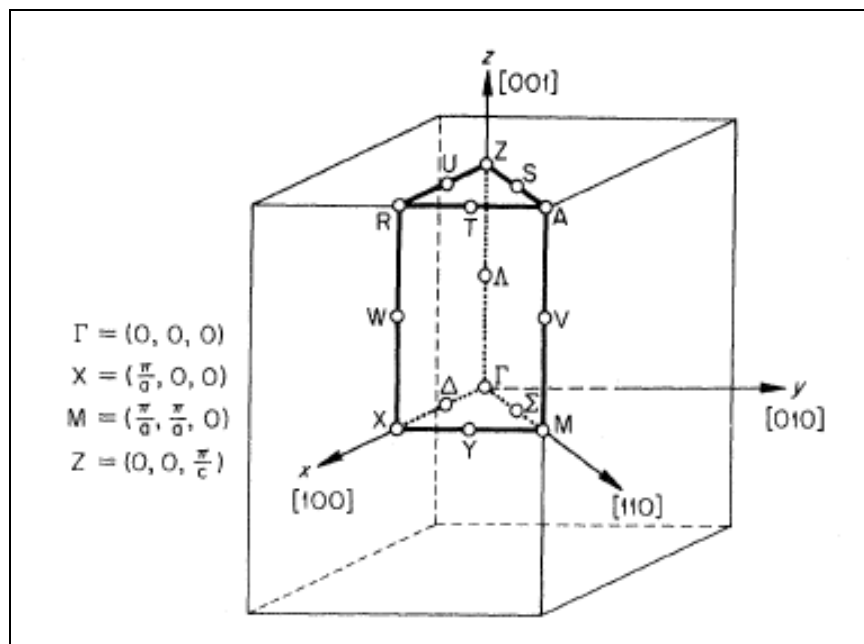


Figure V.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau primaire tetragonale rutile avec les courbes de dispersions dans les directions principales [2].

Sur la figure V.3 a , le lissage de la conductivité thermique suivant la direction $[001]$ est présentée, en tenant compte des incertitudes liées aux mesures la concordance entre nos valeurs calculs et celles mesurées est bonne. En outre la forme de la courbe de variation de la conductivité thermique en fonction de la température est reprise d'une manière quasi parfaite.

Ceci montre que le présent modèle basé sur la théorie cinétique tient compte de tous les phénomènes physiques qui influent sur la variation de la conductivité thermique en fonction de la température.

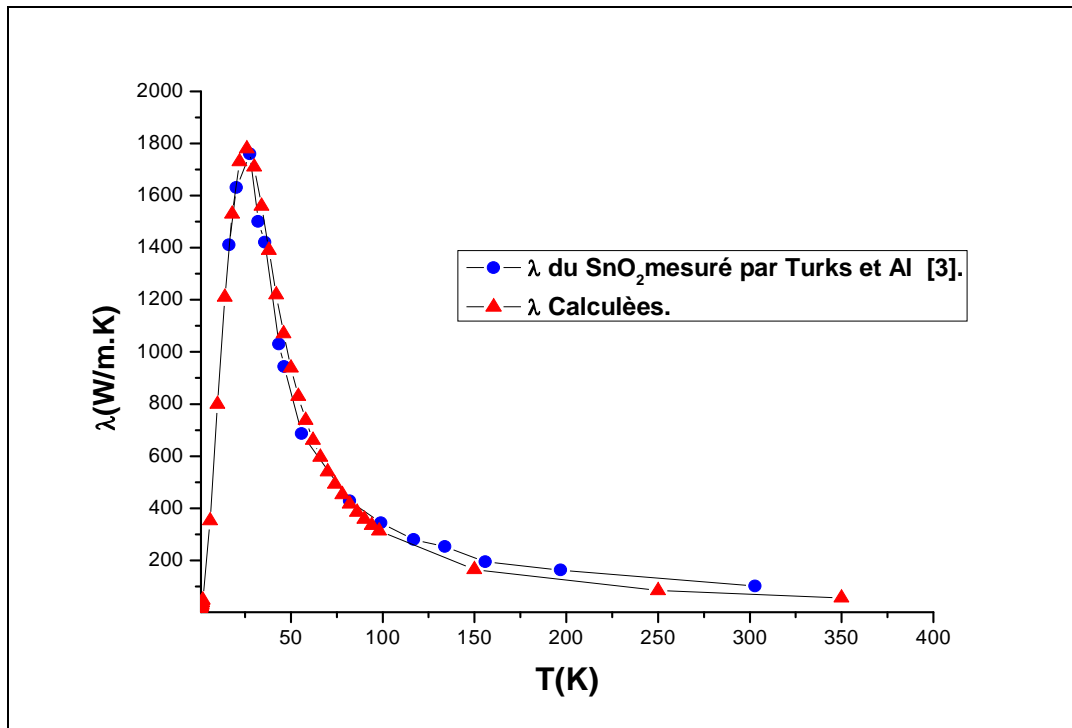


Figure V.3 a : Lissage de la conductivité thermique (\parallel l'axe c) d'un échantillon bulk (1cm x 1cm x 8cm) des monocristaux SnO_2 mesurée par Turks *et Al.*

Turkes *et al.* trouvent à partir des mesures de la conductivité thermique du SnO_2 qu'une forte anisotropie existe, et que le rapport des conductivité thermique ($\lambda(\parallel c)/\lambda(\perp c)$) pour la température de 300 K par exemple est égale à 1.78. Un des avantages du présent modèle est qu'il tient compte de l'anisotropie présente dans l'échantillon, ce qui n'est pas le cas des autres modèles qui utilisent l'approche de Debye (modèle de Callaway) où une vitesse moyenne de groupe est utilisée dans toutes les directions. D'après nos calculs ce rapport est de 1.5, et on présentera dans la figure V.3 b les valeurs de l'anisotropie de l'échantillon bulk du SnO_2 .

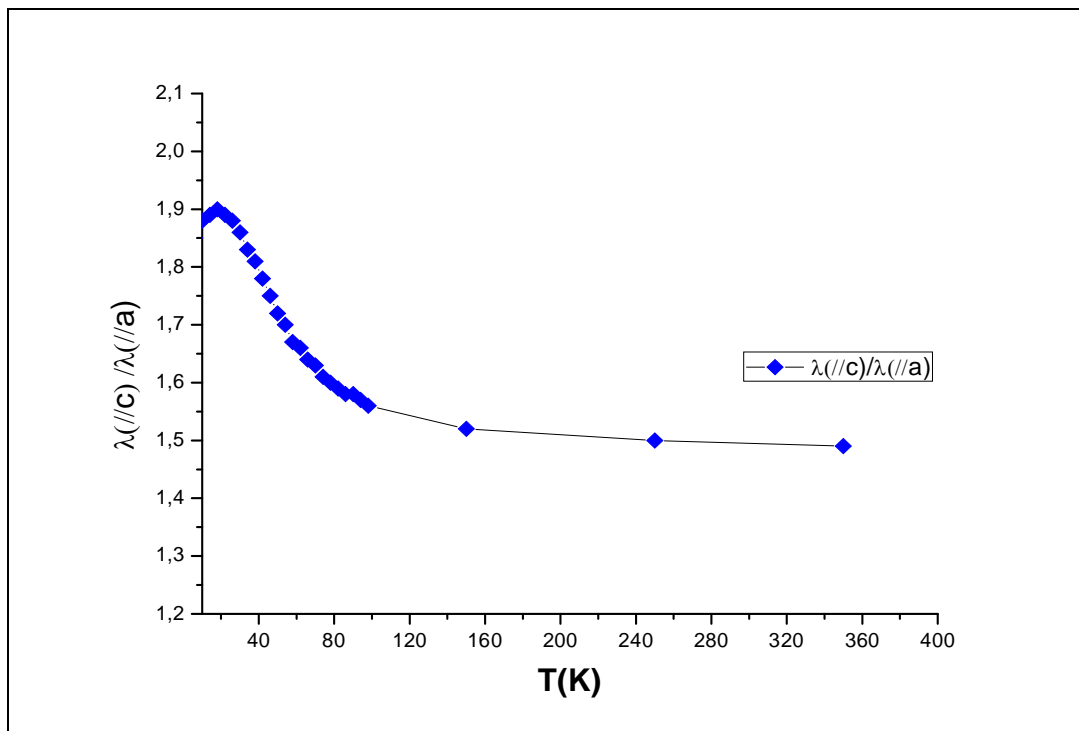


Figure V.3 b : Calculs des valeurs du rapport ($\lambda(//c)/\lambda(\perp c)$) montrant l’anisotropie de l’échantillon bulk SnO₂.

Un autre avantage dans l’utilisation de la présente méthode est la souplesse dans le lissage de l’échantillon bulk pour déterminer les différents paramètres présents dans les expressions des temps de relaxations, à savoir, les paramètres F , D , b , A_{ua} et A_{uc} , respectivement. Le paramètre F influe grandement dans la région des basse températures (jusqu’au sommet de la courbe), D influe sur la valeur du sommet de la courbe (on augmente la valeur de la conductivité maximale en diminuant la valeur de D donc la teneur des impuretés présentes dans l’échantillon), b influe sur la courbure du sommet de la courbe, et enfin A_{ua} et A_{uc} influent sur la région des températures où la conductivité thermique commence à décroître.

Les paramètres de relaxations ayant permis le lissage de l’échantillon bulk de Turkes *et Al.* [3] sont donnés dans le tableau V.1 suivant :

Tableau V.1 : Paramètres des temps de relaxations pour le lissage de l’échantillon bulk de Turkes *et Al.*

Echantillon	$A_{uc} (10^{-19} \text{ s.K}^{-1})$	$A_{ua} (10^{-19} \text{ s.K}^{-1})$	$D (10^{-44} \text{ s}^3)$	F	b
(//c)	4.0	10.0	1.0	0.3	120

L'étape suivante est celle d'utiliser le modèle avec les paramètres des temps de relaxations trouvés par le lissage de l'échantillon bulk présentés dans le tableau V.1, et d'utiliser le programme de calcul pour essayer de déterminer les conductivités thermiques des nanostructures en supposant que ces paramètres ne change pas de valeur entre les échelles macroscopique et nanoscopiques.

Afin de vérifier qu'une telle hypothèse reste vraie, il faudra avoir des mesures expérimentales des conductivités thermiques des nanostructures. Forte heureusement, deux mesures ont été effectuées par Li Shi *et al.* [4] pour mesurer les conductivités thermiques de deux nanobelt (nano-ceintures) de dimensions (64-nm x 108-nm) et (53-nm x 204-nm) et de longueurs 3.1 μm . suivant la direction de croissance du mono cristal soit [101]. Très peu de mesures existent à cause des difficultés expérimentales à ce niveau d'échelle, ce qui rend justement la simulation incontournable.

La figure V.4 a été prise de la publication de Li Shi *et al.* [4], elle montre les valeurs mesurées ainsi que celles calculées par la méthode du « full dispersion relation proposée par un chercheur de la NASA, N. Mingo. On remarquera clairement que la méthode du full dispersion détermine de façon très satisfaisante les conductivités mesurées pour l'échantillon (64-nm x 108-nm), mais sur estime les conductivités thermiques du nanobelt (53-nm x 204-nm).

Une explication plausible à ce fait est que dans leur modèle la détermination du temps de relaxation pour les limites géométriques τ_{bc} n'est pas adéquate surtout pour les ultras fines nanostructures.

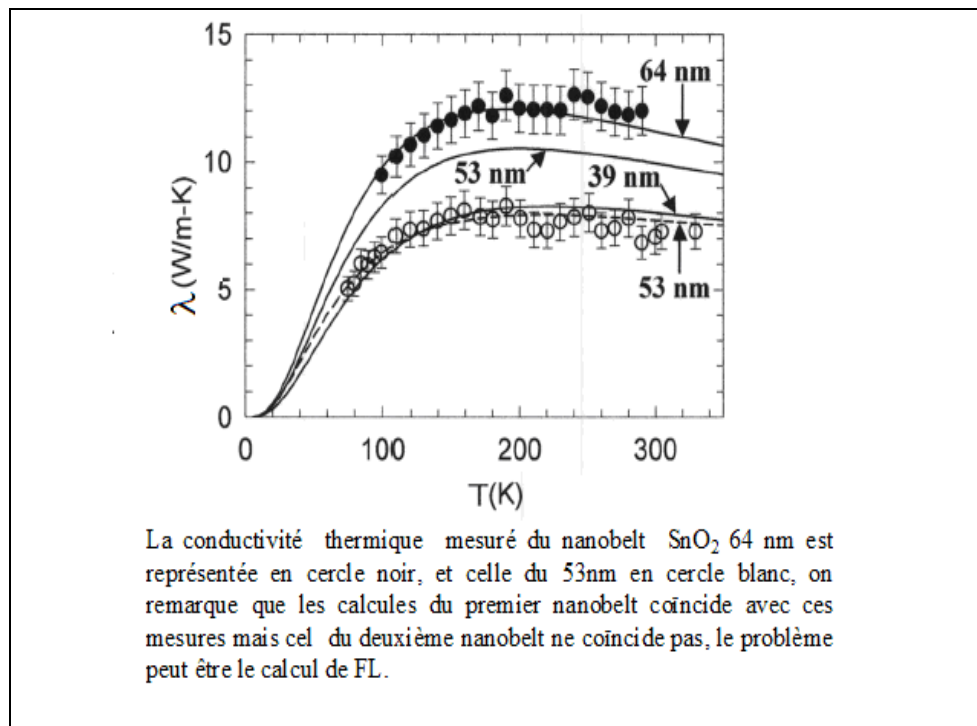


Figure V.4 : Conductivités thermiques mesurées et calculées par Li Shi *et Al* pour deux nanobelts de dimensions (64-nm x 108-nm) et (53-nm x 204-nm) [4].

Le présent modèle arrive à déterminer de manière acceptable les conductivités thermiques des deux nanobelts. Ceci montre la robustesse de la présente méthode qui détermine le paramètre L d'une manière différente des autres modèles, ce qui explique la précision des calculs sachant que la raison essentiel de la diminution de la conductivité thermique du nanobelt par rapport au bulk (de 1760 W/m·K pour le bulk pour seulement 12 W/m·K pour le nanobelt (64-nm x 108-nm) est due au temps de relaxation des limites géométriques (τ_{bc}), ce qui requiert une détermination précise de L .

Nos résultats sont présentés sur la figure V.5 dans laquelle on présente aussi les calculs et les mesures de Li Shi *et al.*

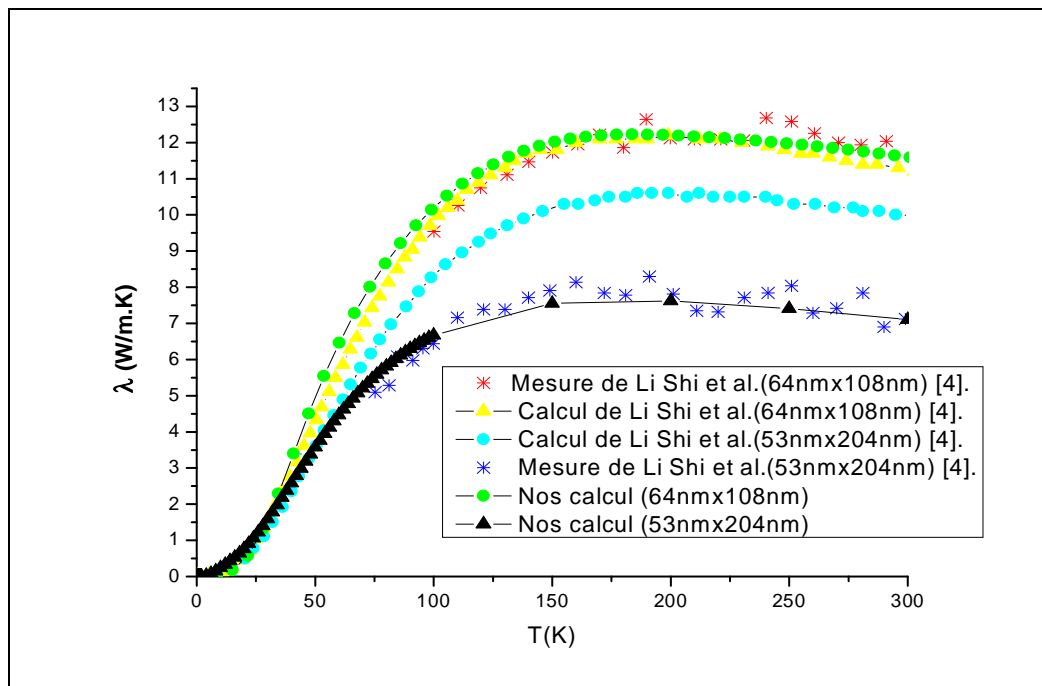


Figure V.5 : Conductivités thermiques calculées par le présent modèle et celles mesurées et calculées par Li Shi *et Al.* pour deux nanobelts de dimensions (64-nm x 108-nm) et (53-nm x 204-nm).

De la figure V.5, confirmée expérimentalement par les mesures de Li Shi *et al.* qui sont présentées sur la figure V 4, on remarquera qu'un décalage du sommet de la courbe a eu lieu. La valeur de la conductivité thermique maximale du bulk existe pour une température approximativement de 26 K, alors que pour les nanobelts étudié ici, le maximum de la conductivité thermique est situé autour d'une température de 180 K. Ce phénomène est analogue à la loi de déplacement de Wien (évolution de la densité spectrale d'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde).

En remplaçant la température pour la loi de Wien par épaisseur d'un échantillon pour la conductivité thermique, et longueur d'onde par température, respectivement. La figure V. 6 [2] montre ce phénomène pour un échantillon de LiF.

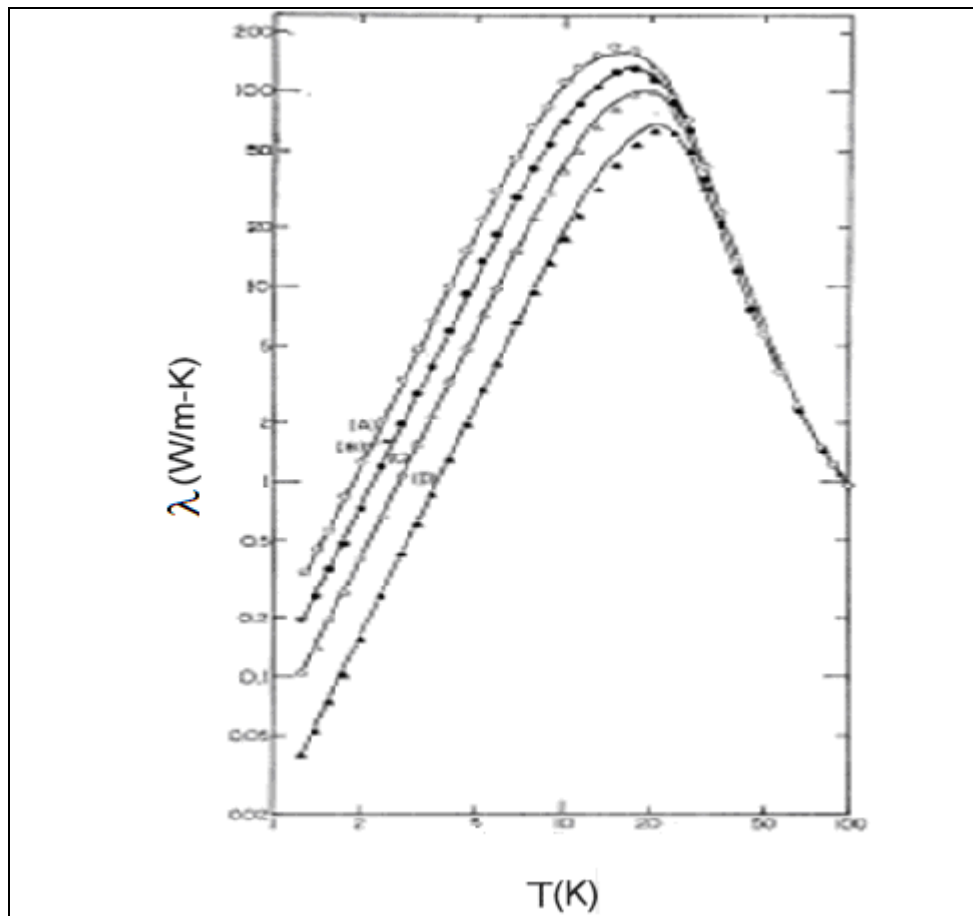


Figure V.6 : Déplacement de la conductivité thermique d'un échantillon de LiF [2].

Il est important de savoir que pour avoir des résultats les plus précis possible, il faudra utiliser les 18 courbes de dispersions (3 acoustiques + les 15 optiques) pour chaque direction.

Lors de nos simulations, on a remarqué que si on ne tient pas compte des phonons optiques cela entrainera une sous-estimation de la conductivité thermique comme montré sur la figure V.7 pour les deux nanobelts considérés par Li Shi *et al.*

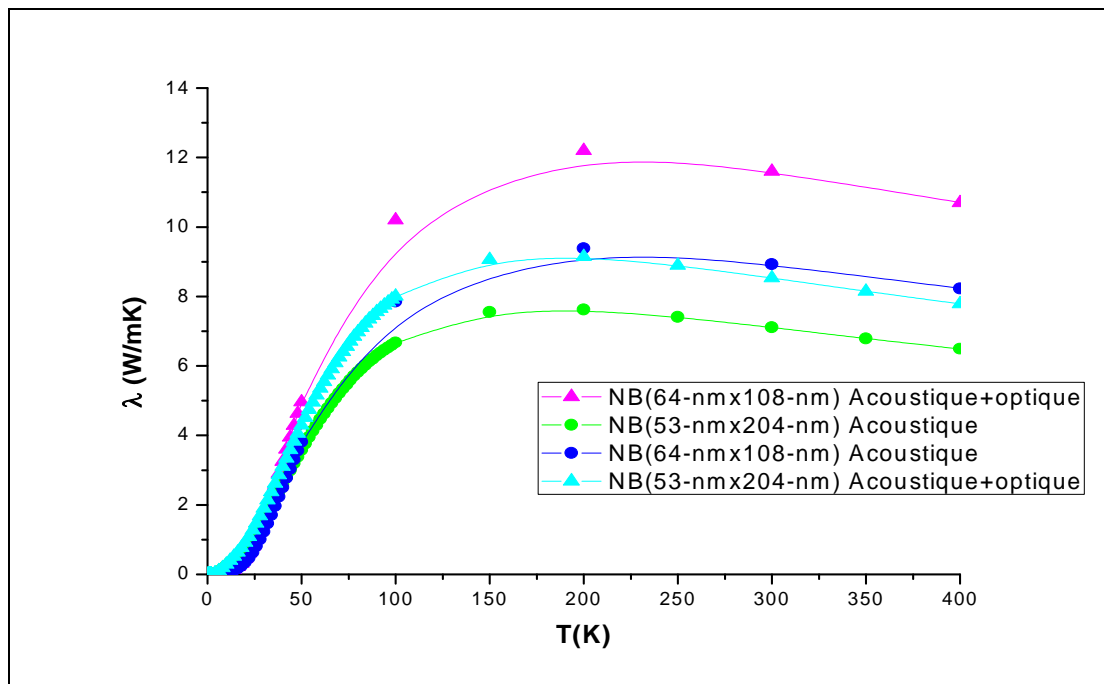


Figure V.7 : Influence des phonons optiques et acoustique sur la valeur de la conductivité thermique dans la direction [101] des nanobelts.

Sur la figure V.8, on montre comment les différents temps de relaxations contribuent à la détermination exacte de la conductivité thermique du nanobelt de dimensions (30-nm x 30-nm) en considérant les valeurs de $D = 1. \cdot 10^{-44} \text{ s}^3$, et $F = 0.3$. On remarquera clairement comment les umklapp influent sur la région des moyennes et hautes températures, alors que les impuretés influent sur la valeur du sommet de la courbe.

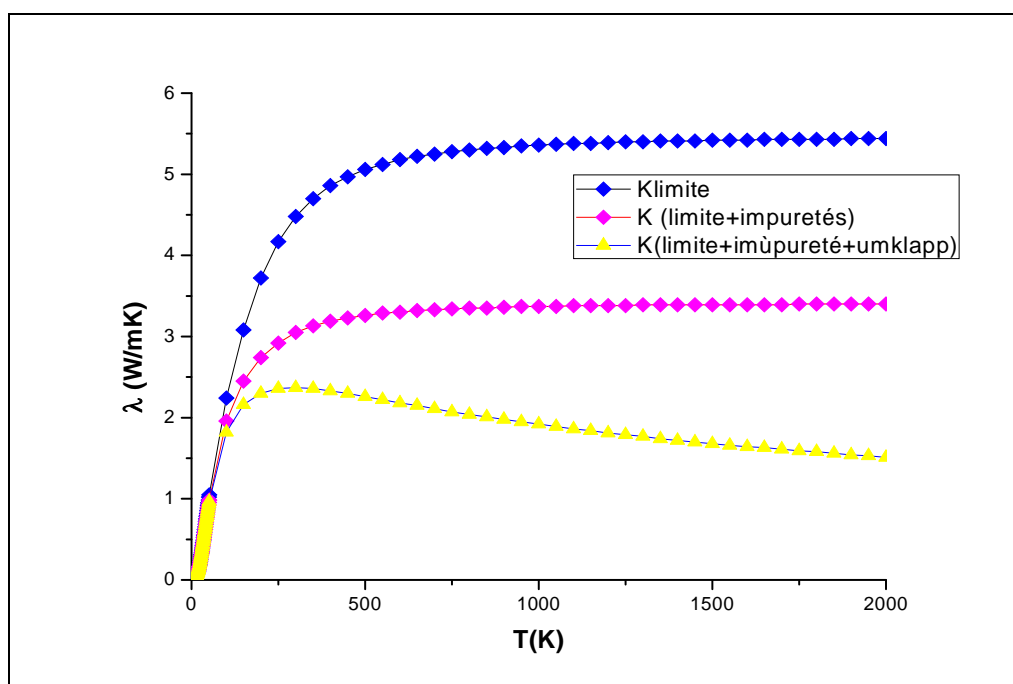


Figure V.8 : Influence des différents temps de relaxation sur la détermination de la conductivité thermique des nanobelts .

L'influence du paramètre F ainsi que des impuretés D sur la valeur de la conductivité thermique d'un nanobelt ultra fin (ou nanofil) de dimension 30-nm x 30-nm sont présentés sur les figures V.9 et V.10, respectivement. On remarquera que ces deux paramètres influent énormément dans la région des basses températures (≤ 200 K), et n'ont aucune influence pour les hautes températures. Ce résultat étant prévisible physiquement et le présent modèle rend compte de ce phénomène.

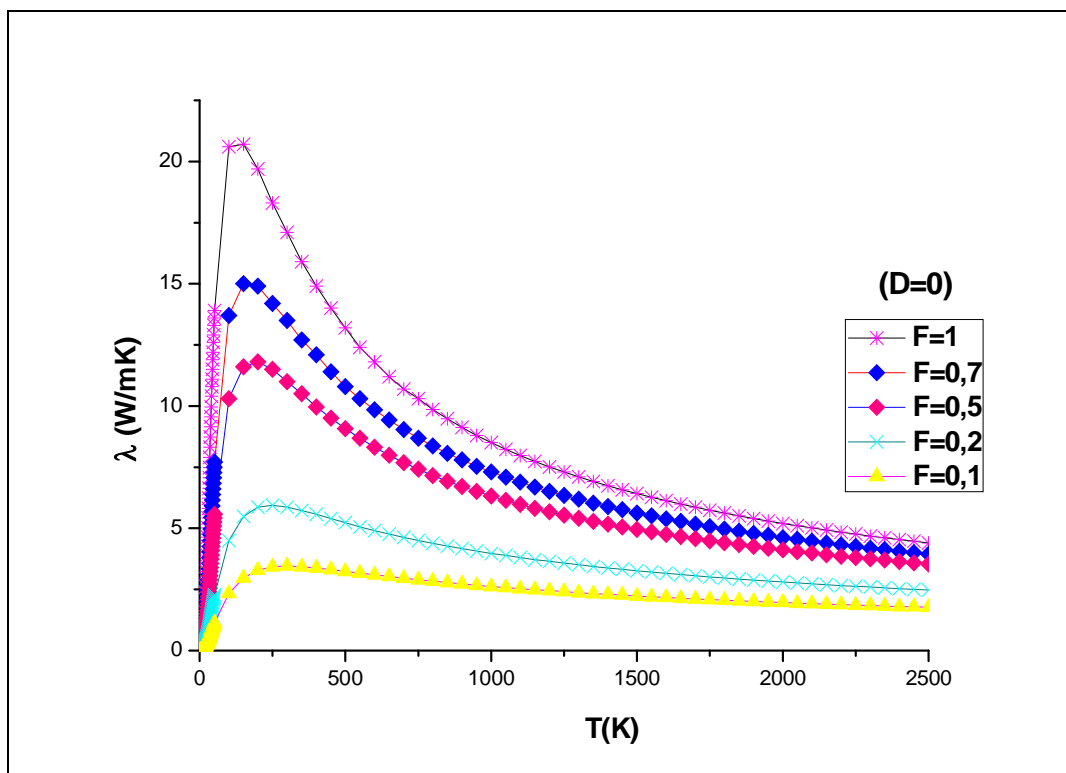


Figure V.9 : Influence du paramètre F sur la conductivité thermique d'un nanobelt ultra fin de SnO_2

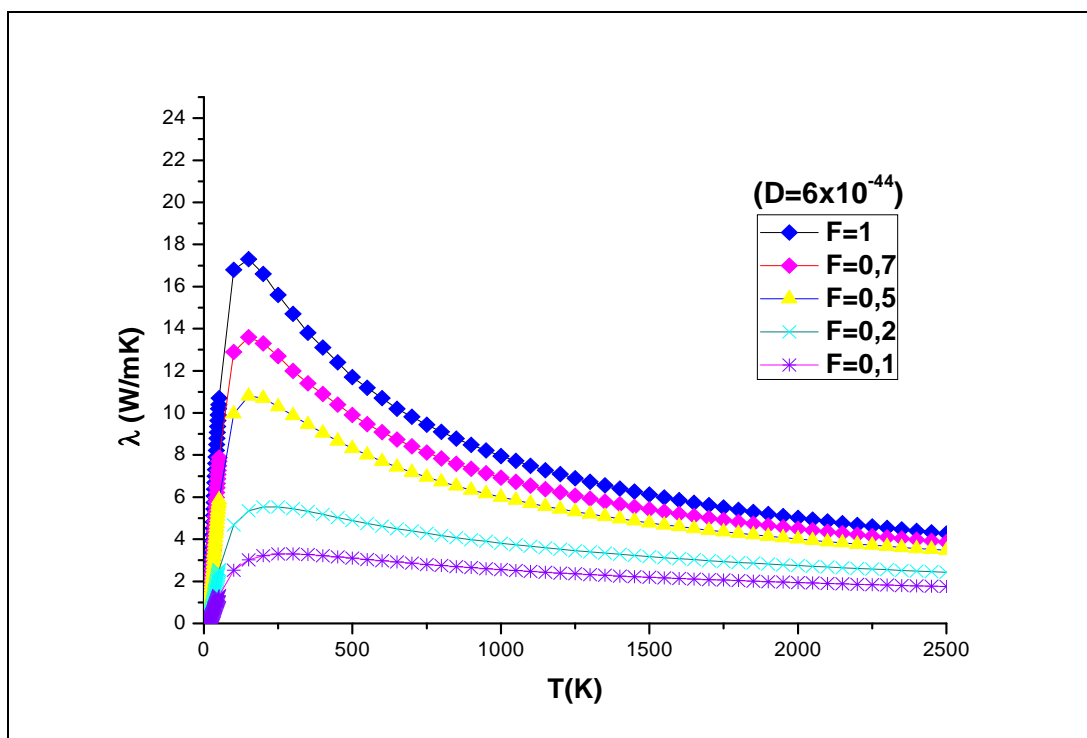


Figure V.10 : Influence du paramètre D sur la conductivité thermique d'un nanobelt ultra fin de SnO_2

Référence :

- [1] **Guerevich, AI**, Low-temperature heat capacity of tin dioxide: new standard data on thermodynamic functions, *Thermochimica Acta* 421 pp179–184, (2004).
- [2] **Parlinski, Kawazoe** , initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure ,*Eur. Phys. J. B* 13, pp. 679-683, (2000).
- [3] **Turkes, AI**, Thermal conductivity of SnO₂ single crystals ,*J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 13, pp. 4941-4951, (1980).
- [4] **Li Shi, AI**, Thermal Conductivities of Individual Tin Dioxide Nanobelts , *Appl. Phys. Lett.* 84 n° 14, pp. 2638-2640, (2004).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'importance du présent travail de magister réside dans l'utilisation de la théorie cinétique des gaz ainsi que les courbes de dispersions des phonons du matériau SnO₂, afin d'estimer les propriétés thermique (chaleur spécifique et conductivité thermique) des nanostructures de type ceintures (nanobelt) ou encore les nanofils (nanowires). Le nombre des paramètres à ajuster dans les différents temps de relaxations (umklapp, impuretés, et limites géométriques) est réduit à son maximum, ce qui rend l'utilisation de la présente approche moins phénoménologique et très attractive.

En fait, un seul paramètre (F) est requis pour le lissage de la région des basses températures, le paramètre (D) dans la région où la conductivité thermique est proche de son maximum, et enfin le paramètre umklapp pour la région des moyennes et hautes températures dans laquelle la conductivité diminue avec l'augmentation de la température à cause des interactions phonons-phonons. Pour ce qui est des interactions umklapp, il ressort de cette étude que le lissage de l'échantillon bulk se fait sans utilisation des processus normaux que certains chercheurs (par exemple Holland) utilisent dans leurs études.

A partir des simulations, il s'avère nécessaire de tenir compte des phonons optiques que beaucoup négligent souvent (on a fait les calculs avec les 18 courbes de dispersions) en faisant les calculs qu'avec les 03 courbes des phonons acoustiques, ce qui se traduit par une sous-estimation de la conductivité thermique. De l'étude de la conductivité des nanostructures SnO₂, on a trouvé que la chute drastique de la conductivité thermique par rapport à la valeur du bulk est due principalement aux interactions des phonons avec les limites géométriques des nanostructures, ce résultat est identique à ce qui a été trouvé avant pour tous les autres matériaux (Si, ZnO, etc.) dans les études sur les nanofils. Ce fait montre l'importance du processus de fabrication des nanostructures qui détermine dans une large mesure les propriétés thermiques des nanobelts. Pour les mesures de la conductivité thermique des nanobelts SnO₂, et due aux difficultés expérimentales, une mesure a été réalisée jusqu'à présent par Li Shi *et al.*

En gardant les paramètres de relaxations déterminés à partir du lissage de l'échantillon bulk de Turkes *et al.*, le modèle proposé dans la présente thèse de magister passe par la majorité des points de mesures (dans les limites des incertitudes données par les auteurs) que ce soit pour le nanobelt 53-nm x 204-nm ou bien 64-nm x 108-nm. Ce résultat est remarquable ceci pour deux raisons essentielles.

La première est que le modèle qu'on propose est valide quelque soit les dimensions des nanostructures SnO₂, ce qui n'est pas le cas pour le modèle du « full dispersion relation » proposé par N. Mingo et utilisé par Li Shi *et al.* En effet, leur modèle ne peut pas déterminer la conductivité thermique du nanobelt 53-nm x 204-nm, et la raison peut être que les calculs de la longueur caractéristique du paramètre de relaxation (L) n'est pas adéquate. La deuxième raison est que le modèle qu'on propose servira comme guide pour la détermination des potentiels d'interactions atomique. En effet, la méthode déterministique de la dynamique moléculaire requiert la connaissance exacte du potentiel d'interaction afin de calculer les forces dérivant de ce potentiel. Le potentiel de Lennard-Jones utilisé d'une manière abondante rend compte de la réalité des gaz rares, et ne peut être généralisé pour tous les matériaux. Pour le silicium, le potentiel de Stellingwerf-Weber a donné d'excellent résultats (validés expérimentalement), cependant il ne peut à son tour être utilisé pour tous les matériaux. Pour les utilisateurs de la dynamique moléculaire, ils peuvent donc, en utilisant une méthode inverse, modifier la forme du potentiel au cours des simulations jusqu'à ce que les résultats obtenus coïncident avec les calculs donnés par la méthode de la théorie cinétique qu'on propose.

La suite du présent travail sera donc la combinaison de la dynamique moléculaire avec le présent modèle afin de déterminer la conductivité thermique des super-réseaux constitué de différentes couches et matériaux. Ces matériaux nano-structurés seront utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques dont le rendement de conversion sera nettement supérieur à celui des cellules en silicium d'aujourd'hui (de l'ordre de 15%).

Annexe

ANNEXE

I Quelques notations

Nous avons vu précédemment que la structure du SnO₂ est une structure tétragonale -rutile, avec des paramètres $a=4,74 \text{ \AA}$ et $c=3,19 \text{ \AA}$ et avec des vecteurs unitaires dans le réseau directe :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} \quad (\text{I.1})$$

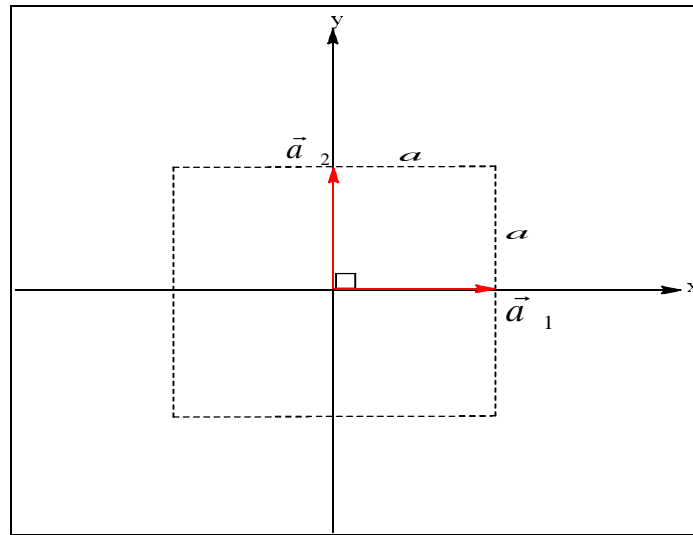


Figure I.1 : projection de la structure rutile sur le plan (x,y)

Les vecteurs unitaires dans le réseau réciproque sont calculés à partir des vecteurs unitaires du réseau direct comme cela:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} ac \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} 0 \\ ac \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} = \frac{2\pi}{a^2 c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{c} \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{I.2})$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ac \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ ac \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a^2 \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (I.3)$$

Le volume de la structure rutile u SnO₂ :

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} ac \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = (a^2c) = a^2c \quad (I.4)$$

Pour connaître les angles entre les vecteurs unitaires du réseau réciproque et les vecteurs cartésiens, il faut suivre la formule suivante :

Prenant comme exemple :

$$\frac{\vec{a}_1^* \cdot \vec{i}}{\|\vec{a}_1^*\|} = \cos \theta^{\vec{a}_1^*} = \frac{a}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{a} \cdot 1 \right) = 1, \text{ donc : } \theta^{\vec{a}_1^*} = 0 \text{ rad, donc : } \vec{a}_1^* \text{ est superposé sur } \vec{a}_1, \text{ la}$$

même chose pour : \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^* .

II Détermination de la première zone de Brillouin du SnO₂

Les points qui appartient a la première zone de Brillouin, ces coordonnées sont limité par :

$$-\pi/a \leq x \leq \pi/a, \quad -\pi/a \leq y \leq \pi/a, \quad -\pi/a \leq z \leq \pi/a$$

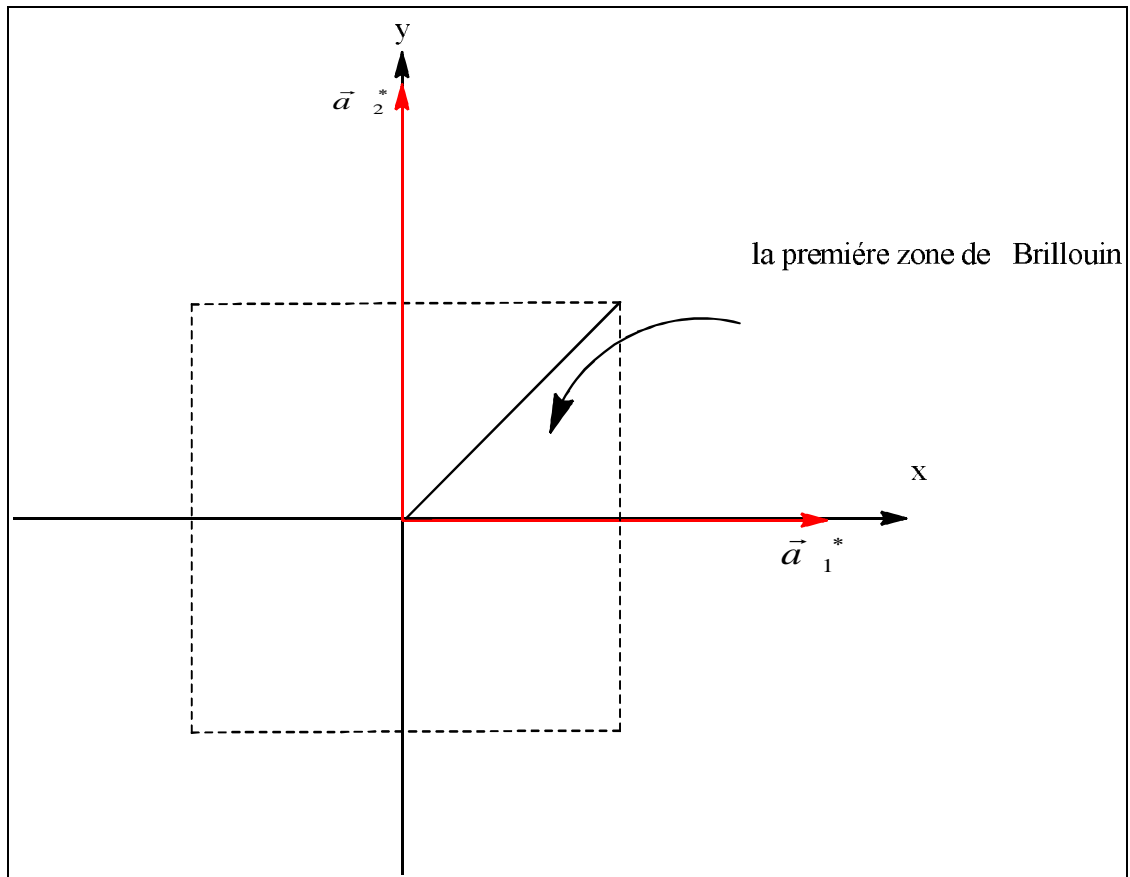


Figure II.1 : la première zone de Brillouin du SnO₂ dans le plans (x,y)

II.1 Vecteur d'onde \vec{K} :

$$\vec{K} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad (\text{II.1})$$

Ou :

N_1 : nombre de cellule dans la direction \vec{a}_1 .

N_2 :nombre de cellule dans la direction \vec{a}_2 .

N_3 :nombre de cellule dans la direction \vec{a}_3 .

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} \frac{n_1}{N_1} \frac{2\pi}{a} = K_x \\ \frac{n_2}{N_2} \frac{2\pi}{a} = K_y \\ \frac{n_3}{N_3} \frac{2\pi}{c} = K_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.2})$$

II.1.a Variation des composants d'un vecteur d'onde \mathbf{K} (K_x, K_y, K_z)

$$\left\{ \begin{array}{l} K_x = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{aN_1}(i-1) \quad \text{avec: } i=1 \text{ jusqu'à } N_1 ; dK_x = \frac{2\pi}{aN_1} \\ K_y = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{aN_2}(j-1) \quad \text{avec: } j=1 \text{ jusqu'à } N_2 ; dK_y = \frac{2\pi}{aN_2} \\ K_z = -\frac{\pi}{c} + \frac{2\pi}{cN_3}(k-1) \quad \text{avec: } k=1 \text{ jusqu'à } N_3 ; dK_z = \frac{2\pi}{cN_3} \end{array} \right. \quad (\text{II.3})$$

II.1.b Norme de la projection du vecteur d'onde K_{xy} dans le plans (x, y)

$$K_{\text{normxy}} = \sqrt{K_x^2 + K_y^2} \quad (\text{II.4})$$

$$K_{\text{norm}} = \sqrt{K_x^2 + K_y^2 + K_z^2} \quad (\text{II.5})$$

II.2 Teste d'apparence a la première zone de Brillouin

$$\theta_\alpha = \arccos\left(\frac{K_x}{K_{\text{normxy}}}\right) \quad (\text{II.6})$$

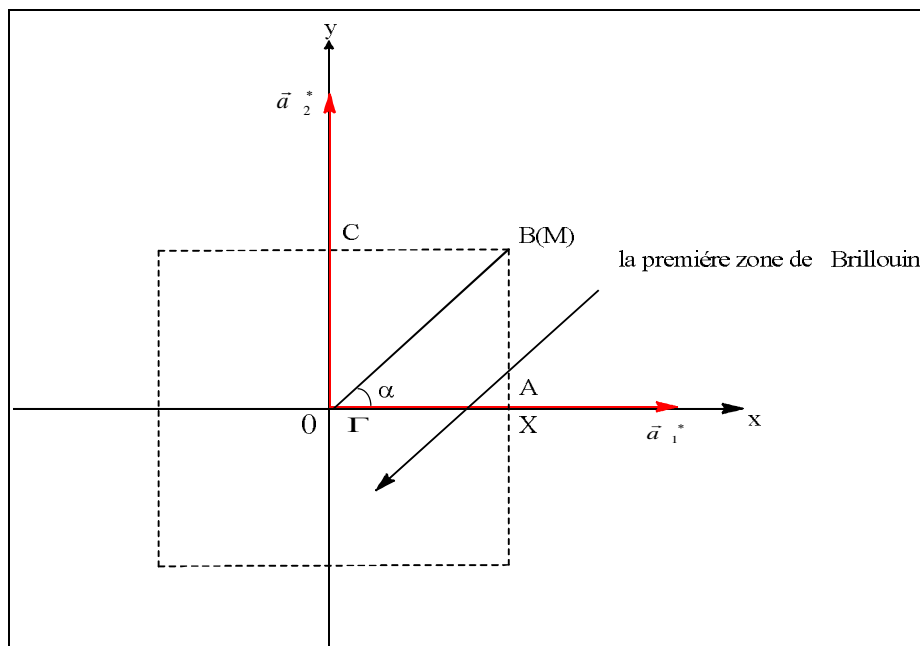


Figure II.2 : la première zone de Brillouin du SnO₂ dans le plans (x,y)

Par rapport a $\alpha = \pi/4$ on a 2 cas :

II.2. a Suivant le plans(x,y)

Si $\theta_\alpha < \pi/4$

Si l'angle θ_α que forme le vecteur d'onde \vec{K} avec l'axe des x est inférieur a $\pi/4$, la norme maximale d'un vecteur d'onde dans le plans (x,y) aura comme valeur ,

$$K_{\text{normmaxxy}} = \sqrt{x^2_I + y^2_I} \quad (\text{II.7})$$

Avec I point d'intersection du vecteur d'onde \vec{K} avec la droite AB ; les coordonnées (x_I, y_I) du point I sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \begin{pmatrix} \frac{\pi}{a} \\ y_I \end{pmatrix} \\ y_I = x_I \cdot \left(\frac{K_y}{K_x} \right) = \frac{\pi}{a} \cdot \left(\frac{K_y}{K_x} \right) \\ \text{I} \begin{pmatrix} \frac{\pi}{a} \\ \frac{\pi}{a} \cdot \left(\frac{K_y}{K_x} \right) \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{II.8})$$

Et si $K_x \leq \frac{\pi}{a}$ on dit que \vec{K} appartient à la première zone de Brillouin.

Si $\theta_\alpha \geq \pi/4$

Si l'angle θ_α que forme le vecteur d'onde \vec{K} avec l'axe des x est supérieur ou égale a $\pi/4$, la norme maximale d'un vecteur d'onde dans le plans (x,y) aura comme valeur ,

$$K_{\text{normmaxxy}} = \sqrt{x^2_I + y^2_I} \quad (\text{II.9})$$

Avec I point d'intersection du vecteur d'onde \vec{K} avec la droite AB ; les coordonnées (x_I, y_I) du point I sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \left(\begin{array}{c} x_I \\ \frac{\pi}{a} \end{array} \right) \\ x_I = y_I \cdot \left(\frac{K_x}{K_y} \right) = \frac{\pi}{a} \cdot \left(\frac{K_x}{K_y} \right) \\ \text{I} \left(\begin{array}{c} \frac{\pi}{a} \cdot \left(\frac{K_x}{K_y} \right) \\ \frac{\pi}{a} \end{array} \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.10})$$

Et si $K_y \leq \frac{\pi}{a}$ on dit que \vec{K} appartient a la première zone de Brillouin

Remarque : dans les deux cas il avoir : $K_{\text{normxy}} \leq K_{\text{normmaxxy}}$

II.2.b Suivant la direction \vec{b}_3 (axe z)

$$\theta_{z\text{lim}} = a \tan g \left(\frac{\frac{\pi}{c}}{K_{\text{normmaxxy}}} \right) \quad (\text{II.11})$$

$$\theta_z = a \tan g \left(\frac{K_z}{K_{\text{normxy}}} \right) \quad (\text{II.12})$$

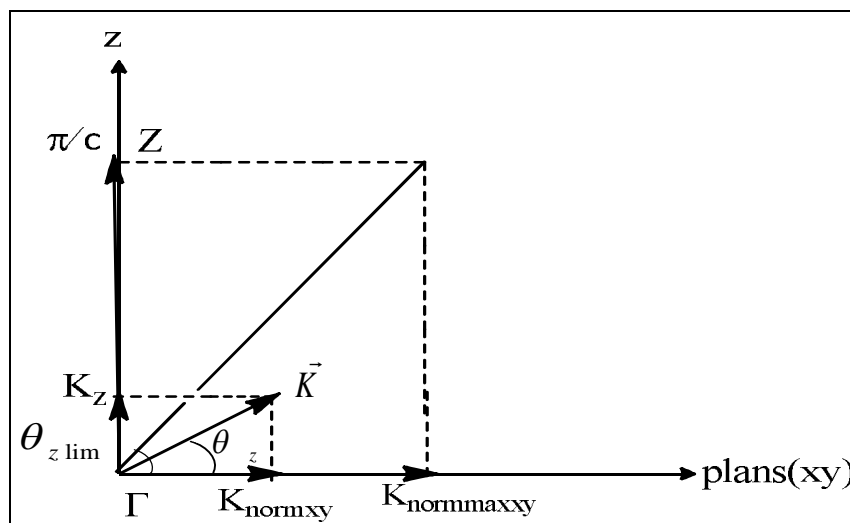


Figure II.3 : Teste d'apparence a la première zone de Brillouin du SnO₂

Si $\theta_z < \theta_{z\text{lim}}$ **donc:**

$$K_{\text{normmax}} = \frac{K_{\text{normmaxxy}}}{\cos\theta_z} \quad (\text{II.13})$$

Si $\theta_z \geq \theta_{z\text{lim}}$ **donc:**

$$K_{\text{normmax}} = \left(\frac{\frac{\pi}{c}}{\sin\theta_z} \right) \quad (\text{II.14})$$

Remarque : dans tous les cas il faut avoir $K_{\text{norm}} \leq K_{\text{normmax}}$ pour que K appartient à la première zone de Brillouin

III Courbes de dispersions ($\omega = f\left(\frac{K}{K_{\text{max}}}\right)$)

III.1 Description des courbes de dispersions

On prendra 2 courbes de dispersions ($\Gamma X, \Gamma M$) dans le plans (x, y), on aura donc : $\Gamma(0,0,0)$, $X\left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$, $M\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right)$.

Pour le SnO_2 , on utilise donc les courbes de dispersion données dans l'article de : K. Parlinski et Y. Kawazoe (The European Physical Journal B, vol.13, pp. 679-683 (2000)).

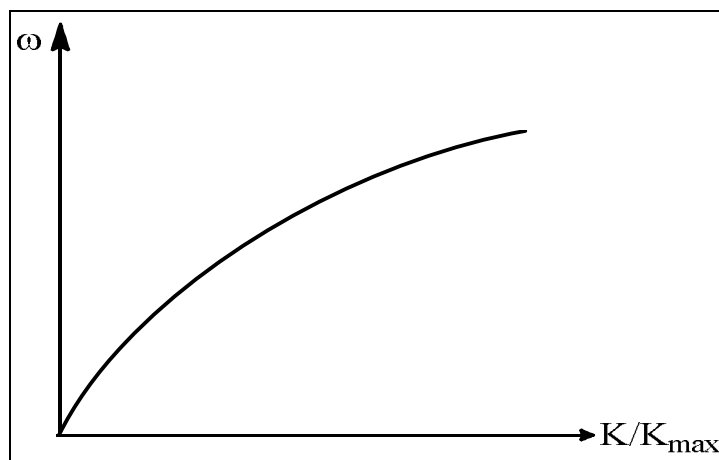


Figure III.1 : Courbes de dispersions ($\omega = f\left(\frac{K}{K_{\text{max}}}\right)$)

IV La conductivité thermique

IV.1 La conductivités thermique dans les 3 directions

Cond1 : conductivité thermique dans la direction \vec{a}_1 (largeur du nanobelt).

Cond2 : conductivité thermique dans la direction \vec{a}_2 (longueur du nanobelt).

Cond3 : conductivité thermique dans la direction \vec{a}_3 .

IV.2 Le calcul de λ par la théorie cinétique

La conductivité thermique λ se calcul comme cela :

$$\lambda = C \cdot v^2 \cdot \tau \quad [\text{w/m.K}] \quad (\text{IV.1})$$

IV.3 Loi phénoménologique de Mathiessen

$$\tau^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_{BC}^{-1} + \tau_D^{-1} \quad (\text{IV.2})$$

τ_U : Umklapp ; τ_{BC} : limites géométriques du système ; τ_D : défauts (impuretés).

Ces paramètres sont à déterminer à partir du lissage des échantillons Bulk.

IV.3.1 Umklapp :

$$\tau_U^{-1} = A \omega^2 T \exp(-b/T) \quad (\text{IV.3})$$

Le paramètre A est déterminé à partir du lissage de l'échantillon bulk du SnO₂.

IV.3.2 Limites :

$$\tau_{BC}^{-1} = v(K, p)/(F \cdot L) \quad (\text{IV.4})$$

Sachant que v est déterminé à partir des courbes de dispersions.

IV.3.3 Défaut :

$$\tau_D^{-1} = D \cdot \omega^4 \quad (\text{IV.5})$$

Sachant que ω est déterminé à partir des courbes de dispersions.

Le paramètre D est déterminé à partir du lissage de l'échantillon bulk.

Le paramètre F est déterminé à partir du lissage de l'échantillon bulk.

IV.3.2.1 Le calcul de L

Le 'L' est la distance que peut parcourir un phonon de vecteur d'onde \vec{K} entre deux surfaces du nanobelt.

Il faut calculer le ' L_{xy} ', car le ' L ' est en fonction de ' L_{xy} '

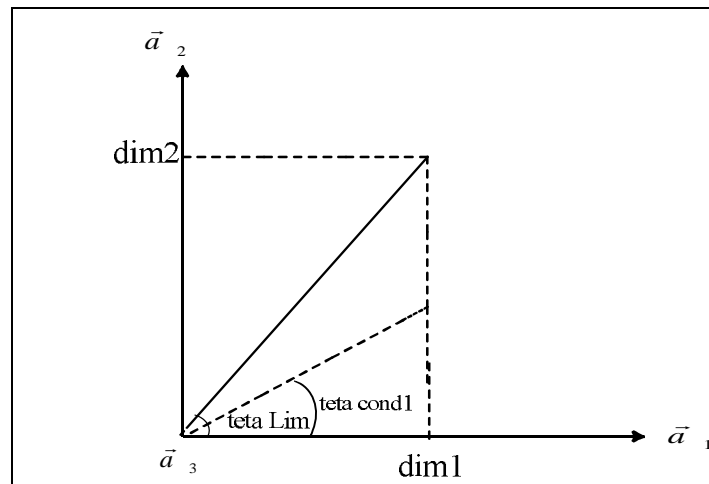


Figure IV.1 : Courbe pour calculer le L_{xy}

Si $\cos(\text{teta con1}) < \cos(\text{teta lim})$:

$$L_{xy} = \frac{\text{dim 2}}{\sin(\text{teta con1})} \quad (\text{IV.6})$$

Si $\cos(\text{teta con1}) \geq \cos(\text{teta lim})$:

$$L_{xy} = \frac{\text{dim 1}}{\cos(\text{teta con1})} \quad (\text{IV.7})$$

Le calcul de L est obtenu comme suit :

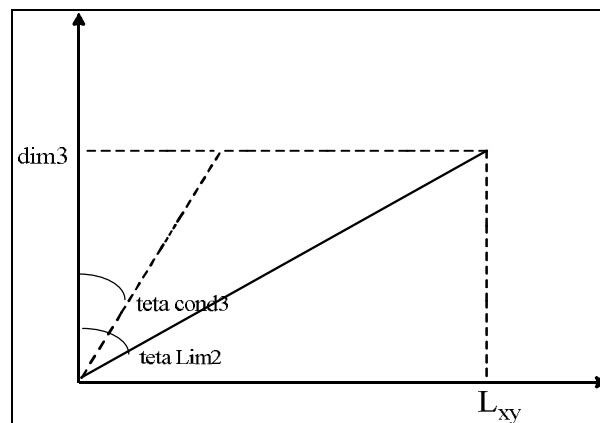


Figure IV.2 : une courbe pour calculer le L

Si $\cos(\text{teta con3}) > \cos(\text{teta lim2})$:

$$L = \frac{\text{dim 3}}{\cos(\text{teta con3})} \quad (\text{IV.8})$$

Si $\cos(\text{teta con3}) < \cos(\text{teta lim2})$:

$$L = \frac{L_{xy}}{\sin(\text{teta con3})} \quad (\text{IV.9})$$

IV.4 Calcul de C_v

La chaleur spécifique C_v est calculée par la formule suivante :

$$C_v = K_B \cdot x^2 \frac{\exp(x)}{(1 - \exp(x))^2} \quad (\text{IV.10})$$

V Les calculs

V.1 Calcul de K_{\max}

V.1.a Calcul de K_{\max} suivant la direction (ΓX)

Suivant la direction (ΓX), le K_{\max} est égale a :

$$K_{\max} = \frac{\pi}{a} = 0,6628 \times 10^{10} \quad (\text{V.1})$$

V.1.b Calcul de K_{\max} suivant la direction (ΓM)

Suivant la direction (ΓM), le K_{\max} est égale a :

$$K_{\max} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} = \frac{\pi}{a} \sqrt{2} = 0,9373 \times 10^{10} \quad (\text{V.2})$$

V.2. Courbe de dispersion du SnO_2

Dans les courbes de dispersion du SnO_2 données par Parlinski et Kawazoe, l'unité est le 'THz' (le tera Hertz), donc il faudra multiplier par : 10^{12} pour obtenir le 'Hertz', pour avoir le ω en (rd /s) on a :

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{V.4})$$

Donc il faudra multiplier par : $2\pi \times 10^{12}$ la fréquence pour avoir ω en (rd /s)

Pour calculer v (m/s) il faudra dériver ω par rapport à K donc :

$$v = \frac{d\omega}{dK} \tag{V.5}$$

On utilisera un programme spécifique pour calculer les valeurs de ω, v en fonction de $f(HZ)$.