

UNIVERSITE SAAD DAHLAD DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MASTER

En Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Thème

**Elaboration et caractérisation de SnO₂ en couches minces par
la technique de spectroscopie infrarouge**

Par :

BOUACHRIA Karima

Devant le jury composé de:

M^{me} A. ALI MESSAOUD	M.C.A	Univ. Blida 1	Présidente
Mr A. BOUMEDDIENE	M.C.B.	Univ. Blida 1	Examineur
M^{me} H. OULDARAB	M.A.A	Univ. Khemis miliana	Rapporteur

Blida, Octobre 2015

ملخص

الطبقات الرقيقة لثنائي اكسيد القصدير الذي وضع على صفائح زجاجية باستعمال طريقة التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي (APCVD)، هذه الطبقات الرقيقة تمت دراسة خصائصها البنيوية و الاهتزازية باستعمال طريقة انكسار الاشعة X وتحليل الاشعة تحت الحمراء (IR).

تبين من خلال طريقة انكسار الاشعة X ان هذه الطبقات الرقيقة هي نانوبلور ذات البنية الرباعية (rutile). وكذلك الدراسة الاهتزازية اكدت نمو للطبقات الرقيقة لثنائي اكسيد القصدير مع درجات اهتزاز الرابطة Sn-O و لقد لاحظنا ظهور عمود في طيف الاشعة تحت الحمراء تواتره 900cm^{-1} و مصدره الصفائح الزجاجية الحاملة للطبقات الرقيقة لثنائي اكسيد القصدير.

تكلمنا عن التأثير الكمي لحجم البلور على طيف الاشعة تحت الحمراء للطبقات الرقيقة لثنائي اكسيد القصدير SnO_2 .

الكلمات المفتاحية: للطبقات الرقيقة لثنائي اكسيد القصدير, التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي (APCVD), احادي البنية, حركة الشبكة, انكسار الاشعة X, سبكتروسكوب الاشعة تحت الحمراء, الدراسة الموغفولوجية, طبقات رقيقة.

ABSTRACT

Nanocrystalline SnO₂ thin layers were deposited on glass substrate by chemical vapor deposition technique. The thin layers were characterized for their structural and vibrational properties using X-ray diffraction (XRD) and infrared (IR) spectroscopy techniques. The XRD study revealed the deposited thin layer were nanocrystalline with tetragonal rutile structure of SnO₂. The IR studies confirmed the formation of SnO₂ with the characteristic vibrational mode of Sn-O. We observed a new IR peak at 900 cm⁻¹ that was attributed to the glass substrate. The influence of crystallites quantum size effects on the infrared spectra of SnO₂ thin layers is discussed.

Key words: Dioxyde d'étain, Chemical vapour deposition, Nanostructures, Lattice dynamic, infrared spectroscopy, Morphology, Thin layers.

RESUME

SnO₂ en couches minces nanocristallines ont été déposées sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur. Les couches minces ont été caractérisées pour leurs propriétés structurales et de vibration en utilisant la diffraction des rayons X et la technique de spectroscopie infrarouge (IR). L'étude DRX a révélé que les couches déposées sont nanocristallines avec une structure tétragonale de SnO₂ rutil. Les études IR ont confirmé la formation de SnO₂ avec le mode caractéristique de Sn-O. Nous avons observé un nouveau pic IR à 900cm⁻¹ qui a été attribué au substrat de verre. L'influence des effets quantiques de la taille des cristallites sur les spectres infrarouges de couches minces de SnO₂ est discutée.

Mots clés : Dioxyde d'étain, déposition chimique en phase vapeur, Nanostructures, dynamique du réseau, diffraction des rayons x, spectroscopie infrarouge, morphologie, couches minces

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au laboratoire LASICOM (Surfaces, Interfaces et couches minces) du département de physique de la faculté des sciences à l'université Blida1.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma promotrice Mme H. OULD ARAB qui a toujours été disponible, et dont les encouragements et les conseils judicieux qui m'ont été d'une très grande utilité, tant lorsque les travaux avançaient que dans les moments de doute.

Je remercie Mme ALI MESSAOUD Maître de conférences à l'université Blida1, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je suis très honoré par la présence dans mon jury de Mr BOUMEDDIENE Abdelkader Maître de Conférences B au département de physique de la faculté des sciences de à l'université Blida1. Je tiens à lui exprimer mon respect et ma profonde reconnaissance pour ses conseils.

Je tiens à remercier Madame S. Ouir chef de département de physique de la faculté des sciences à l'université Blida1.

Je tiens à remercier Monsieur M.DERBAL Maître de conférences et directeur du Laboratoire LASICOM qui m'a accepté dans son Laboratoire pour mener à terme le présent travail

Je suis particulièrement reconnaissant envers Mme N.LAKHAL Ingénieur au Centre de la Recherche des Analyses Physico-Chimique (CRAPC) de BOUSMAIL pour les mesures Infrarouge.

Je remercie aussi les membres du Laboratoire LASICOM, Mr B. Rekik, Mme F. Bouamra, Mr A. Demai et Mr S. Haireche qui m'ont soutenu durant la réalisation du

présent travail au laboratoire LASICOM et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

À tous mes enseignants qui ont contribué de près ou de loin à ma formation depuis mes premiers pas à l'université.

TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODIUCTION GENERALE	14
Chapitre1 : Etat de l'art	16
1. Introduction	16
2. Généralités sur SnO ₂	16
3. Propriétés structurales	17
4. Techniques de préparation	18
5. Morphologie de SnO ₂	18
6. Techniques de caractérisation optiques	19
6.1 Spectroscopie optique UV-visible	19
6.2 Spectroscopie optique infrarouge	20
6.3 Spectroscopie optique Raman	20
7. Origine de la conductivité électrique dans SnO ₂	20
8. Propriétés électriques et optiques	21
9. Propriétés vibrationnelles infrarouges	21
9.1 Spectre infrarouge de SnO ₂	22
9.2 Morphologie et spectres infrarouges	22
9.3 Porteurs de charge libres en surface et spectres infrarouges	23
Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie	25

1. Introduction	25
2. Croissance cristalline de SnO ₂ en couches minces	25
2.1 Mécanismes de croissance cristalline	25
2.2 Réaction chimique de dépôt	26
2.3 Dispositif expérimental de la technique CVD	26
2.4 Préparation des substrats	27
2.5 Nettoyage des substrats	28
2.6 Préparation des précurseurs	29
2.7 Processus de dépôt	29
2.8 Conditions expérimentales de dépôt	30
3. Diffraction des rayons X par les cristaux	30
3.1 Principe de la diffraction	31
3.2 Condition de BRAGG	32
3.3 Condition de Laue	33
3.4 Condition sur le facteur de structure	33
3.5 Méthodes DRX	34
3.5.1 Méthode de Laue.	34
3.5.2 Méthode du cristal tournant	35
3.5.3 Méthode des poudres	35
3.6 Logiciel d'analyse X Powder de spectres DRX	37
3.6.1 Instructions d'installation de X Powder	37
3.6.2 Installation de la base de données 'Database'	37
3.6.3 Procédure d'identification des spectres DRX aux fichiers PDF	35
4. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR)	39

4.1 Spectre IR et excitations de la matière	40
4.2 Théorie de la vibration du réseau cristallin	41
4.2.1. Spectre de dispersion des phonons	42
4.2.2 Energie de vibration des phonons	45
4.3 Nomenclature des modes de vibrations	46
4.4 Technique de spectroscopie optique infrarouge (IR)	48
Chapitre 3 : Résultats et discussion	49
1. Introduction	49
2. Propriétés structurales	49
3. Propriétés spectroscopie infrarouge (IR)	52
3.1 Dénombrements des modes de vibration dans SnO ₂ rutilé	52
3.1.1 Translation fractionnaire	53
3.1.2 Modes de vibration	55
3.1.3 Modes actifs en infrarouge	60
3.2. Spectromètre de mesure	60
3.3. Analyse des spectres IR	61
CONCLUSION GENERALE	65
BIBLIOGRAPHIE	66

LISTE DES FIGURES

	Pages
Fig.1.1 : cellule élémentaire primitive de SnO ₂ rutile	17
Fig.1.2 : classification des méthodes de préparation de SnO ₂ en couches minces [16].	18
Fig.1.3 : SnO ₂ nanostructures (a) nanoparticules sphériques [17-18], (b) nano fibres [19], (c) nano tubes [20], (d) nano fils [19], (e) nano tiges [21] et (f) nano rubans [22] .	19
Fig.1.4 : représentation schématique des lacunes d'oxygène (a) dans la structure rutile et (b) des impuretés Sn ²⁺ dans le diagramme de bandes d'énergie de SnO ₂ [23].	21
Fig.1.5: courbe de dispersion des phonons de SnO ₂ rutile (a) le long des directions et points de haute symétrie (b) de la première zone de Brillouin du réseau cristallin tétragonale [30-31]	22
Fig.1.6 : spectres de transmittance infrarouge de SnO ₂ (a) nanocristal, (b) nanoparticules de diamètre moyen de 5.0 nm et (c) nanoparticules de diamètre moyen de 9.0 nm [33].	23
Fig.2.1 : phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD	26
Fig.2.2: Dispositif expérimental de la technique CVD	27
Fig.2.3 : pointe à diamant de découpage (a) et (b) substrats en verre découpés	28
Fig.2.4 : solutions (a) et dispositif à ultrason(b) de nettoyage	29
Fig. 2.5: structure tridimensionnelle périodique d'un cristal	31

Fig. 2.6 : géométrie de Wulff-Bragg	32
Fig. 2.7: illustration géométrique de la condition de diffraction de Laue	33
Fig.2.8: schéma de principe de la méthode des poudres utilisant un	35
diffractomètre à compteur.	
Fig. 2.9: schéma de principe (a) d'un diffractomètre Bragg – Brentano	36
et (b) Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8	
Fig.2.10 : mode opératoire du logiciel X Powder	38
Fig.2.11 : spectre électromagnétique et excitations de la matière	40
Fig.2.12 : structure cristalline unidimensionnelle diatomique	42
Fig.2.13 : courbes de dispersion des phonons (a) dans la première	44
zone de Brillouin et (b) un exemple de dispersion des phonons	
optique et acoustique suivant la direction réticulaire [111]	
Fig.2.14 : spectres des énergies vibrationnelle (a) et rotationnelle	46
(b) des états stationnaires, et transitions entre les niveaux	
correspondants [42]	
Fig.2.15 : nomenclature des modes de vibration stretching, bending	47
et torsion	
Fig.3.1: spectres DRX des échantillons A, B, C et D de dépôts de	50
SnO ₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre.	
Fig. 3.2 : fichier PDF de SnO ₂ de la base de données de Xpowder [43]	51
Fig.3.3 : illustration des modes de vibrations harmoniques internes et	53
externes de SnO ₂ rutile dans l'approche moléculaire.	
Fig.3.4 : exemple de translation du réseau et translation fractionnaire	54
dans un réseau rectangulaire p avec une molécule au centre de	
la cellule élémentaire p	

Fig.3.5 : éléments de symétrie de la cellule élémentaire de SnO ₂	56
A droite sont représentés les axes de symétrie et à gauche les plans d'inversion.	
Fig.3.6 : illustration des modes de vibration projetés dans le plan (001)	53
de la cellule élémentaire primitive .	
Fig.3.7: spectromètre Infrarouge FTIR-ATR (ALPHA).	60
Fig. 3.8 : spectres Infrarouges des échantillons B (5ml/min) et	62
C (7ml/min) de SnO ₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre.	

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
Tableau1.1 : grandeurs des propriétés physiques de SnO ₂	17
Tableau2.1 : conditions expérimentales de dépôts de SnO ₂ en couches minces	30
Tableau2.2 : règles d'extinction de SnO ₂ rutile	34
Tableau3.1: comparaison des paramètres du réseau cristallin de SnO ₂ [46]	52
Tableau3.2 : table de caractère des représentations irréductibles du groupe D _{4h}	58
Tableau3.3 : table de caractères des représentations réductibles du groupe D _{4h}	58
Tableau3.4: caractéristiques du spectromètre infrarouge FTIR-ATR (ALPHA)	61
Tableau3.5 : fréquences (cm ⁻¹) des modes de vibration d'infrarouge ... de SnO ₂ avec différentes morphologies.	63
Tableau3.6 : fréquences des modes actifs Raman de SnO ₂ avec différentes morphologies	64

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes conducteurs et transparents (TCO), tels que l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cadmium, l'oxyde d'indium, etc ont été largement étudiées pour leur utilisation dans diverses technologies. En raison de leurs propriétés optiques, électriques et vibrationnelles, les matériaux TCO sont utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques, phototransistors, affichage à cristaux liquides, appareils de chauffage, des capteurs optiques de gaz, des électrodes transparentes et autres dispositifs optoélectroniques. Parmi ces matériaux TCO, l'oxyde d'étain (SnO_2) a attiré plus d'attention les applications telles que les cellules solaires, capteurs de gaz, réflecteurs infrarouges, panneaux d'affichage plasma, transistors, etc. [1]. En raison de sa large gamme d'applications sous forme de couches minces nanocristallines, SnO_2 est d'une importance fondamentale dans plusieurs disciplines de la recherche scientifique. L'utilisation de SnO_2 poly cristallin en couches minces comme électrodes transparentes et capteur de gaz à l'état solide gagne beaucoup d'intérêt à l'égard de la relation entre la taille cristalline et ses propriétés électriques, optiques et vibrationnelles. Des films minces de SnO_2 ont une bonne adhérence à de nombreux substrats poly cristallins et amorphes tels que les verres, les métaux et les oxydes. [2]

Pour obtenir des couches minces de SnO_2 plusieurs techniques sont utilisées. Notons que quel que soit la technique adoptée les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoires. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve de nombreuses techniques de synthèse de SnO_2 en couches minces nanocristallines entre autres la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD) que nous avons utilisé dans le présent travail. C'est une technique simple qui permet d'obtenir des couches minces de SnO_2 avec les propriétés requises pour différentes applications [3].

La spectroscopie infrarouge (IR) appliquée aux matériaux solides cristallins est l'étude de l'interaction du rayonnement du spectre IR avec les vibrations de la base cristalline. Ainsi, grâce au spectre de transmittance ou de la réflectance en fonction de la fréquence excitatrice IR, on peut visualiser les différents modes de vibrations au sein de la matière. Les techniques d'IR peuvent révéler aussi des informations structurales locales telles que le degré de cristallinité des matériaux amorphes, poly cristallins et des nano cristallites. Habituellement, le désordre induit des changements spectraux qui sont décrits en référence aux spectres des monocristaux et de leur densité d'états de vibration [4-8].

Le premier objectif de ce travail est d'analyser les modes de vibrations IR des atomes Sn et O dans SnO₂ couches minces. A ce titre, ce mémoire est en grande partie consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles de SnO₂.

Dans ce manuscrit, nous présentons tout d'abord au chapitre 1 une synthèse des travaux expérimentaux de la littérature en relation avec les propriétés vibrationnelles de SnO₂ monocristal et SnO₂ nanocristallin. Le second chapitre est consacré à la description de la technique CVD, la méthode d'analyse structurale par la diffraction des rayons X et la technique de spectroscopie IR. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse structurale et de spectroscopie IR de nos dépôts de SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique CVD. Enfin nous terminons par une conclusion générale dans laquelle sont rappelés les résultats remarquables de notre travail.

Chapitre1 : Etat de l'art

1. Introduction

Le dioxyde d'étain (SnO_2) a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies vue son importance dans de nombreux domaines tels que l'industrie des cellules photovoltaïques, la catalyse, les détecteurs à gaz polluants et nocifs et récemment le domaine de la nanotechnologie. La particularité qui lui a permis d'être un matériau de choix dans ces domaines reposent sur les différentes propriétés (structurales, électriques, optiques qu'il possède que ce soit à l'état massif, en couches minces ou nanoparticules. Les techniques de préparation de SnO_2 en couches minces nanocristallin, ses propriétés structurales, électriques, optiques et vibrationnelles présentées dans ce chapitre est une synthèse réalisée à partir d'un nombre important de travaux de la littérature.

2. Généralités sur SnO_2

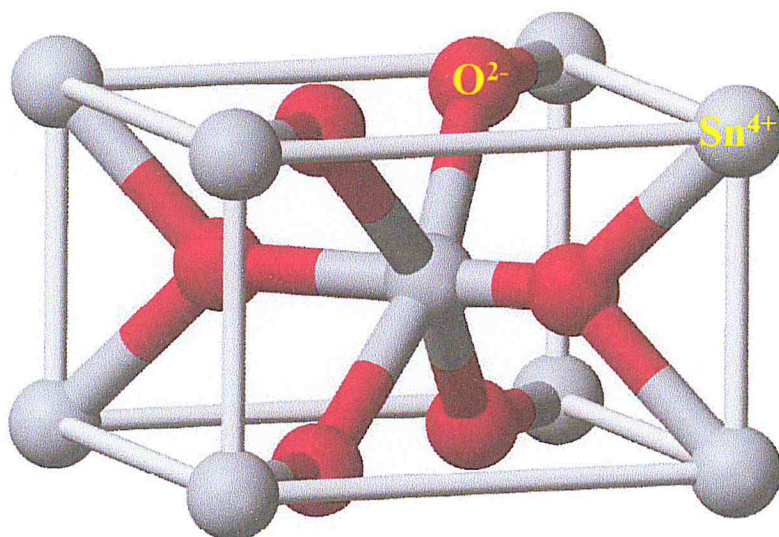
Il existe deux phases de l'oxyde d'étain : le monoxyde d'étain (II) et l'oxyde stanneux (SnO). Ce dernier est instable dans l'air, il est de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et bases forts. Il se décompose sous l'effet de la température et Il est utilisé comme réducteur et intermédiaire chimique. Le dioxyde d'étain (IV) ou oxyde stannique (SnO_2) 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 plus de 5000 ans. Son nom (du grec kassiteros, étain) lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Elle est caractérisée par un éclat adamantin, peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure, lourde, relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1600 °C) [9]. A l'exception de l'acide sulfurique concentré, elle est résistante aux attaques des acides minérales. Les valeurs de quelques grandeurs physiques de SnO_2 cassitérite sont reportées dans le tableau1.1 :

Tableau 1.1 : grandeurs des propriétés physiques de SnO₂

Masse molaire (g/mol)	Densité spécifique (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Dureté (MOHS ²)
150.70	6.915	1630	2330	7.8 [9]

3. Propriétés structurales

L'oxyde d'étain présente une phase stable à pression ambiante appelée cassitérite de structure cristalline tétragonale rutile et de groupe d'espace $P_{4/mnm}$ (D_{4h}^{14}). Les paramètres du réseau cristallin sont $a = b = 4.75 \text{ \AA}$ et $c = 3.18 \text{ \AA}$ [10]. La cellule élémentaire primitive contient six atomes [11]: deux atomes Sn et quatre atomes O. L'atome Sn occupe le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes O tandis que chaque l'atome O est entouré par trois atomes Sn situés aux sommets d'un triangle isocèle (fig.1.1).

Fig.1.1 : cellule élémentaire primitive de SnO₂ rutile

Les positions occupées par les 6 atomes dans la cellule élémentaire primitive sont : O $\{(1-u; 1-u; 0), (1/2+u; 1/2-u; 1/2), (1/2-u; 1/2+u; 1/2)\}$ et Sn $\{(1/2; 1/2; 1/2), (0; 0; 0)\}$ avec $u = 0,31$ [12]. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectives 0,71 Å et 1,4 Å.

4. Techniques de préparation

Différentes méthodes ont été utilisées pour synthétiser SnO_2 en couches minces. Elles sont classées en deux catégories : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition) et les méthodes chimiques (fig.1.2). Les méthodes chimiques sont souvent préférées dans l'industrie aux méthodes physiques en raison de leur faible cout de production de films minces de SnO_2 de meilleure qualité [13-16].

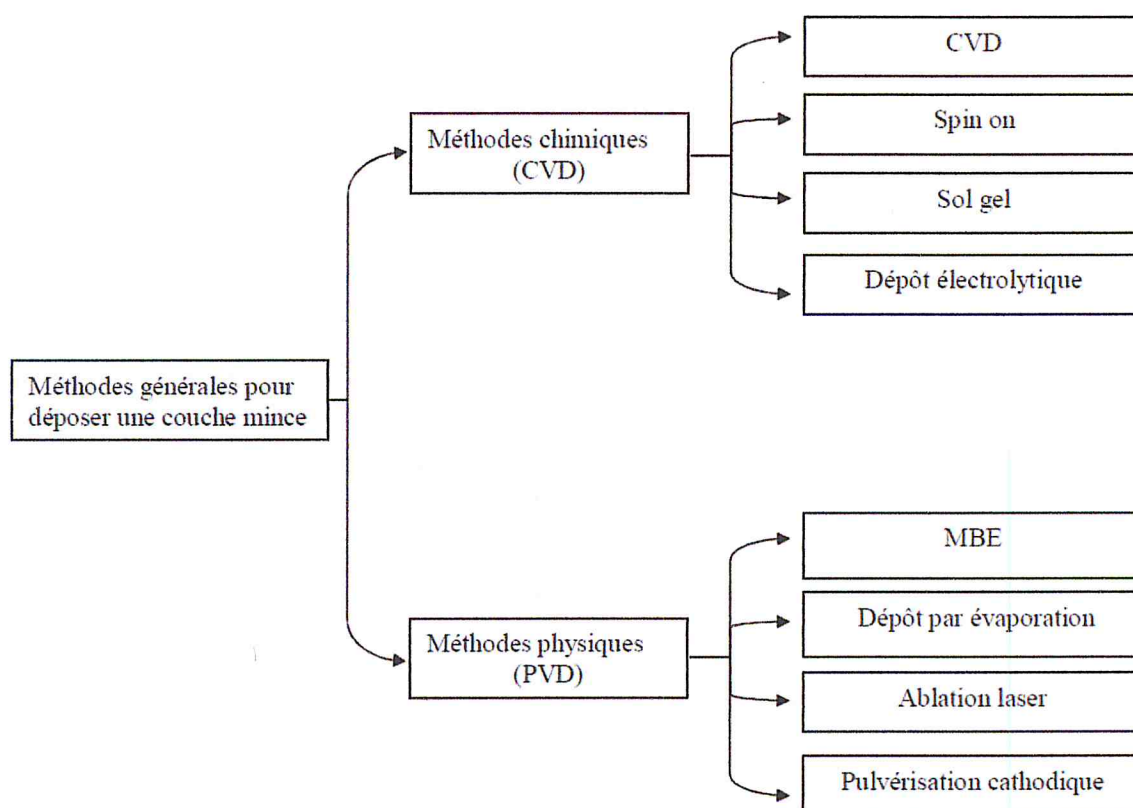


Fig.1.2 : classification des méthodes de préparation de SnO_2 en couches minces [16].

5. Morphologie de SnO_2

Grace à la réduction de sa dimension à une taille nanométrique et au contrôle de sa morphologie, SnO_2 nanostructures offrent de nouvelles et remarquables propriétés fonctionnelles (chimiques, optiques, électronique ...). Comme exemple, on peut citer la réduction du seuil de détection jusqu'au niveau ppb obtenu avec des détecteurs à gaz à base de SnO_2 nano fils et nanoparticules. La figure 1.3 illustre des exemples de

morphologie de SnO_2 nanostructures synthétisées par différentes techniques chimiques. Généralement, ces nanostructures ont typiquement un diamètre de 10 à 100nm avec une longueur de un à quelques μm .

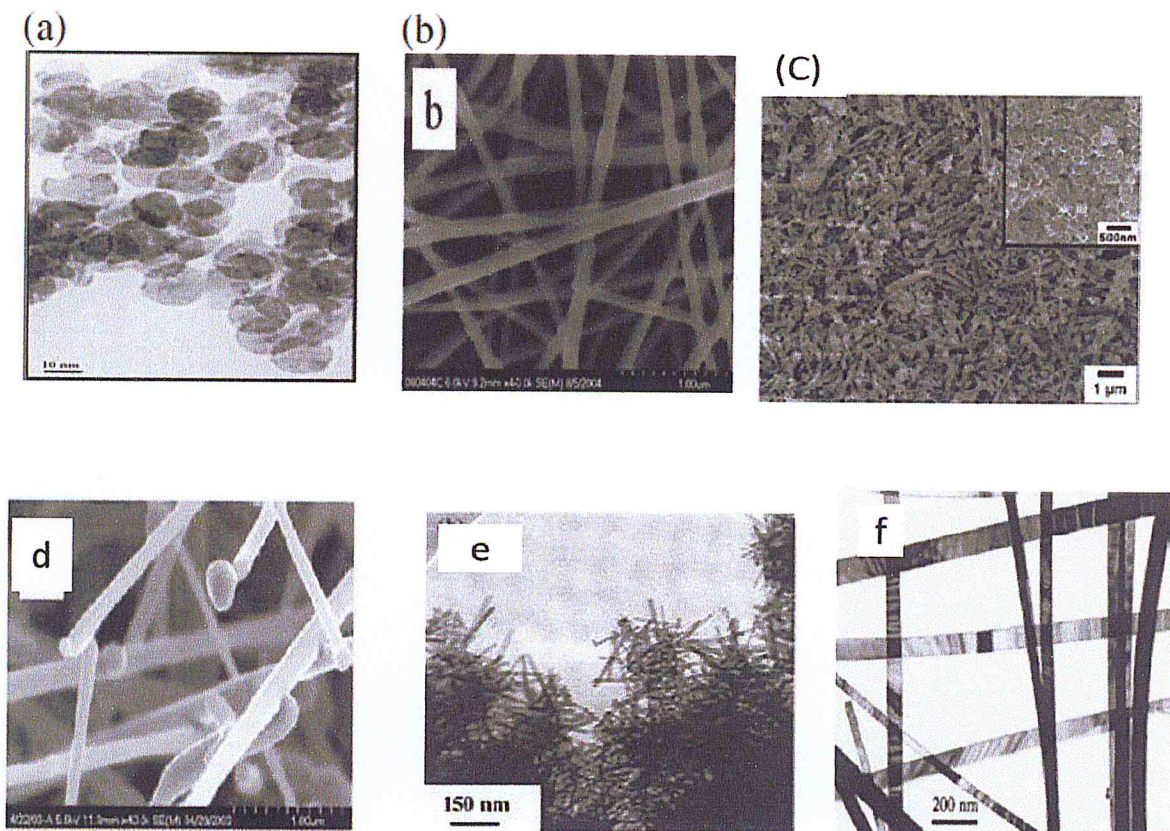


Fig.1.3 : SnO_2 nanostructures (a) nanoparticules sphériques [17-18], (b) nano fibres [19], (c) nano tubes [20], (d) nano fils [19], (e) nano tiges [21] et (f) nano rubans [22] .

6. Techniques de caractérisation optiques

Trois méthodes optiques sont souvent utilisées pour étudier les propriétés de SnO_2 couches minces :

6.1 Spectroscopie optique UV-visible

C'est une méthode d'analyse statistique de la réflectance. Elle est souvent utilisée pour la détermination des propriétés optiques et la largeur du gap optique des matériaux semi-conducteurs en couches minces dont l'épaisseur varie de 10 à 1000nm.

6.2 Spectroscopie optique infrarouge (IR)

En plus de l'identification des liaisons et des modes de vibration dans le spectre infrarouge, les techniques de spectroscopie infrarouge peuvent aussi révéler des informations structurales locales d'échantillons amorphes et mal cristallisés. Habituellement, le désordre et la réduction de la taille se manifeste par des changements dans le spectre et de la densité des modes de vibration de SnO₂ monocristallin

6.3 Spectroscopie optique Raman

La spectroscopie Raman est une technique expérimentale est relativement simple et non destructive. Elle permet d'étudier la structure atomique, les propriétés optiques et vibrationnelles des matériaux amorphes, cristallins et nanocristallins. Elle est très utilisée dans l'étude des systèmes complexes et de faibles tailles.

7. Origine de la conductivité électrique dans SnO₂

Les propriétés électriques de SnO₂ dépendent des impuretés et défauts intrinsèques qui perturbent localement la périodicité du réseau cristallin. Ce type de défauts est essentiel dans la compréhension des mécanismes de conductivité électrique de SnO₂ [23-24]. A l'échelle atomique, de nombreux auteurs ont montré que dans le cas précis de SnO₂ en couches minces, une sous stœchiométrie en oxygène est systématiquement rencontrée lors de l'exposition de ce matériau à l'air libre. Cette sous stœchiométrie est due à la présence de lacunes oxygènes qui représentent les défauts prédominants dans SnO₂ [25-26]. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_{2-x} avec x qui dépend du mode d'élaboration de SnO₂ en couches minces et de la pression partielle d'oxygène du milieu environnant. Le diffusion d'un atome d'oxygène d'un site régulier vers l'état gazeux crée une lacune d'oxygène dans SnO₂ rutile. Cette lacune reste neutre si elle conserve deux électrons, mais sous l'effet de la température ces électrons peuvent migrer et donner une ionisation simple ou double de cette lacune, ces électrons peuvent alors se fixer sur différents sites d'accueil, les plus probables étant les ions d'étain Sn⁴⁺ qui deviennent alors Sn²⁺ (fig.1.4).

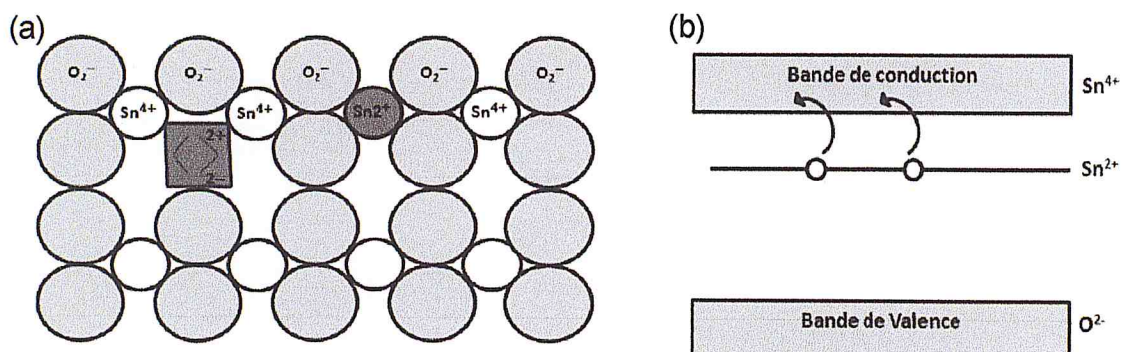


Fig.1.4 : représentation schématique des lacunes d'oxygène (a) dans la structure rutile et (b) des impuretés Sn^{2+} dans le diagramme de bandes d'énergie de SnO_2 [23].

Ainsi les ions d'étain Sn^{2+} constituent des impuretés qui se comportent alors comme des centres donneurs d'électrons localisés dans le haut de la bande interdite. Ce qui attribue à SnO_2 le caractère conducteur de type N.

8. Propriétés électriques et optiques

SnO_2 est un oxyde semi-conducteur de type n. La largeur de sa bande interdite varie entre 3.35eV et 4.6eV [9, 27]. La mobilité des électrons à la température ambiante est de l'ordre de 25cm²/Vs, ce matériau présente une faible conductivité à la température ambiante. En plus de son caractère conducteur, SnO_2 présente une transparence élevée dans la partie visible, entre 0.4 μm et 1.5 μm , du spectre électromagnétique et un indice de réfraction voisin de 2 [28-29].

9. Propriétés vibrationnelles infrarouges

SnO_2 donne lieu à des spectres infrarouges bien définis. De même la dynamique de SnO_2 rutile comme composé a été largement étudiée. Les 6 atomes de la cellule élémentaire primitive donnent un total de 18 branches dans la première zone de Brillouin : 3 branches acoustiques et 15 branches optiques au centre de la première zone de Brillouin (fig.1.5). Les modes de vibration correspondant aux 18 branches sont déterminés par la théorie des groupes (chap.3.3.1) :

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 3E_u \quad (1.1)$$

Parmi ces 18 modes, seuls deux sont actifs dans l'infrarouge (A_{2u} et E_u), les autres modes sont des modes Raman actifs et inactifs. [4-8].

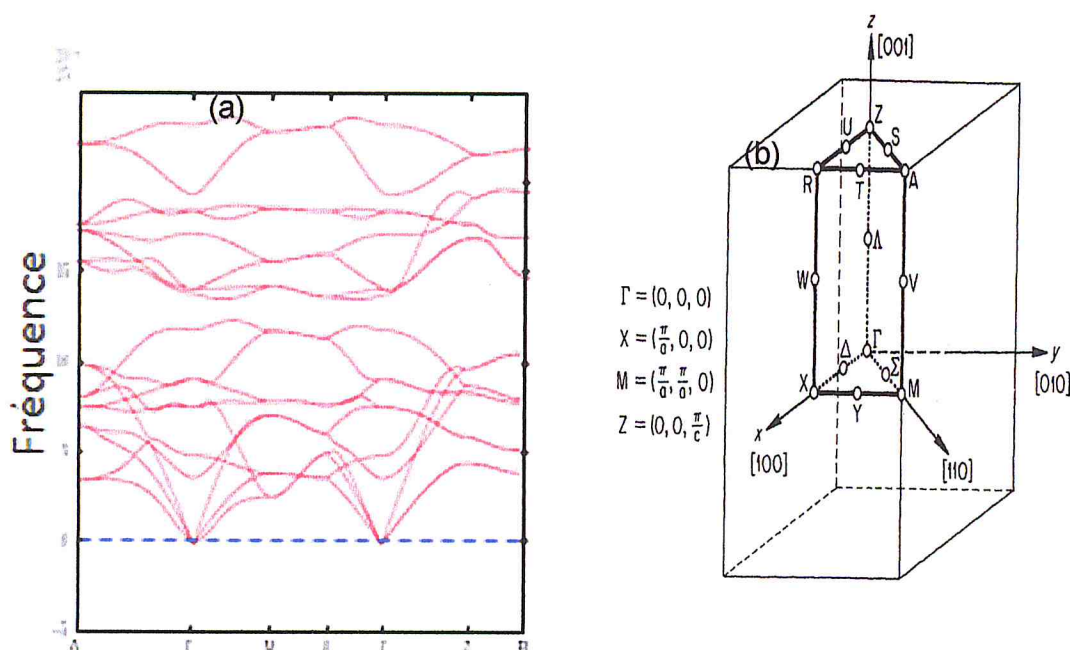


Fig.1.5: courbe de dispersion des phonons de SnO_2 rutile (a) le long des directions et points de haute symétrie (b) de la première zone de Brillouin du réseau cristallin tétragonal [30-31]

9.1. Spectre infrarouge de SnO_2

Le spectre infrarouge de SnO_2 dépend de la morphologie, de la technique de préparation, de la température du traitement thermique, de la température de mesure et de la concentration du dopage dans le cas de SnO_2 dopé [32].

9.2. Morphologie et spectres infrarouges

Les spectres d'absorption IR de SnO_2 nanocristallin diffère de celui des de SnO_2 monocristallin massif par la présence de modes de vibration additionnels. En effet la diminution de la taille, le désordre important en surface, la symétrie amoindrie de

SnO_2 nanocristallin cristal font apparaître en plus des modes infrarouges fondamentaux des modes de phonons additionnels tels que les modes de surface et les modes infrarouges inactifs qui deviennent actifs. La figure 1.6 illustre des exemples de spectres infrarouges mesurés à la température ambiante de SnO_2 nanostructures.

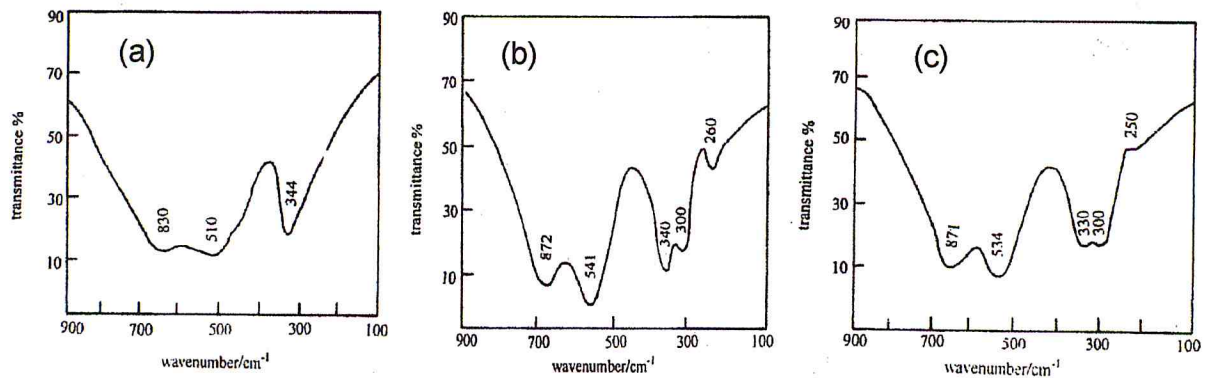


Fig.1.6 : spectres de transmittance infrarouge de SnO_2 (a) nanocristal, (b) nanoparticules de diamètre moyen de 5.0 nm et (c) nanoparticules de diamètre moyen de 9.0 nm [33].

9.3 Porteurs de charge libres en surface et spectres infrarouges

Les porteurs de charge libres en surface de SnO_2 rutile sont fortement corrélés entre eux et aux phonons. Pour cela, on trouve dans la littérature de nombreuses études qui se sont intéressées à l'effet du couplage électron-phonon sur les spectres optiques infrarouges de SnO_2 rutile. Les spectres de réflectance infrarouge des oxydes solides dépendent de façon critique des propriétés électroniques du matériau. Il est bien connu que pour les oxydes non métalliques, la réflectivité est supérieure à la fréquence de modes de phonons. Cependant, entre les fréquences des phonons optiques longitudinaux (LO) et optiques transversaux (TO), la réflectivité observée est élevée, donnant lieu à ce qu'on appelle des spectres Reststrahlen [34]. Dans les oxydes métalliques, en revanche, il y a une forte réflectivité à toutes les fréquences inférieures à la fréquence de plasma. Les porteurs de charges dans les matériaux métalliques forment un écran qui affecte le couplage entre les vibrations du réseau et

les champs externes, ainsi que les interactions de Coulomb à longue portée à l'origine de la décomposition des modes LO et TO. Ainsi, en première approximation, le spectre d'un oxyde métallique de réflectance contiendra que de faibles caractéristiques à des fréquences de phonons.

Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie

1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous présentons la technique expérimentale et les méthodes de caractérisation que nous avons utilisée dans notre travail. Nous décrivons dans la première partie de ce chapitre le procédé de la croissance cristalline de SnO₂ en couches minces par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD). Puis dans la seconde partie du chapitre, nous présentons les méthodes de caractérisation structurale et vibrationnelle à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la méthode de spectroscopie infrarouge.

2. Croissance cristalline de SnO₂ en couches minces

Comme ça été mentionné au chapitre 1, SnO₂ en couches minces peut être préparé par une grande variété de méthodes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, il y a celle que nous avons utilisée dans notre travail à savoir la méthode CVD. C'est une méthode chimique simple et peu couteuse, elle est considérée comme une méthode conventionnelle dans la croissance cristalline de couches minces d'épaisseur de l'ordre du micromètre et comme méthode chimique pour synthétiser différentes morphologie de SnO₂ nanocristallin.

2.1 Mécanismes de la croissance cristalline

Dans un réacteur CVD, il se produit des phénomènes physico-chimiques depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites. Ces phénomènes sont associés aux processus suivants (fig.2.1) :

- transport des précurseurs gazeux dans le réacteur
- réactions chimiques entre les précurseurs gazeux aux hautes températures à l'intérieur du réacteur
- dépôt au contact avec le substrat des espèces chimiques qui participent aux réactions.
- évacuations des espèces gazeuses produites par les réactions chimiques

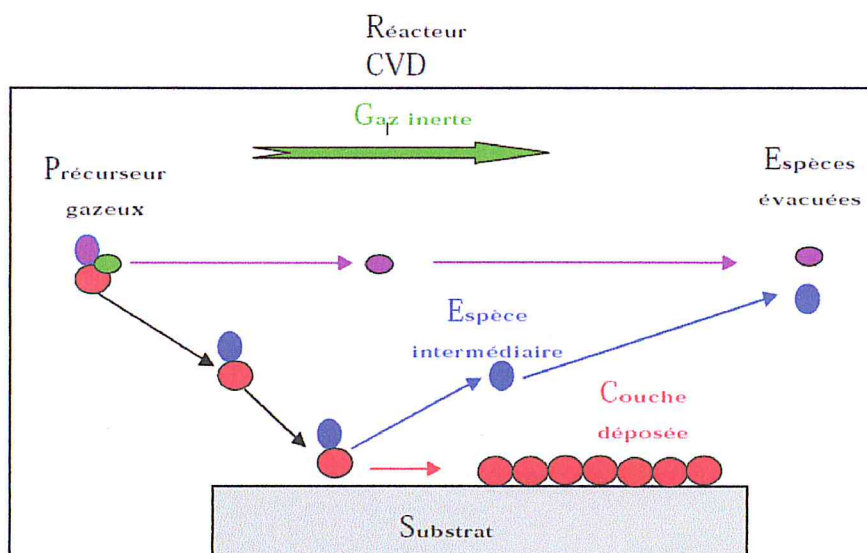
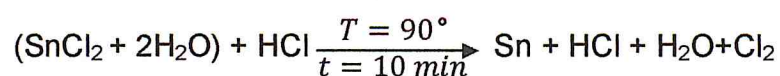


Fig.2.1 : phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD

Le dépôt de SnO_2 en couches minces de bonne qualité par la technique CVD nécessite, entre autres la géométrie du four et le type du précurseur, l'optimisation des paramètres importants tels que le temps de dépôt, la température du substrat et la pression des espèces gazeuses et plus particulièrement celle de l'oxygène.

2.2 Réaction chimique de dépôt

La croissance de SnO_2 en couches minces sur un substrat est réalisée à partir de réactifs gazeux. Pour obtenir ces réactifs, nous avons utilisé comme précurseur le chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Le dépôt est le résultat des réactions chimiques successives :



2.3 Dispositif expérimental de la technique CVD

Les réactions chimiques précédentes (2.3) sont produites dans le dispositif expérimental illustré en figure 2.2. Celui-ci comprend les sources d'alimentation en

oxygène et produit réactifs, un four tubulaire horizontal muni d'un tube en quartz servant de conduit de la vapeur à déposer, chambre de réaction et de porte substrat.

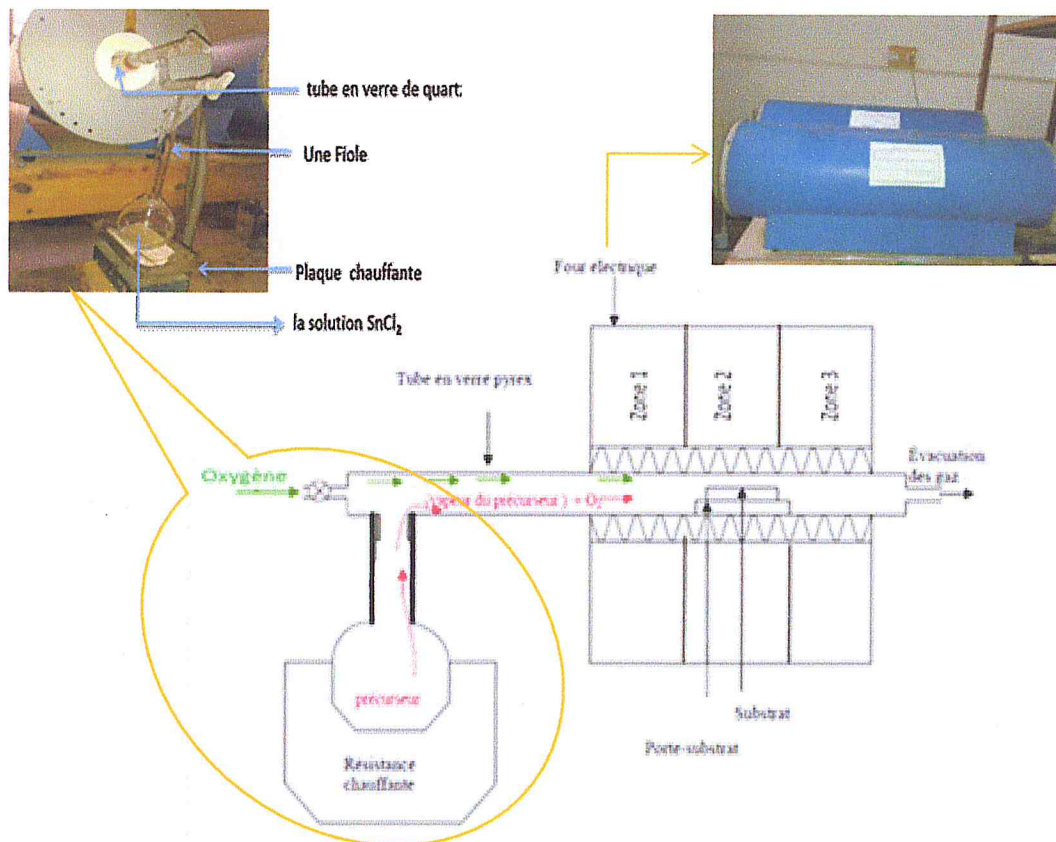


Fig.2.2: Dispositif expérimental de la technique CVD

Le four électrique utilisé est un four tubulaire à trois zones. La température maximale pouvant être atteinte dans chacune des trois zones est de $1300\text{ }^\circ\text{C}$. La régulation de la température et de la rampe de température des trois zones est indépendante

2.4 Préparation des substrats

Le Processus de dépôt de SnO_2 en couches minces nécessite au préalable la préparation des substrats et des solutions chimiques à évaporer pour l'obtention des réactifs sous forme de vapeur à déposer sur des substrats portés à des températures appropriées.

La croissance de SnO_2 en couches minces est réalisée sur des substrats en verre pyrex. Pour cela ces substrats sont préparés avant qu'ils soient portés au contact de la vapeur réactive de dépôt. La préparation comprend le découpage des substrats selon des dimensions adaptées au dispositif expérimental et l'élimination des traces organiques présentes sur les substrats découpés. L'opération de découpage est réalisée avec un stylo à pointe diamantée (fig.2.3a).

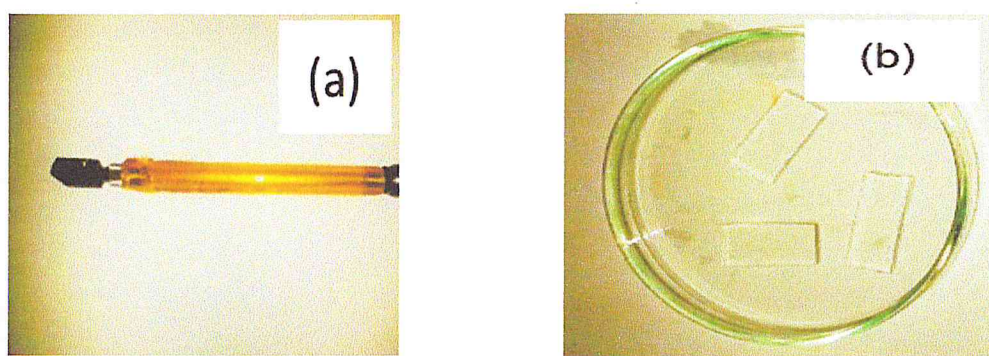


Fig.2.3 : pointe à diamant de découpage (a) et (b) substrats en verre découpés

2.5 Nettoyage des substrats

L'adhérence et l'uniformité des dépôts de SnO_2 en couches minces dépendent de la propreté et de l'état de la surface des substrats en verre utilisés (fig.2.3b). Ainsi le nettoyage des substrats en verre est une étape importante qui précède le processus de dépôt de SnO_2 en couches minces. Le nettoyage consiste à éliminer les poussières et les traces d'origine organique telles que les graisses qui se fixent en surface avant et après l'opération de découpe des substrats. Elle consiste aussi à vérifier si la surface des substrats comporte des rayures ou des défauts de planéité. Les substrats sont lavés en utilisant différentes solutions (fig.2.4a). La procédure de nettoyage comprend plusieurs étapes : les substrats sont plongés dans une solution d'HCl pendant 5 min, rincés à l'eau distillée, plongés une seconde fois dans l'isopropanol pendant 5 min, rincés à l'eau distillée, plongés une troisième fois dans du dichlorométhane pendant 5 min, rincés à l'eau distillée, plongés dans de l'éthanol

pendant 5 min et rincés une dernière fois à l'eau distillée. Toutes ces étapes de nettoyage sont réalisées dans un bain à ultrason (fig.2.4b).



Fig.2.4 : solutions (a) et dispositif à ultrason(b) de nettoyage

2.6 Préparation du précurseur

Le précurseur est préparé en dissolvant 20 g de $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ dans 20 ml de HCl. Après dissolution complète à la température de 90°C , on obtient une solution de SnCl_2 de couleur jaune claire prête à être évaporer pour obtenir des réactifs gazeux.

2.7 Processus de dépôt

Les substrats préparés sont rangés sur un porte substrat en verre et placés dans la zone 1 du four tubulaire. L'ensemble substrats et porte substrat sont chauffés progressivement à l'aide du régulateur de température jusqu'à atteindre la température de dépôt désirée. Le chauffage graduel minimise le choc thermique que peuvent subir les substrats. Une fois la température de dépôt fixée, on procède par évaporer le précurseur (SnCl_2) et l'introduction simultanée du gaz d'oxygène. Les vapeurs de SnCl_2 mélangées au gaz d'oxygène sont portés par des conduits à la hauteur des substrats où se produit la réaction chimique de dépôt. Notons que le contrôle de la durée de la réaction chimique, donc du temps de déposition affecte fortement la morphologie de la couche déposée d'où il est impératif de procéder à son optimisation.

Tableau 2.1 : conditions expérimentales de dépôts de SnO₂ en couches minces

substrats	verre
temps de dépôts	10 min
température de dépôts	400°C
flux d'O ₂ (ml/min)	1 ; 5 ; 7 ; 9
flux d'Ar (ml/min)	0
zone de dépôts	Zone 1
température de chauffage du précurseur	250°C
temps de chauffage du précurseur	5min

2.8 Conditions expérimentales de dépôt

Pour étudier l'effet des sites d'oxygène vacant sur les spectres infrarouges, nous avons fait varier la pression d'oxygène en tenant compte des conditions expérimentales de dépôt optimisées dans des travaux précédents au laboratoire LASICOM [35]. Le tableau 2.1 résume ces conditions et les différents flux d'oxygène que nous avons utilisé pour faire croître nos dépôts de SnO₂ en couches minces. Les dépôts préparés avec les flux d'oxygène de 1ml/min, 5ml/min, 7ml/min et 9ml/min sont identifiés dans l'ordre par les lettres majuscules A, B, C et D .

3. Diffraction des rayons X par les cristaux

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

3.1 Principe de la diffraction

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (fig.2.5). Certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances inter réticulaires caractéristiques d_{hkl} . Trois ou quatre distances réticulaires convenablement choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau.

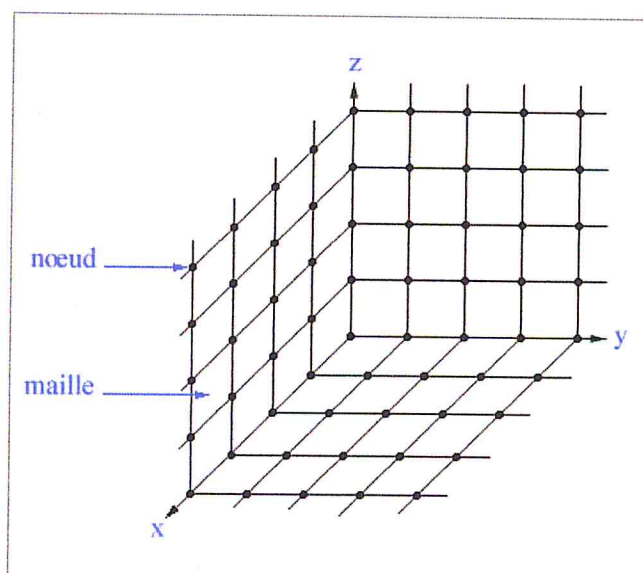


Fig. 2.5: structure tridimensionnelle périodique d'un cristal

Avec un rayonnement incident de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir un rayonnement diffracté par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette diffraction est d'autant plus intense que le plan réticulaire est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les noeuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans réticulaires (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées $[hkl]^*$ du réseau réciproque.

3.2 Condition de Bragg

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires (P) et (P') sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle (fig.2.6).

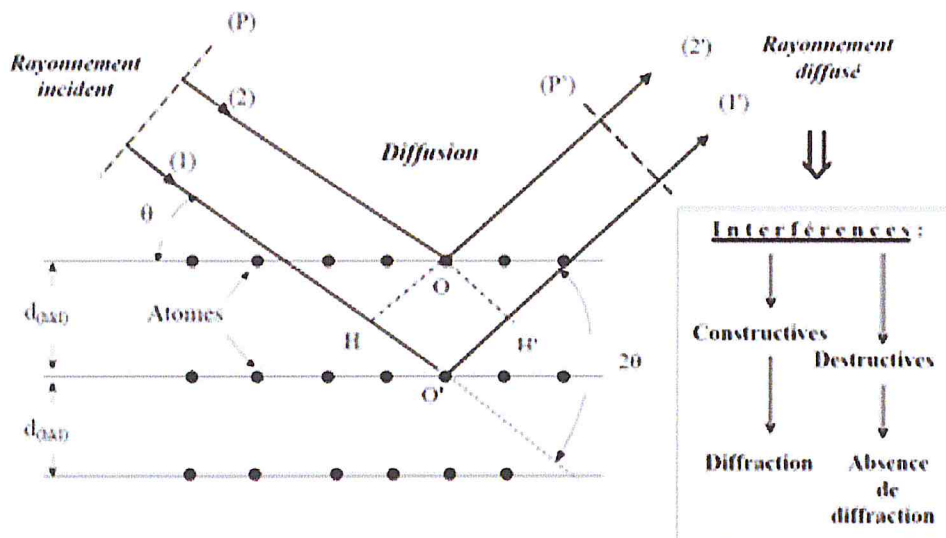


Fig. 2.6 : géométrie de Wulff-Bragg

La différence de marche entre les deux ondes est donnée par :

$$\delta = HO \times O'H' = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée :

$$\delta = n\lambda \quad (2.2)$$

Ou n est l'ordre de la diffraction

La substitution de (2.2) dans (2.1) détermine la condition de diffraction de Bragg [36]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

3.3 Condition de Laue

La condition de diffraction exige que l'extrémité du vecteur d'onde du rayonnement diffracté (\vec{K}_0) et du rayonnement incident (\vec{K}) coïncide avec les nœuds du réseau réciproque (fig.2.7). La différence entre les deux vecteurs est alors égale au vecteur \vec{G}^* du réseau réciproque [37] :

$$\Delta\vec{K} = \vec{K}_0 - \vec{K} = \vec{G}^* \quad (2.4)$$

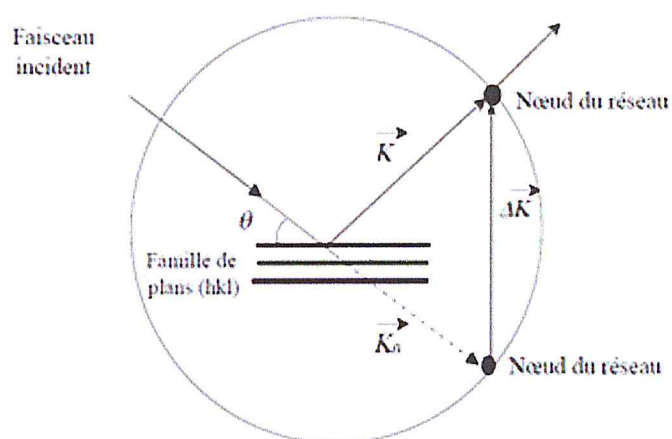


Fig. 2.7: illustration géométrique de la condition de diffraction de Laue

3.4 Condition sur le facteur de structure

L'intensité du rayonnement diffracté par une famille de plans réticulaire (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} [38]:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl}^* F_{hkl} \quad (2.5)$$

avec

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.6)$$

Où la somme porte sur tous les atomes j de la cellule élémentaire. f_j désigne le facteur de forme (ou facteur de diffusion atomique) de l'atome j et (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées réduites de l'atome j dans la cellule élémentaire.

Dans le cas de de SnO_2 rutile, F_{hkl} est donné par l'expression suivante :

$$F_{hkl} = f_{\text{Sn}}(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} + f_{\text{O}} [e^{-i2\pi(h+k)u} + e^{i2\pi(h+k)u} + e^{-i\pi(h+k+l)}(e^{-i2\pi(h-k)u} + e^{i2\pi(h-k)u})]$$

$$= f_{\text{Sn}}(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}) + 2f_{\text{O}} [\cos(2\pi(h+k)u) + e^{-i\pi(h+k+l)} \cos(2\pi(h-k)u)] \quad (2.7)$$

Les valeurs des indices h, k et l pour lesquelles F_{hkl} (i.e l'intensité diffractée) s'annule sont appelées règles d'extinction. Le tableau 2.2 résume les règles d'extinction de l'intensité diffractée par SnO_2 rutile.

Tableau 2.2 : règles d'extinction de SnO_2 rutile

Règles d'extinction	Facteur de structure
• $h + l = 2n + 1$	• $F_{hol} = (1 + e^{-i\pi(h+l)})(f_{\text{Sn}} + 2f_{\text{O}} \cos(2\pi hu))$
• $k + l = 2n + 1$	• $F_{okl} = (1 + e^{-i\pi(h+l)})(f_{\text{Sn}} + 2f_{\text{O}} \cos(2\pi hu))$
• $l = 2n + 1$	• $F_{00l} = (1 + e^{-i\pi(l)})(f_{\text{Sn}} + 2f_{\text{O}})$
• $k = 2n + 1$	• $F_{ok0} = (1 + e^{-i\pi(k)})(f_{\text{Sn}} + 2f_{\text{O}} \cos(2\pi ku))$
• $h = 2n + 1$	• $F_{h00} = (1 + e^{-i\pi(h)})(f_{\text{Sn}} + 2f_{\text{O}} \cos(2\pi hu))$

3.5 Méthodes DRX

Il existe différentes méthodes de la diffraction des rayons X. Elles sont complémentaires et diffèrent par la nature du type de rayonnement monochromatique ou polychromatique utilisé.

3.5.1 Méthode de Laue

Elle repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X polychromatique par un matériau monocristallin de petite taille maintenu fixe sur la direction d'incidence. Les

rayons diffractés forment des taches d'interférence qui permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

3.5.2 Méthode du cristal tournant

Il s'agit de la diffraction d'un rayonnement x monochromatique par un monocristal animé d'un mouvement de rotation autour d'une direction réticulaire. Les rayons diffractés produisent des taches d'interférences. La distribution de ces taches est utilisée pour déterminer le paramètre de la rangée réticulaire.

3.5.3 Méthode des poudres

C'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle s'applique à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...). La méthode permet de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La figure 2.8 illustre le principe de mesure des spectres DRX par la méthode des poudres.

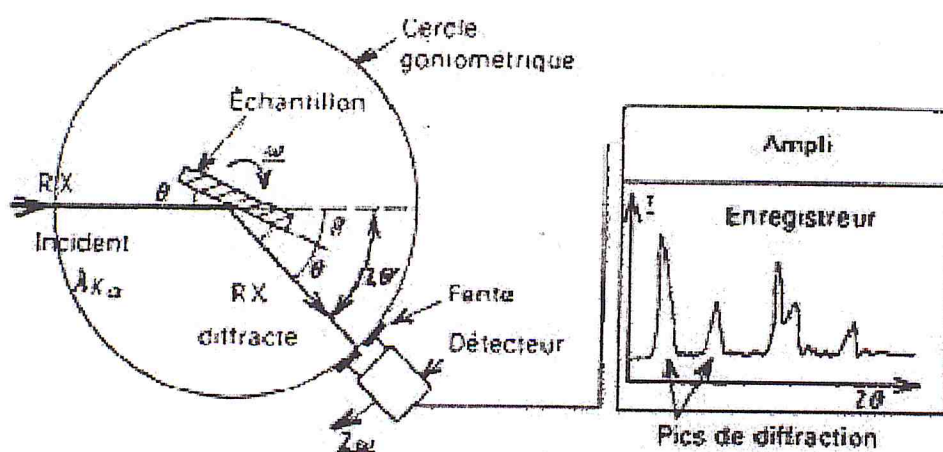


Fig.2.8: schéma de principe de la méthode des poudres utilisant un diffractomètre à compteur.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise de l'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme.

L'appareil le plus utilisé, en diffraction X, est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg – Brentano (fig.2.9a). Il est constitué d'un tube à RX, d'un porte-échantillon, d'un détecteur, d'un système de fentes et d'un goniomètre (fig.2.9b). L'avantage qu'il présente est l'obtention de raies de diffraction très fines et intenses.

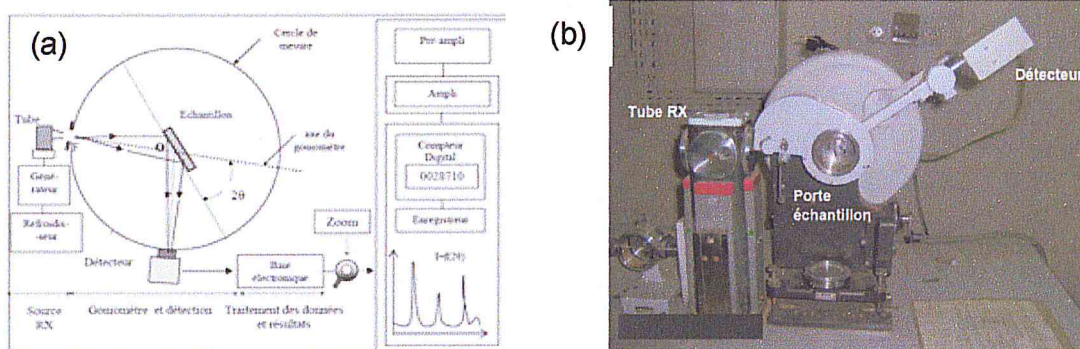


Fig. 2.9: schéma de principe (a) d'un diffractomètre Bragg – Brentano et (b) Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8

La figure 2.9a schématise le parcours des RX suivant les différents éléments du diffractomètre à 2 cercles $\theta - 2\theta$. Au niveau de la source et de la fente du détecteur, la section rectangulaire du faisceau est large de 0.04 mm à 0.2 mm. Quand la résolution n'est pas primordiale, cette largeur peut aller jusqu'à 2mm et sa longueur de 8 à 12 mm. La divergence horizontale ou équatoriale, contrôlée par la fente d'ouverture fixe ou variable est généralement comprise entre 0.05° et 3° comme la fente anti-diffusion. La divergence verticale ou axiale est délimitée par des fentes de Sollers primaires ou/et secondaires dont la divergence est de l'ordre de 2° . Après détection des photons que le compteur transforme en charge électrique, un préamplificateur assure la transformation de cette charge en une différence de potentiel de quelques mV. Un amplificateur donne de ce signal une tension de quelques volt. On utilise comme détecteurs conventionnels les compteurs à scintillateur ou les compteurs proportionnels à gaz. La plupart des goniomètres ont des mouvements θ et 2θ qui peuvent être couplés ou découplés à volonté, selon la spécificité de la manipulation de l'utilisateur, et peuvent être montés horizontalement

ou verticalement. Il s'agit d'obtenir un spectre d'émission du faisceau primaire des RX et d'en étudier les caractéristiques.

3.6 Logiciel d'analyse X Powder de spectres DRX

Les informations structurales contenues dans les spectres DRX sont obtenues en utilisant des logiciels d'analyse. Parmi ces logiciels, il y a le logiciel X Powder que nous avons utilisé dans notre travail pour analyser nos dépôts de SnO₂ en couches minces.

X Powder est un programme largement utilisé qui a été créé pour la Windows TM du système d'exploitation, il facilite l'analyse de diagrammes de diffraction des rayons X [39]. Ce programme reconnaît les fichiers de la plupart des diffractomètres, et gère un certain nombre de formats ASCII simple qui peuvent être facilement générés pour l'importation. X Powder permet également d'acquérir des données directement à partir de certains diffractomètres anciens qui n'ont pas eu le contrôle numérique appropriée pour le système d'exploitation Windows. Les fichiers peuvent contenir des données sous la forme d'une liste d'intensités (chiffres, cps, les intensités absolues ou relatives, etc.) dans un angle initial 2θ .

3.6.1 Instructions d'installation de X Powder :

1. Télécharger la version de fichier dernière (2004.04.xx) de XPowder_setup.exe de www.xpowder.com
2. Double-cliquez sur l'icône d'installation puis XPowder_setup.exe.
3. Suivez les instructions qui apparaissent sur l'écran (fig.2.10a).
4. Si vous avez le code du programme de licence, insérez (copie préférable / coller) dans la boîte

3.6.2 Installation de la base de données 'Database' :

Les bases de données ne sont pas attachées au programme et doivent être achetées séparément. Les bases de données reconnues par X Powder sont 'PDF2.DAT'. Pour l'installer, sélectionnez l'icône fichier de base de données 'PDF2.DAT', puis confirmé en appuyant sur l'icône Installer (fig.2.10b).

a Setup: XPowder

Welcome to the XPowder Setup Wizard

This will install XPowder 2004 04 03 on your computer.

It is recommended that you close all other applications before continuing.

Click Next to continue, or Cancel to exit Setup.

Next > Cancel

b Database install

Drive: d:\ Directory: PDF2

Database file: CELESTINE.DAT, MINERAL.DAT, SUMMARY.DAT

Database file extension: .DAT

Suggested file: D:\PDF2\PDF2.DAT

Default scanning interval for patterns (angstroms): Higher d-spacing: 70.00, Lower d-spacing: 0.04

Create INDEX.TXT file

Help Install Cancel

c Background subtraction

Horizontal offset (0 to 10): 3.37

Select the size of the offset slider with the slider.

Order of polynomial (0 to 5): 5

Options: Auto scale, Auto background, Polynomial contrast

Vertical offset (0 to 1): 0

d XRD pattern

e Searching results for celestine in PDF2 Database

Acid	Penalty	1	897355 0.022	Celestine - natural	S
Cancel	Fraction	0.74	742095 0.065	Celestine - Strontium	
Present	Selected	1	730529 0.119	Celestine - Strontium	
Found	Found	51	030789 0.133	Diluvite - Iron Magn	
Unknown	DF offset = 0.014		050593 0.141	Celestine - syn - Stront	
Quantify	Display card		020544 0.181	D'Wulfite - Lead Me	
Std	Display differences		050681 0.199	D'Palladium - syn - Pall	
Card profile	Overstep results		800523 0.203	Celestine - syn - Stront	
			894897 0.228	Palladium - syn - Pall	
			712178 0.229	Baryllite - manganese	

f Current AMCSD card

Name	Barite	010654 1	Std	Save	Export	My database	Full	Info
Chemical	BaSO4	BaSO4				Abs RIR	1.000	
Set	1	File 654	Subfiles -Mineral	X density	1	Pres kPa	101.325	
Crystal system	Orthorhombic	Space group	Pbnm	N°	0	a axis	7.157	α 90
A	Cu	Temp °C	20.0	b axis	8.884	β	90	
La	1.540538	Pattern quality	C	c axis	5.457	γ	90	
			Active record					



Fig.2.10 : mode opératoire du logiciel X Powder

3.6.3 Procédure d'identification des spectres DRX aux fichiers PDF

a/ Aligner à zéro des origines de l'angle de diffraction θ et de l'amplitude de l'intensité de diffraction à l'aide des touches  et  (fig.2.10c)

b/ Soustraire le signal du bruit de fond en activant le bouton  (fig.2.10d)

c/ Sélectionner la longueur d'onde de la raie $K\alpha_2$ en utilisant la touche 

d/ Identifier le spectre DRX à analyser aux spectres des fichiers PDF de Database. Le balayage des fichiers PDF dans Database peut être effectué manuellement ou automatiquement en activant la touche  (fig.2.10e). Les informations contenues dans le fichier PDF identifié, à savoir les paramètres cristallins, sont affichées sous forme de fenêtre. L'affichage de cette fenêtre est réalisé en activant la touche  (fig.2.10f).

4. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR)

On parle de spectroscopie, ou de spectrométrie, pour désigner l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est l'effet de l'interaction rayonnement / matière. De manière générale, l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est appelé spectromètre. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation. Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante, enregistrement électronique, ...) [40]. Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en physique des matériaux portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Des spectres fournissent des informations sur la structure, d'autres sur la présence de groupes fonctionnels ...etc.

La spectroscopie infrarouge qui nous intéresse dans le présent travail est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques. Comme pour toutes les techniques de

spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition chimique d'un échantillon.

4.1 Spectre IR et excitations de la matière

Le nom Infrarouge signifie « en deçà du rouge » (du latin infra : « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes (fig.2.11). La région limite entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste.

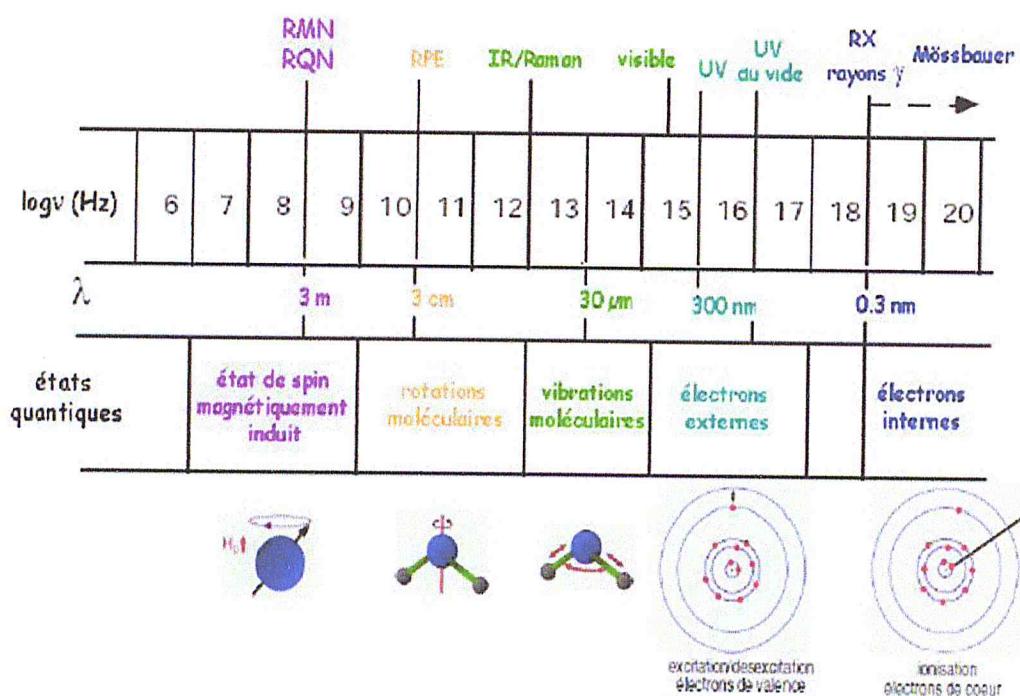


Fig.2.11 : spectre électromagnétique et excitations de la matière.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible :

-L'infrarouge lointain, allant approximativement 400 à 10 cm^{-1} ($1000 - 30\text{ }\mu\text{m}$), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques.

- L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} ($30 - 1,4\text{ }\mu\text{m}$) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée.

- Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($1,4 - 0,8\text{ }\mu\text{m}$) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

4.2 Théorie de la vibration du réseau cristallin

La périodicité du cristal réduit l'étude des vibrations à l'échelle de la cellule élémentaire primitive. Les vibrations du cristal dans sa totalité sont décrites par les mouvements relatifs des atomes dans les cellules adjacentes, mouvement qui déterminent une vibration du réseau dont la longueur d'onde λ rend compte des relations de phase entre atomes de cellules voisines. Une telle onde est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon, par analogie au photon. Le photon a un vecteur d'onde \vec{k} ($k=2\pi/\lambda$).

En raison des symétries de translation du réseau le domaine des valeurs de k est limité et possède la périodicité de l'espace réciproque, dont la cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin. Quand les cellules adjacentes du réseau direct sont en phase, k est nul (au centre de la zone de Brillouin) ; il est maximal quand elles sont en opposition de phase. La variation de fréquence ω d'un phonon quand il traverse l'espace des vecteurs d'onde donne lieu à un phénomène de dispersion : la relation (ω, k) forme, pour chaque mode de vibration, une "branche" :

- acoustique si $\omega=0$ quand $k=0$ (les atomes se déplacent tous dans la même direction. Il existe une branche acoustique pour chacune des trois directions de l'espace)

- optique dans le cas contraire ($3N-3$ si N est le nombre d'atomes de la maille).

Les mouvements atomiques lors d'un mode normal peuvent être décrits suivant la direction de propagation du phonon par la somme d'une composante longitudinale (LO) et de deux composantes transverses (TO).

L'étude des vibrations peut encore être simplifiée par la distinction, au sein de la maille, d'entités moléculaires dont l'identité vibrationnelle est préservée (cela suppose des liaisons chimiques fortes : de type covalente à l'intérieur de la molécule et faibles de type Van der Waals à l'extérieur). Les vibrations qui reproduisent les modes normaux des atomes d'une entité moléculaire sont appelés modes internes. Les rotations et translations des entités moléculaires sont appelées modes externes.

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par le réseau cristallin en tant qu'énergie de vibration. Pour illustrer la réponse du réseau cristallin, nous présentons dans ce paragraphe le cas de la vibration d'un réseau cristallin unidimensionnelle de paramètre a avec une base cristalline diatomique (fig.2.12).

4.2.1. Spectre de dispersion des phonons

La dispersion des phonons est traitée dans le cadre du modèle classique [41]. Comme première approximation de ce modèle, les atomes de masses M_1 et M_2 sont supposés reliés entre eux par des ressorts de même constante de raideur (c). Le mouvement vibratoire des deux atomes représenté par les déplacements $u_s(t)$ et $v_s(t)$ est supposé harmonique (fig.2.12).

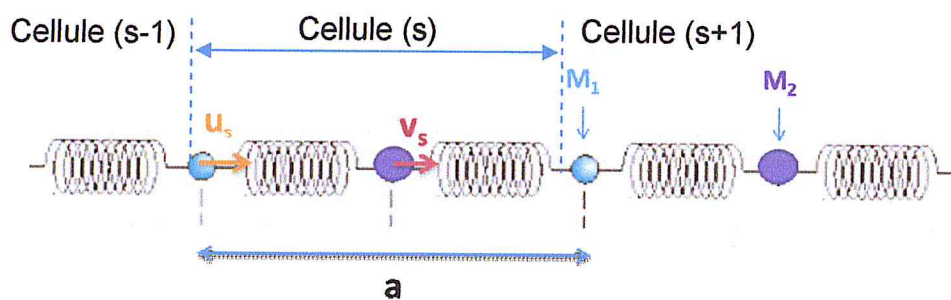


Fig.2.12 : structure cristalline unidimensionnelle diatomique

Les équations de mouvement des atomes de la structure cristalline unidimensionnelle sont établies en appliquant le formalisme de Newton aux masses M_1 et M_2 de la cellule élémentaire primitive d'ordre (s) :

$$M_1 \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = c(u_s(t) + v_{s-1}(t) - 2u_s(t)) \quad (2.8)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s(t)}{dt^2} = c(v_s(t) + u_{s-1}(t) - 2v_s(t))$$

Dans l'hypothèse des oscillations harmoniques, les solutions de l'équation (2.8) sont du type:

$$u_s(t) = u e^{i(ksa - \omega t)}, \quad v_s(t) = v e^{i(ksa - \omega t)} \quad (2.9)$$

On obtient par substitution des solutions (2.9) dans les équations (2.8) le système d'équation :

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= cv(1 + e^{-ika}) - 2cu; \\ -\omega^2 M_2 v &= cu(1 + e^{ika}) - 2cv; \end{aligned} \quad (2.10)$$

Le système d'équation (2.10) possède une solution non triviale si son déterminant est nul:

$$\begin{vmatrix} 2c - M_1 \omega^2 & -c(1 + e^{-ika}) \\ -c(1 + e^{ika}) & 2c - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.11)$$

D'où la solution :

$$\omega_{\pm}(k) = \left[\frac{2c(M_1 + M_2) \pm \left(2c(M_1 + M_2) - \frac{M_1 M_2 C k^2 a^2}{(M_1 M_2)} \right)}{2M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

La relation (2.15) est appelée relation dispersion des phonons. La courbe correspondante est illustrée en figure 2.13. Celle-ci montre l'existence de deux branches associées chacune à la nature de l'excitation qui est à l'origine de la vibration des masses M_1 et M_2 . La branche inférieure est dite acoustique en raison de la relation linéaire entre ω et k pour de faibles valeurs de k , la relation linéaire entre

ω et k étant une caractéristique des ondes sonores, d'où l'appellation de cette branche de branche acoustique. La branche supérieure est dite optique car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques [41]. Le nombre de branche est déterminé par le nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive (§3.3).

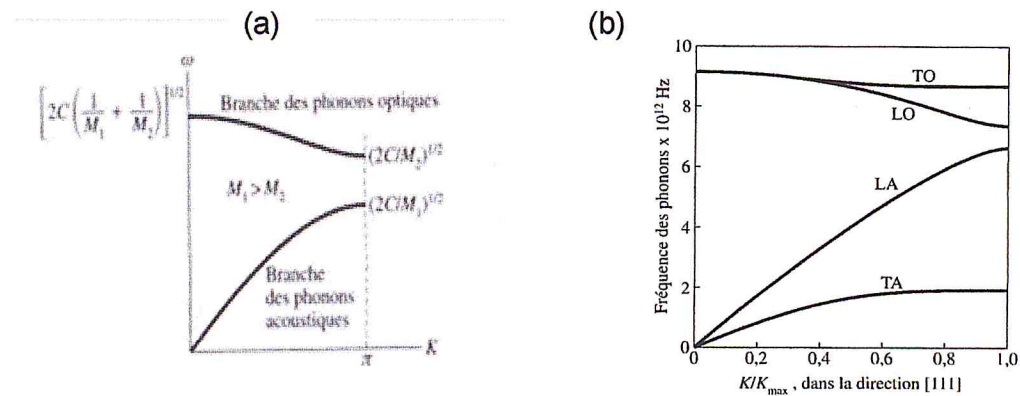


Fig.2.13 : courbes de dispersion des phonons (a) dans la première zone de Brillouin et (b) un exemple de dispersion des phonons optique et acoustique suivant la direction réticulaire [111]

Les modes de vibrations associés aux deux branches sont désignés par la même appellation à savoir modes de vibration optique et modes de vibration acoustique. Ce sont les modes de vibrations optiques dans l'infrarouge qui nous intéressent dans le présent travail. Sur la figure 2.13, nous constatons que seuls ces modes sont présents en $\vec{K} = \vec{0}$ i.e. dans la gamme des grandes longueurs d'onde. Leur nombre est déterminé par la théorie des groupes (§3.3). Selon la polarisation de la radiation et la direction réticulaire $[uvw]$ de propagation de la vibration, un mode de vibration optique peut être longitudinal (LA) ou transversal (TA). La fréquence de vibration des modes optiques est calculée à partir de la relation (2.12) en $K = 0$:

$$\omega = \left[\frac{2c(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

4.2.2 Energie de vibration des phonons

L'état et l'énergie de vibration des phonons sont déterminés en utilisant l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.14)$$

Où H , E et ψ sont l'Hamilton, l'énergie et la fonction d'onde respectifs de la structure cristalline en vibration.

L'équation (2.14) prend en compte les électrons et les phonons de la structure cristalline. Le traitement de l'ensemble formé des électrons et des phonons repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des électrons et des phonons. L'équation (2.14) s'écrit alors sous la forme de deux équations :

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e \quad (2.15)$$

$$H_N\psi_N = E_N\psi_N \quad (2.16)$$

Dans lesquelles H_e et H_N sont l'Hamilton respectif des électrons et des noyaux dont les énergies respectives sont E_e et E_N . ψ_e et ψ_N désignent les fonctions d'onde respectives des électrons et des phonons. Comme dans le cas du modèle classique (4.2.1), l'énergie E_N des phonons dans l'équation (2.16) est déterminée dans l'hypothèse des vibrations harmoniques. Dans l'exemple de la structure cristalline unidimensionnelle, l'Hamilton d'un oscillateur indépendant de masse M et de constante de raideur c s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{x}^2 \quad (2.17)$$

:

$$= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}M\omega^2x^2$$

Où \hbar est la constante de Planck. P et ω sont l'impulsion et la fréquence de vibration respectives des phonons.

On remplaçant dans l'équation (2.16) l'Hamilton H par l'expression (2.17), on obtient l'expression de l'énergie de vibration des phonons :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.18)$$

Avec $n = 0, 1, 2, \dots$

L'expression (2.18) montre que l'énergie de vibration des phonons est quantifiée. Sous excitation électromagnétique de longueurs d'onde appropriée, des transitions entre niveaux vibrationnels de la structure cristalline sont alors possibles (fig.2.14).

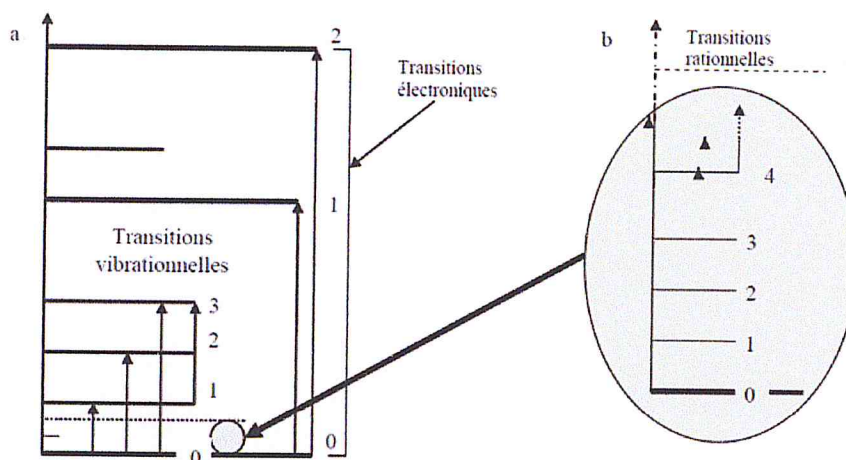


Fig.2.14 : spectres des énergies vibrationnelle (a) et rotationnelle (b) des états stationnaires, et transitions entre les niveaux correspondants [42]

4.3 Nomenclature des modes de vibrations

L'étude de la dynamique du réseau cristallin décrite précédemment (4.2.1) utilise l'approche qui consiste à partager le réseau cristallin en cellule élémentaire primitive contenant chacune la base atomique cristalline i.e. N d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la cellule élémentaire primitive vibrent donc avec une même fréquence ν autour de leur position d'équilibre comme dans le cas de la vibration de la molécule. Chacune de ces vibrations d'ensemble des atomes de la base cristalline de la cellule élémentaire

primitive est appelée mode normal de vibration. On peut dénombrer les modes normaux de vibration de la base cristalline de la même façon que dans le cas de la molécule : La molécule possède N atomes, elle a donc $3N$ degrés de liberté, 3 correspondent à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il reste $3N-6$ degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule. Il y a donc $3N-6$ modes de vibrations normaux soit $3N-6$ fréquences de vibration possibles (au maximum). Si la molécule est linéaire, 2 angles suffisent à décrire sa rotation. Il y a donc $3N-5$ modes de vibrations normaux [42]. Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation angulaires (fig. 2.15).

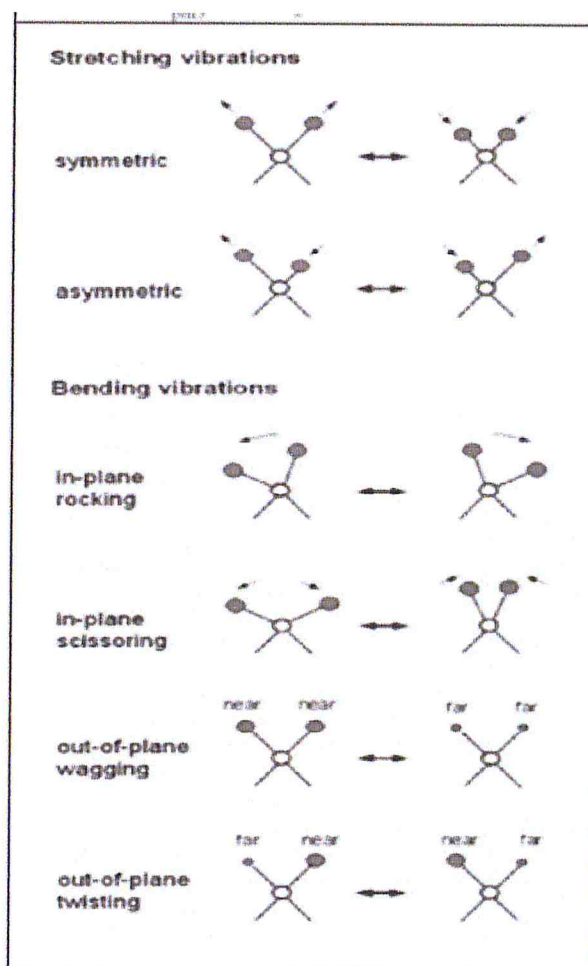


Fig.2.15 : nomenclature des modes de vibration stretching, bending et torsion

4.4 Technique de spectroscopie optique infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit γ compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations des atomes de la base cristalline. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption. Le spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln 1/A$ en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde [46].

Chapitre 3 : Résultats et discussion

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse des propriétés structurales par la méthode de la diffraction des rayons X et des propriétés vibrationnelles dans l'infrarouge de nos dépôts de SnO₂ en couches minces (§ chap.2). Le type du réseau cristallin, les paramètres du réseau cristallin de nos dépôts sont déterminés par identification aux fiches ASTM de la base de données de X Powder. En plus de la présentation de nos résultats expérimentaux, nous avons présenté aussi la méthode de dénombrement des modes de vibration qui utilise la table de caractères du groupe de symétrie D_{4h}^{14} de SnO₂ rutile. Les spectres infrarouges sont commentés en faisant référence à la relation qui existe entre la morphologie, la liaison Sn - O et les propriétés vibrationnelles de SnO₂ mentionnées par la littérature.

2. Propriétés structurales

La figure 3.1 illustre les spectres DRX des échantillons de SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats en verre dans les conditions de dépôt optimales et à différents flux d'oxygène (§ chap.2.2). Notons que les échantillons A, B, C et D correspondent aux dépôts obtenus avec les flux d'oxygène respectifs de 1ml/min, 5ml/min, 7ml/min et 9ml/min.

Comme on peut l'observer sur ces spectres, les quatre dépôts sont poly cristallins. De même les quatre spectres présentent des pics d'intensité de diffraction très fins ce qui illustre un degré de cristallinité élevé des cristallites. Cependant, nous remarquons que l'intensité et la largeur des pics caractéristiques varient en fonction du flux d'oxygène. Il en résulte que nos dépôts poly cristallins sont formés de cristallites de taille différentes. L'atténuation de l'intensité des pics de diffraction observée dans les spectres des échantillons B et D peut signifier aussi l'apparition de dépôts amorphes.

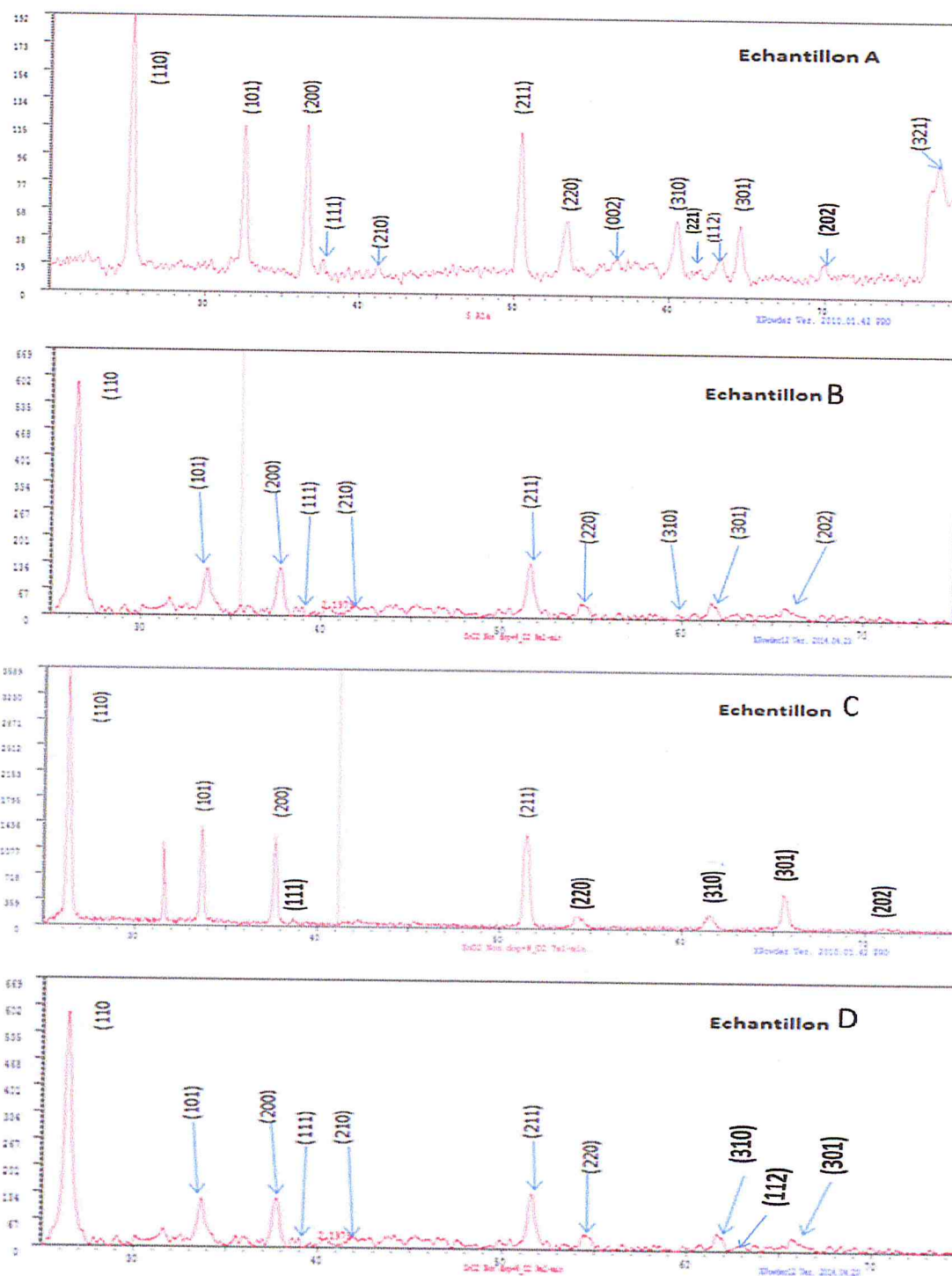


Fig.3.1: spectres DRX des échantillons A, B, C et D de dépôts de SnO₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre.

L'analyse des spectres DRX par le logiciel Xpowder montre que les quatre spectres se confondent tous avec le spectre du fichier PDF de la base de données de ce logiciel : SnO₂-JCDS, Card no. 41-1445 (1989) (fig.3.2). On peut ainsi déduire qu'il s'agit de dépôts de SnO₂ rutile.

L'indexation des pics de diffraction par identification à ce fichier montre que les cristallites de SnO₂ qui forment la couche mince ont des orientations réticulaires différentes avec une orientation préférentielle (110). Notons que la face (110) est citée dans la littérature comme étant la plus stable des faces de SnO₂ rutile [27].

On peut relever sur le fichier PDF identifié les paramètres du réseau cristallin de SnO₂ déposé : $a=b=4,7382 \text{ \AA}$, $c = 3,1871 \text{ \AA}$ avec $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). La comparaison montre que ces paramètres sont en très bon accord avec ceux de la littérature (tableau3.1).

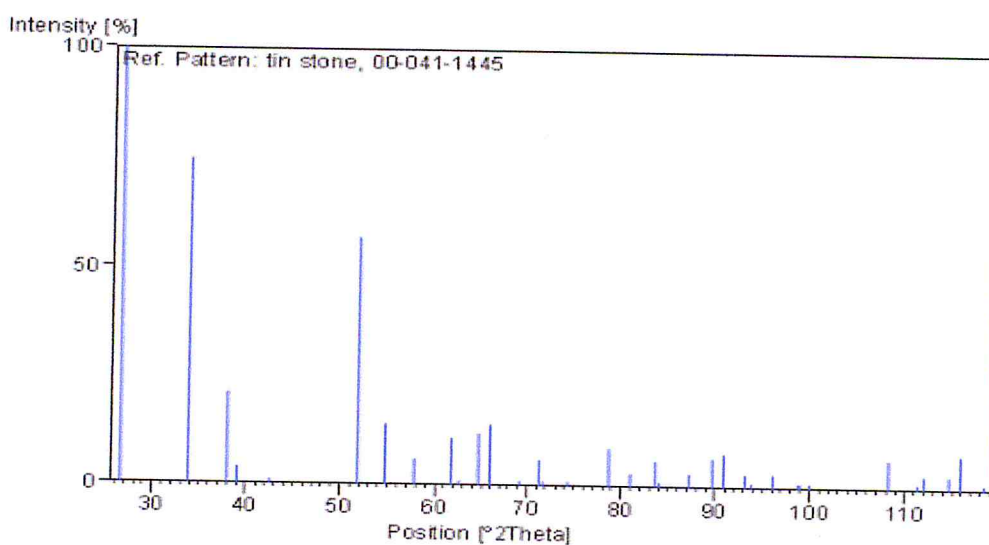


Fig. 3.2 : fichier PDF de SnO₂ de la base de données de Xpowder [43]

En plus des pics caractéristiques de SnO₂ rutile, on retrouve dans ces spectres un pic additionnel en $2\theta = 31.5^\circ$ qui ne figure pas parmi les pics caractéristiques du fichier PDF correspondant. Celui-ci peut être attribué à la présence dans nos dépôts de la phase SnO [44,45].

Tableau3.1: comparaison des paramètres du réseau cristallin de SnO₂ [46]

Méthodes d'élaboration ou de calcul	Paramètres du réseau cristallin (Å)	
	a (b)	c
DFT (B3LYP)	4.718	3.187
Hartree Fock	4.689	3.154
PW pseudo-potential	4.725	3.180
LCAO	4.832	3.266
APCVD	4,721	3,235
Nos résultats	4.7382	3.1871

3. Propriétés spectroscopique infrarouge (IR)

Pour étudier les propriétés spectroscopiques de nos dépôts, nous avons au préalable mené une étude théorique qui consisté à dénombrer les modes de vibration de SnO₂ rutile en utilisant la théorie des groupes. L'application de cette théorie permet en pratique de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration d'un cristal. Le rôle des propriétés de symétrie de la maille sur les mouvements atomiques lors des vibrations moléculaires est déterminant : la prise en compte de cette symétrie est à l'origine d'un classement des modes normaux.

Comme l'activité IR ou Raman dépend étroitement du type de mouvements atomiques implique dans les vibrations, via un changement de dipôle électrique ou de polarisabilité, ce classement renseigne sur le nombre de modes actifs dans chacun des cas.

La théorie des groupes est l'outil mathématique qui permet de passer de la symétrie du cristal au dénombrement des modes normaux.

3.1 Dénombrements des modes de vibration dans SnO₂ rutile

La méthode de dénombrement des modes de vibration utilise l'approche moléculaire qui consiste à considérer SnO₂ rutile comme étant un cristal moléculaire dont l'entité

molécule est O-Sn-O. La cellule élémentaire contient alors deux molécules O-Sn-O d'orientation (fig.3.3). Cette situation nous emmène à considérer deux types de modes vibrations :

- modes de vibrations entre atomes de l'entité molécule « attachée » à un nœud de la cellule élémentaire primitive.
- modes vibrations entre les entités molécules « attachées » à deux nœuds différents.

La figure 3.3 illustre cette situation lorsque les vibrations sont traitées dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique ou les interactions atomiques sont restreintes aux premiers proches voisins. Les lettres minuscules (a-b) et les chiffres (1-6) désignent respectivement des exemples de vibrations internes et externes dans SnO₂ rutile.

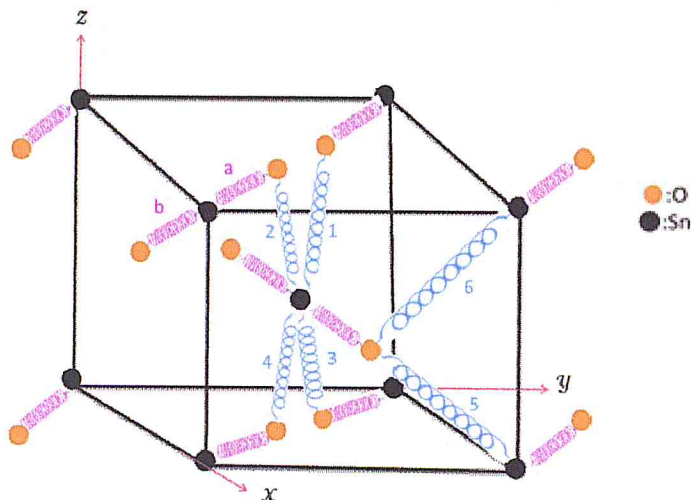


Fig.3.3 : illustration des modes de vibrations harmoniques internes et externes de SnO₂ rutile dans l'approche moléculaire.

3.1.1 Translation fractionnaire

Dans l'approche moléculaire, on s'intéresse à la position et l'orientation des molécules et non aux nœuds la cellule élémentaire en particulier quand la cellule élémentaire primitive contient plus d'une molécule comme c'est le cas de SnO₂ rutile.

Ainsi pour décrire les différentes molécules, on définit deux transformations par translation (fig3.4) :

- $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$: translation du réseau avec n_1 , n_2 et n_3 des nombres entiers

- $\vec{t} = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3$: translation fractionnaire de la molécule (O-Sn-O) avec p_1, p_2 et p_3 des nombres fractionnaires

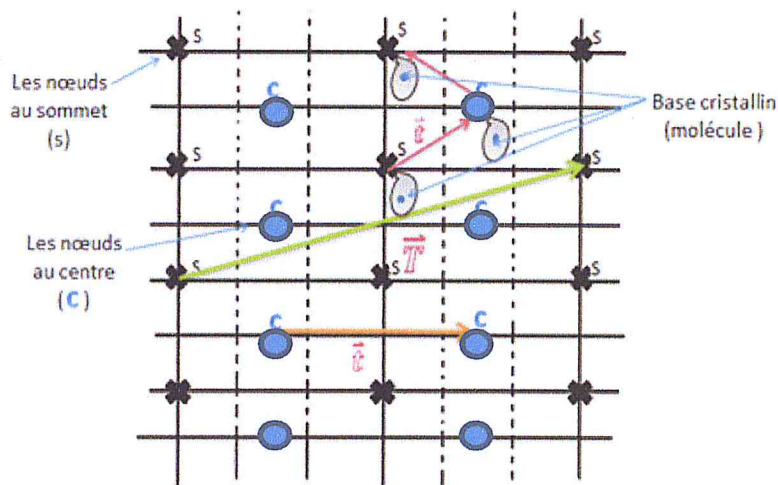


Fig.3.4 : exemple de translation du réseau et translation fractionnaire dans un réseau rectangulaire p avec une molécule au centre de la cellule élémentaire p

\vec{T} (Translation du réseau) translate un nœud (s) en un nœud (s)

\vec{t} Laisse invariante la molécule (basse cristalline) lorsque celle-ci passe du centre (c) à un nœud de sommet (s). d'où toute base cristalline (moléculaire « attachée » à un nœud (s) ou au centre (c) doit être sommée à 2 types d'opérations de symétrie ou une opération composée (\vec{G}_i, \vec{t}) , avec une opération du groupe de symétrie ponctuelle du réseau.

Pour déterminer la trace de la représentation d'un caractère, on utilise l'invariance ou la variance par rapport à l'opération (\vec{G}_i, \vec{t}) comme dans le cas des molécules. on

établit ainsi la table de caractère du groupe de symétrie d'espace et non du groupe des symétries ponctuelle.

3.1.2 Modes de vibration

Les modes de vibrations possibles de SnO_2 sont au nombre de 18 (3N)

$$N = 2(\text{SnO}_2) = 2S_n + 4O = 6$$

3 désigne le nombre de degré de liberté d'un atome.

En générale le mouvement d'un atome de la base cristalline se compose de trois sortes de mouvement : le mouvement de vibration, le mouvement de rotation et le mouvement de translation. Si on s'intéresse seulement au mouvement de vibration (c'est ce qui correspond à un potentiel harmonique $U = \frac{1}{2} h\varphi^2$, il faut retoucher les autre mouvements de rotation et de translation (2) avec trois (3) degrés de libertés: $2 \times 3 = 6$, d'où le nombre de mode de vibration est $3N - 6$. De plus si on s'intéresse seulement aux modes optiques, il faut retoucher les trois modes acoustiques: 2T (transversale) et 1L (longitudinale).

Le dioxyde d'étain SnO_2 à une structure quadratique simple et son groupe de symétries est le groupe d'espace D_{4h}^{14} . Si on définit « t » comme une translation de coordonnées réduites $t = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la molécule SnO_2 dans la maille de SnO_2 ce groupe d'espace contient les opérations de symétrie suivantes :

Deux rotations C_4 , deux opérations de roto-inversion S_4 , 5 rotations C_2 , 4 réflexions par rapport aux miroirs verticaux et une réflexion par rapport à un miroir horizontal un centre d'inversion plus une translation fractionnaire $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La représentation des différents éléments de symétrie du groupe ponctuel du Rutile SnO_2 est donnée par la (fig.3.5)

Si on applique la méthode du groupe facteur sur la structure SnO_2 (type rutile) on trouve

- $(E, 0)$: identité,
- $2 \times (C_4, t)$: rotation de $\frac{\pi}{4}$ et $-\frac{\pi}{4}$ autour de l'axe z suivie de la translation t,
- $(C_2^z, 0)$: rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe z (axe principal du cristal),

- $2 \times (C_2, t)$: rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour des axes x et y suivie de t ,

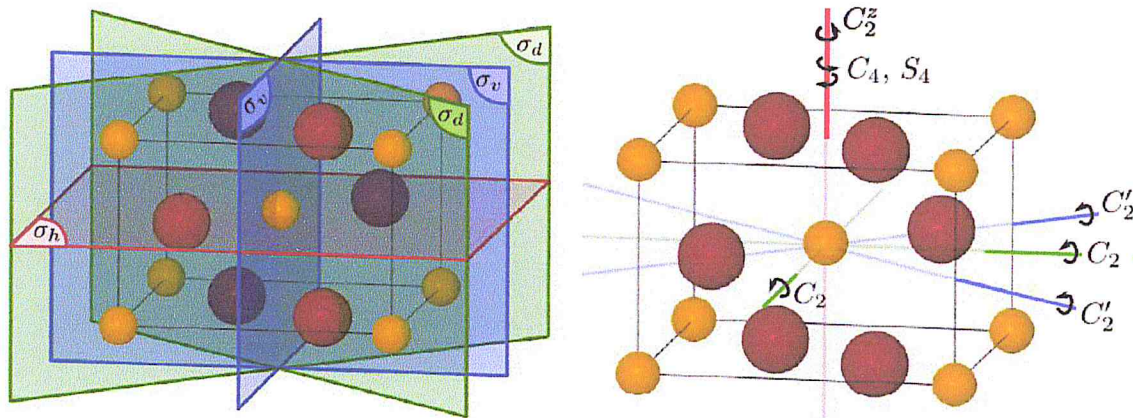


Fig.3.5 : éléments de symétrie de la cellule élémentaire de SnO_2 . A droite sont représentés les axes de symétrie et à gauche les plans d'inversion.

- $2 \times (C_2, t)$: rotation $\frac{\pi}{2}$ autour des axes diagonaux $x + y$ et $x - y$
- $(i, 0)$: inversion,
- $2 \times (S_4, t)$: (C_4, t) suivi d'une inversion,
- $(\sigma_h, 0)$: réflexion par rapport au plan $z = 0$,
- $2 \times (\sigma_v, t)$: réflexion par rapport aux plans $x = 0$ et $y = 0$ suivie de t ,
- $2 \times (\sigma_d, 0)$: réflexion par rapport aux plans diagonaux $x + y = 0$ et $x - y = 0$
-

Après le dénombrement des classes de symétrie il nous reste qu'à évaluer $U(R)$ et $\chi_T(R)$ pour chacune des opérations de symétrie pour trouver leur caractère. Les opérations incluant une translation t changent la position de tous les atomes de la maille, et donc $U(R) = 0$ pour ces opérations. Pour les opérations restantes, on a :

- E laisse la position de tous les atomes inchangée, donc $U(E) = 6$ et dans ce cas $\theta = 0$, ce qui donne

$$\chi_T(E) = 3 \text{ et } \chi(E) = U(E) \times \chi_T(E) = 18.$$

- C_2^z conserve la position des atomes de manganèse et modifie la position de tous les atomes de fluor, donc $U(C_2^z) = 2$. Comme on a une rotation propre de π , $\chi_T(C_2^z) = -1$, d'où $\chi(C_2^z) = -2$.
- C_2' conserve la position de deux atomes d'oxygène et des atomes d'étain, donc $U(C_2') = 4$, $\chi_T(C_2') = \chi_T(C_{2z}) = -1$ et $\chi(C_2') = -4$.
- l'inversion i ne laisse que la position des Sn inchangée, donc $U(i) = 2$. L'inversion est équivalente à une rotation de π autour de z suivie d'une réflexion par rapport au plan $z = 0$, donc on a $\chi_T(i) = -3$ et $\chi(i) = -6$.
- σ_h conserve la position de tous les atomes de la maille, donc $U(\sigma_h) = 6$. C'est une rotation impropre d'angle nul, donc $\chi(\sigma_h) = 1$ et $\chi(\sigma_h) = 6$.
- σ_d conserve la position des atomes de Sn et de deux atomes d'oxygène, donc $U(\sigma_d) = 4$. Comme pour σ_h , on a $\chi_T(\sigma_d) = 1$ et $\chi(\sigma_d) = 4$.

On obtient donc de cette manière les caractères associés à chaque opération de symétrie du groupe facteur.

Pour effectuer la décomposition en représentations irréductibles, on utilise la relation

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R)^* \chi(R) \quad (3.1)$$

Par exemple, on trouve que le nombre $n^{(1)}$ de fois que la représentation $\Gamma^{(1)} = A_{1g}$ apparaît dans la représentation Γ est :

$$n^{(1)} = \frac{1}{16} [1 \times 18 + 2 \times (0 \times 1) + (-2) \times 1 + 2 \times (0 \times 1) + 2 \times (-4 \times 1 + (-6) \times 1 + 2 \times (0 \times 1) + (6 \times 1) + 2 \times (0 \times 1) + 2 \times (4 \times 1)] = 1 \quad 3.1$$

Où les caractères des opérations de symétrie dans la représentation irréductible A_{1g} ont été pris dans la table de caractère de ce groupe tableau 3.2. On peut trouver de la même manière le nombre $n(i)$ de fois que chacune des représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{4h} apparaît dans la représentation Γ (calculées par la même formule) ces valeurs sont aussi données dans le tableau 3.2.

Cette analyse est résumée dans le tableau 3.3 ou on a indiqué les valeurs de $U(R)$ et $\chi(R)$ calculées précédemment qui permettent de trouver la valeur des caractères de la représentation Γ .

Cette analyse nous donne pour SnO_2 la décomposition en représentations irréductible (3.1), qui donne la symétrie des modes propres de vibration du cristal.

Tableau3.2 : table de caractère des représentations irréductibles du groupe D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$n^{(i)}$	Règles de Sélection
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	R_z
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	z
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	α_{xy}
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	1	$(R_x, R_y), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	4	(x, y)

Tableau3.3 : table de caractères des représentations réductibles du groupe D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
U(R)	6	0	2	0	5	2	0	6	0	4
$\chi_T(R)$	3	-	-1	-	-1	-3	-	1	-	1
$\chi(R)$	18	0	-2	0	-4	-6	0	6	0	4

Comme les représentations E_g et E_u sont de dimension 2, on obtient bien les 18 modes normaux de vibrations prévus pour SnO_2 qui possède 6 atomes par maille élémentaire.

Dans la colonne de droite du tableau 3.2, on a indiqué les fonctions de base de certaines représentations irréductibles. α_{ij} est la composante ij du tenseur de polarisabilité et R_i est une rotation autour de l'axe i . Ces fonctions de base indiquent certaines règles de sélection des modes normaux de vibration.

Par exemple, si un mode de vibration a x , y ou z dans ses fonctions de base, c'est un mode polaire qui est actif en spectroscopie infrarouge et si une de ses fonctions de base est une composante du tenseur de polarisabilité, il est actif en spectroscopie Raman.

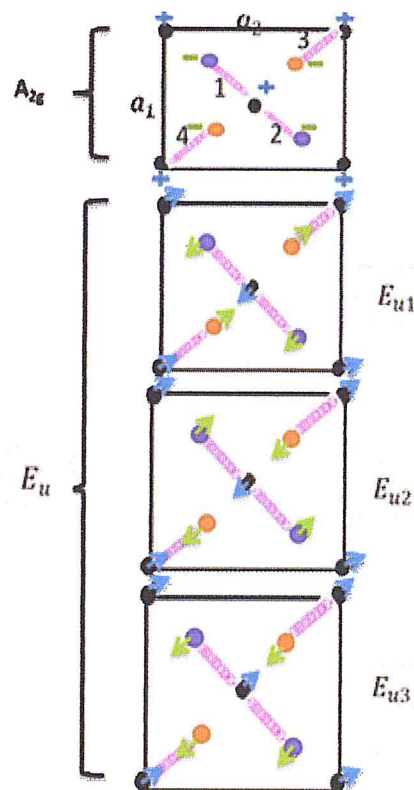


Fig.3.6 : illustration des modes de vibration projetés dans le plan (001) de la cellule élémentaire primitive.

3.1.3 Modes actifs en infrarouge

Parmi les 18 modes calculé précédemment par la méthode du groupe facteur, deux modes seulement sont actifs dans l'infrarouge : le singlet A_{2u} et le triplet dégénéré E_u . Les autres modes sont des modes Raman et acoustique ". Les directions de vibration sont au nombres de deux :

- vibration dans le plan perpendiculaire a \vec{OZ} (001)

E_u : Dans ce mode les deux atomes S_n et O vibrent dans le plan perpendiculaire à \vec{OZ}

- vibration le long de \vec{OZ}

A_{2u} : dans ce mode S_n et O : vibrent suivant la direction \vec{OZ} (001)

Avec le mode dégénéré E_u et le mode singlet A_{2u} , on compte quatre modes actifs en infrarouge (fig.3.6): A_{2u} , E_{u1} , E_{u2} et E_{u3} .

3.2. Spectromètre de mesure

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisé est du type ALPHA de la marque BRUKER (fig.3.7). Il est piloté par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance totale Atténuée (ATR) en cristal diamant robuste afin de faciliter les analyses. Les caractéristiques de ce spectromètre sont reportés dans le tableau 3.4



Fig.3.7: spectromètre Infrarouge FTIR-ATR (ALPHA).

Tableau 3.4: caractéristiques du spectromètre infrarouge FTIR-ATR (ALPHA)

Gamme spectrale	375 – 7500 m^{-1}
Résolution spectrale	meilleure que 2 cm^{-1}
Précision en nombre d'ondes	0.01 cm^{-1}
source	Hélium- Néon
Optique	Miroirs Revêtement Or
Détecteur	DTGS à haute sensibilité
Modes de mesure disponibles	Transmission, ATR, Réflexion
Gamme de température	18 – 35° C
Puissance électrique	100 - 240 VAC, 50 - 60 Hz, 20 W

Grâce à son excellente sensibilité il est un outil idéal pour caractériser tout type d'échantillon; films, poudre, liquide et solide, et assurer des résultats exactes et précis dans peu de temps de mesure. Son format compact et son mécanisme de fixation à un seul doigt ergonomique simplifie l'analyse infrarouge des échantillons. Ces mesures ont été effectuées au niveau du Centre de Recherche et des Analyses Physico-Chimiques CRAPC à Bousmail.

3.3. Analyse des spectres IR

L'analyse par spectroscopie infrarouge porte essentiellement sur les échantillons B (5ml/min) et C(7ml/min) de SnO_2 en couches minces de SnO_2 . Les spectres obtenus sont représentés en figure 3.8.

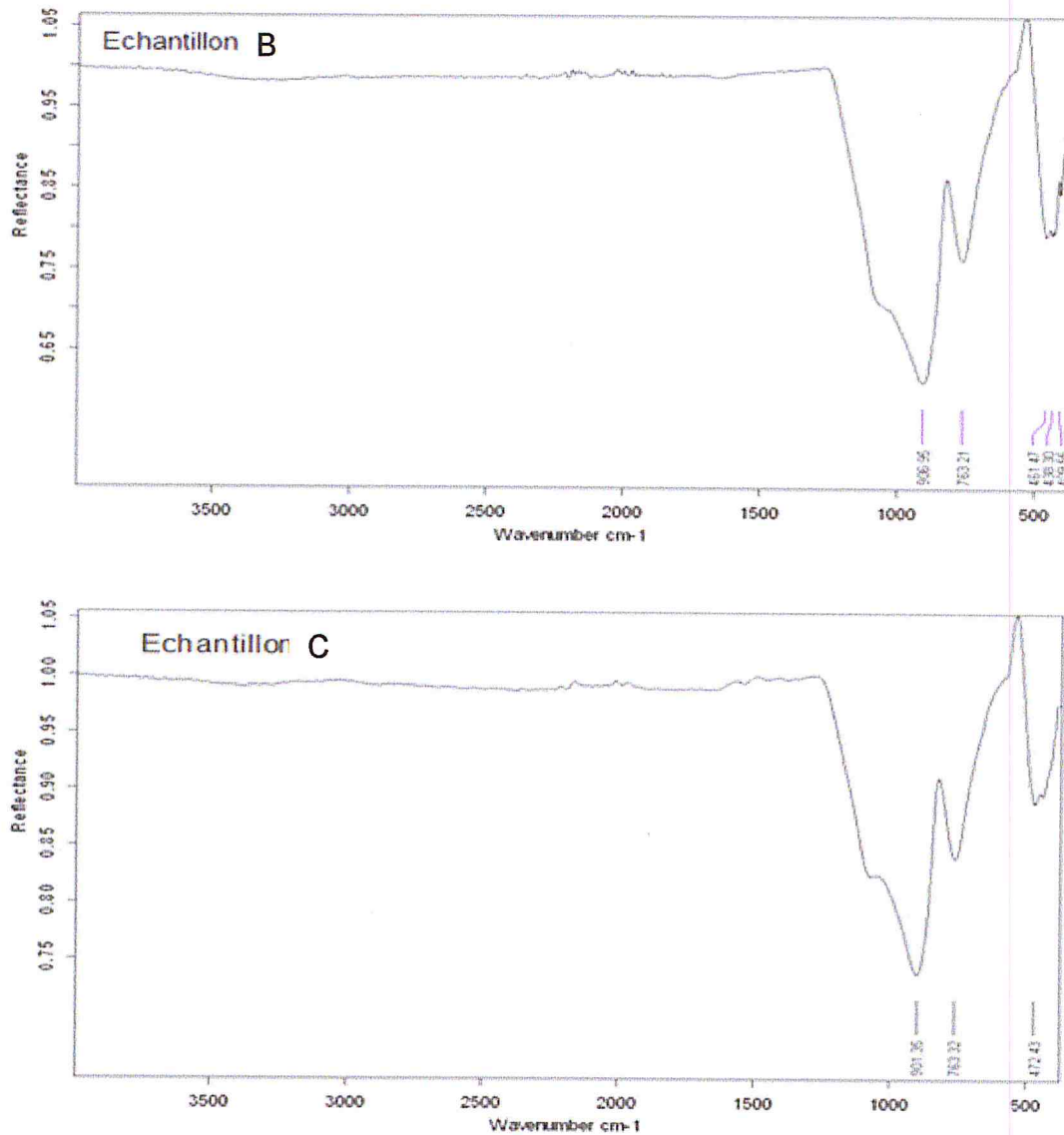


Fig. 3.8 : spectres Infrarouges des échantillons B (5ml/min) et C (7ml/min) de SnO₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre.

Les deux spectres ne présentent aucun pic dans la gamme (4000 à 1000 cm⁻¹) ce qui peut être dû à l'absence de groupement organique.

Le spectre de l'échantillon B (5ml/min) présente 5 pics correspondant aux valeurs de nombre d'onde : 409.55 - 438.30 - 461.47 - 763.21 - 906.95 cm⁻¹ respectivement. Les pics situés dans la région à faible nombre d'onde à savoir dans la gamme de fréquence allant de 400 à 600 cm⁻¹ indiquent la présence de ponts d'oxygène liés à

Tableau 3.5 : fréquences (cm^{-1}) des modes de vibration d'infrarouge de SnO_2 avec différentes morphologies.

Morphologies de SnO_2	Fréquences des modes de vibration d'infrarouge (cm^{-1})				Références
	A_{2U}		E_u		
	TO	LO	TO	LO	
Nano particules	688	691.95	303		[4]
	505 474	698 693	230 296 218	278 364	[47]
	477	705	244 293 618	276 366 710	[48]
	465	704	243 284 605	273 368 757	[49]
		690	314		[5]
	Monocristallin	470		615	
Couches minces	477	705	244 293 618	276 366 710	[50]
	465	704	243 284 605	273 368 757	[51]
	477	705	618	770	
	461.47 472.43		763.21		Nos résultats

la vibration antisymétrique de la liaison O-Sn-O et de la liaison pendante Sn-O de la surface de SnO_2 tandis que les modes de vibration du réseau SnO_2 apparaissent dans la gamme 680 à 775 cm^{-1} .

L'existence du pic au voisinage de 900 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison Si-O [59-60] présente dans le verre pyrex constituant le substrat sur lequel sont déposées les couches minces de SnO_2 .

Tableau3.6 : fréquences des modes actifs Raman de SnO₂ avec différentes morphologies

Morphologies de SnO ₂	Fréquences des modes actifs Raman (cm ⁻¹)						Références
	A _{2g}	B _{1u}	B _{1g}	E _g	A _{1g}	B _{2g}	
Nanoparticules			125	475	631	773	[53]
		537.30	123.77	477.16	631.96	772.12	[50]
				477	636	779	[54]
				476	638	782	[48]
	398	140 505	100				[8]
			123	475	634	776	[55]
				474	632	774	[5]
monocristallin				470	632	772	[7]
Couches minces	398	140 505	100	476	638	782	[50]
	475				776	123	[56]
				476	638		[51]

Pour ce qui est du spectre IR de l'échantillon C (7ml/min), celui-ci présente trois pics à 472.43 – 763.32 – 901.35 cm⁻¹. Ces pics nous renseignent sur l'existence des liaisons O-Sn-O et Sn-O établies dans le cas de l'échantillon B. Notons que les fréquences obtenues sont en bon accord avec ceux de la littérature (tableau3.5). Cependant, la fréquence 472.43 cm⁻¹ peut être attribuée aussi aux modes Raman actifs A_{2g} et E_g de SnO₂ nanoparticules et couches minces en raison de la nature nanocristalline de nos dépôts de SnO₂ en couches minces (tableau 3.6).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons déposé SnO_2 en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD en utilisant les conditions de dépôt optimisés dans des travaux précédents au laboratoire.

Nous avons mené une étude expérimentale consacrée essentiellement à l'effet du taux d'oxygène utilisé dans la réaction chimique à l'origine de la formation de SnO_2 en couches minces. Modifier le taux d'oxygène permet éventuellement d'éclaircir le rôle des sites d'oxygène vacants dans les spectres IR nanostructures mentionnés dans la littérature.

Nous avons examiné la structure cristalline de nos dépôts par la méthode DRX et analysé les spectres DRX correspondant par le logiciel X Powder. Les résultats obtenus montrent qu'il s'agit de la structure SnO_2 rutile d'orientation préférentielle (110). En faisant varier le flux d'oxygène, nous avons obtenu la même structure rutile.

Nous avons étudié les propriétés vibrationnelles de nos dépôts par la technique de spectroscopie IR. A partir des spectres mesurés à la température ambiante, nous avons identifié les modes de vibration IR. Le décalage entre les modes de vibration identifiés et ceux de la littérature est très faible.

Par ailleurs, nous avons établi la nature des liaisons en comparant les pics intenses de nos spectres à ceux déjà connus dans la littérature sur les liaisons Sn-O et Sn-O-Sn de SnO_2 monocristallin. L'accord avec la structure expérimentale et les données vibrationnelles pour ces liaisons est remarquable. Cependant, ces résultats ne comblent que partiellement le manque d'information connu à ce jour sur l'effet des sites d'oxygène vacants sur le spectre IR de SnO_2 en couches minces nanocristallins. Ainsi, il serait intéressant d'approfondir cette étude en tenant compte des autres conditions de dépôts telles la température de dépôts, le temps de dépôts et la température du traitement thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ph. Barbarat, S. F. Matar, *Comput. Mater. Sci.* 10 (1998) 368
- [2] N. Boubrik Thèse de magister, université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [3] K. L. Menouer Thèse de Doctorat, université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [4] Sumaira mehraj et al. / *physica E* 65(2015)86.
- [5] S.H.Sun et al. / *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 105.
- [6] B.Cheng.et al. / *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011)716.
- [7] K.Vijayarangamuthu, S.Rath / *Journal of Alloys and Compounds* 610(2014)707.
- [8] A.Diéguez et al. / *J.Appl.Phys.vol.90, No.3, (2001),1550.*
- [9] W. Hamd, Thèse de Doctorat, université de Limoges, (2009).
- [10] T. Arai, *J. Phys. Soc. Japan* 15, (1960), 916.
- [11] Schleife A. et al. / *Phys Rev B* 83, (2011), 035116
- [12] M. Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).
- [13] H. J. Michel. et al. / *. Appl.Surf.Sci.* (1998),126-157
- [14] Z.W. Chen et a. *Progress in Materials Sciences* 56 (2011) 901-1029
- [15] S. Das, V. Jayaraman *Progress in Mat. Science* 66 (2014)112–255
- [16] S. Mehraj et al. *Thin Solid Films* 589 (2015) 57–65
- [17] L.J.Xi, et al. / *Materials Chemistry and physics* 108 (2-3) (2008) 232-236.
- [18] C.Nayral et al. / *Applied surface science* 164 (2000) 219-226.
- [19] R.L.V.Wal, et al./ *Sensors* 9(10) (2009) 7866-7902
- [20] G.X.X Wang et al./ *Sensors and Actuators B-Chemical* 131(1) (2008) 313-317.
- [21] Y.J. Chen, X. et al./ *Applied physics Letters* 87 (23) (2005) 233503 (3pp).

- [22] E.Comini et al./ Applied Physics letters 81(10) (2002) 1869-1871.
- [23] Stéphane ASTIE, Thèse de doctorat, LAAS ,1998.
- [24] K.G.Godinho et al./ journal of physical chemistry C.113 (1) (2009) 439-448.
- [25] Z.W.Chen et al./ Progress in Materials science 56 (7) (2011) 901-1029.
- [26] M.Kwoka et al./ Thin Solid film 490(1) (2005) (36-42).
- [27] M. Batzill, U. Diebold, Progress in Surface Science, 79 (2005) 47-154.
- [28] A. Gaddari, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, (2013).
- [29] F. Ynineb, Thèse de magistère, université de Constantine, (2010).
- [30] S. Das., V. Jayaraman. Progress in Mat. Science 66 (2014)112-235.
- [31] JAB, L. Reining, F. Sottile, Phys. Rev. B 82, 041103 (R) (2010).
- [32] L.P. Chikhale et al. Ceramics International 40 (2014) 2179–2186
- [33] J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1965. Vol. 26, pp. 921-925.(Printed in Great Britain).
- [34] D. Ginley, C. Bright, Materials Research Society Bulletin, 25, 9 (2000)15
- [35] S. Haireche Thèse de Magister Univ. Blida1 (2003)
- [36] W. L. Bragg. 1942 Nature. 149. 511.
- [37] Ashcroft / Mermin Solid State Physics Sauders College Philadelphia 1976
- [38] Elem of X-Ray Diffr. B. D. Cullity. Addison-Wesley Publi Company, INC.1978.
- [39] J. D. Martin (2008) <http://www.xpowder.com/> support@xpowder.com
- [40] Céline Paris, thèse de doctorat, Université de Paris IV 2004.
- [41] Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris (1958)
- [42] P. Labeguere Thèse de Doctorat Univ. de Pau et Des Pays de l'Adour (2005)
- [43] JCPDS-international center for Diffraction Data card no 41-1445.1997(SnO₂)

- [44] Y.Kim.et al. / Materials Science and Engineering B 177(2012)1471.
- [45] B.N. Mukashev et al./ Materials Science and Engineering B 118(2005)167.
- [46] S.Haireche,Thèse de Doctorat en Physique, Université de Blida 1, (2013).
- [47] Baochang cheng et al./ Materials Chemistry and Physics129 (2011) 713-717.
- [48] R.S. Katiyars et al./ J. Phys. Chem. 4 (1971) 2421.
- [49] R.Summitt, J.Appl.Phys.39, 3762 (1968).
- [50] R.S. Katiyars et al. / J. Phys. C: Solid St. Phys. 4 (1971) 2421.
- [51] Xavier Mathew .Journal of Applied Physics 100, (2006) 073907
- [52] R.R. Bigalo et al/ 2nd world conf. on photovoltaic solar energy conversion (1998).
- [53] K.Mcguire, et al. / J.Nanosci. Nanotechno. 2 (2002)1.
- [54] F. Gervais, W.Kress, Phys. Rev.B31 (1985) 4809.
- [55] P.S. Peercy and B. Morosin, Phys. Rev.B 7, (1973) 2779
- [56] P.S. Peercy, B. Morosin, Phys. Rev. B 7 (1973) 2779.