



MEMOIRE DE MASTER

En Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Elaboration et caractérisation de SnO_2 en couches minces
par la technique de spectroscopie Raman

Par :

LAAZEB SAADA

Devant le jury composé de:

M ^{me} . A. Ali Messaoud	Maitre de conférences A, Univ. Blida 1	Présidente
M. S. Haireche	Maitre de conférences B, Univ. Blida 1	Examineur
M. A. Boumeddiene	Maitre de conférences B, Univ. Blida 1	Rapporteur

Blida, Octobre 2015

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 remercier Mr. M. Derbal, Maitre de conférences et directeur du Laboratoire LASICOM à l'université Blida1 de m'avoir accepté dans son laboratoire afin de mener à terme mon travail.

Je tiens à remercier Mr. A. Boumeddiene, Maitre de conférences B au département de physique de la faculté des sciences à l'université Blida1, pour m'avoir permis de travailler sous sa direction. Je voudrais lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide, ses conseils et la confiance qu'il m'a témoignée. Je tiens ici à lui exprimer mon respect.

Je remercie Mme. A. Ali Messaoud, Maitre de conférences au département de physique de la faculté des Sciences 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 .S. Haireche Maitre de conférences B au département de physique de la faculté des Sciences à l'université Blida1.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Mr R. Yaiche de la faculté des Sciences à l'université de Batna pour son aide précieuse au près du laboratoire des couches minces à l'Université Constantine.

Je suis très reconnaissant envers M. B. Bouabdellou Professeur et directeur de laboratoire des couches minces à l'université Constantine pour m'avoir reçu dans son laboratoire afin de concrétiser le présent travail.

Je tiens à remercier M. A. Charef Doctorant au laboratoire des couches minces à l'Université Constantine pour les mesures Raman

Je tiens à remercier Mrs. M. Mazouz et S. Haireche, respectivement directeur du pôle technologique et maitre de conférences B à l'Université de Médéa pour les mesures AFM.

Dédicaces

Je dédie mon travail

A ma mère

A mon père

A tous mes frères

A tous ceux qui me sont chers



الملخص

تم الوضع الطبقي لثنائي أكسيد القصدير الذي هو على شكل طبقات رقيقة على صفائح زجاجية باستعمال طريقة التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي (APCVD), استعملنا في هذا التفاعل ثنائي كلور القصدير ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) و المتفاعل مع غاز الأوكسجين (O_2).
نمو البلورات تم في درجة حرارة 400°C وتدفق متغير لغاز الأوكسجين و الذي تمت دراسة خصائص الطبقات الرقيقة فيه باستعمال طريقة انكسار الأشعة X و مجهر القوة الذرية AFM و المجهر رaman, تحليل الأطياف X كشف لنا على انه كل الطبقات لها بنية واحدة (rutile), نوع البلورات له علاقة ظاهرة بتدفق غاز الأوكسجين (O_2). و الذي تم التأكد منه بقياسات رaman و الدراسة المورفولوجية بمجهر القوة الذرية AFM التي أظهرت انه هناك زيادة في حجم البلورات بزيادة تدفق غاز الأوكسجين (O_2). كذلك قياس طيف رaman للطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد القصدير اظهر وجود درجات اهتزاز رaman الأساسية و المتمثلة في: (634.1 cm^{-1}) A_{1g} و (476.88 cm^{-1}) E_{1g} و (780.51 cm^{-1}) الموجودة في بنية الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد القصدير (rutile) و درجتين لاهتزاز طيف الأشعة تحت الحمراء (IR): (705 cm^{-1}) A_{2u} و (245 cm^{-1}) E_u و زيادة على الدرجات الثلاث لرامان هناك درجة اهتزاز الفوتونات على السطح و المتمثلة في: (544 cm^{-1}) B_{1u} , (500.46 cm^{-1}) A_{2g} و المتعلقة بشكل واضح بحجم و شكل الأفعال المورفولوجية الموجودة على السطح.

كلمات مفتاحية:

لثنائي أكسيد القصدير , صفائح زجاجية , طبقات رقيقة, التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي (APCVD), نمو البلورات , رaman , الدراسة المورفولوجية , مجهر القوة الذرية AFM

Abstract

Tin dioxide (SnO_2) thin layers were grown on glass substrates by chemical vapor deposition using ($\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$) in powder and O_2 reactant. The growth experiments were carried out at fixed substrate temperature of 400°C and different O_2 flow rates. X-ray diffraction, atomic force microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the layers. The XRD patterns show that all layers consisted of phase SnO_2 with a rutile structure. The crystalline quality is found to be sensitively dependent on the O_2 flow rate which was further supported by Raman measurements. The AFM measurement shows an increase in the average crystallite size with increasing the O_2 flow rate. Raman spectral measurement on the SnO_2 thin layers show the fundamental Raman : A_{1g} (634.1 cm^{-1}), E_{1g} (476 cm^{-1}) and B_{2g} (780 cm^{-1}), indicating that the grown SnO_2 belongs to the rutile structure. In addition to the three fundamental Raman modes, two infrared (IR) active A_{2u} (705 cm^{-1}), E_u (245 cm^{-1}) and one surface phonon modes A_{2g} (500.46 cm^{-1}), B_{1u} (544 cm^{-1}) are also observed due to size and shape confinement effects and surface morphology.

Mots clés : Dioxyde d'étain, Chemical vapeur deposition ,Raman spectroscopy, Morphology, Thin layers,

Résumé

Le dioxyde d'étain (SnO_2) en couches minces a été déposé sur des substrats en verre par déposition chimique en phase vapeur en utilisant $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ et le réactif O_2 . La croissance des dépôts a été réalisée à la température fixe de 400°C et des débits d' O_2 différents. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par les méthodes de diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et par spectroscopie Raman. L'analyse des spectres DRX a révélé que toutes les couches consistaient en une phase de SnO_2 de structure rutile. La qualité cristalline dépend sensiblement du flux d' O_2 et qui a été confirmé par des mesures Raman. L'AFM indique une augmentation de la taille moyenne des cristallites lorsqu'on augmente le flux d' O_2 . La mesure du spectre Raman sur les couches minces de SnO_2 a révélé la présence des modes Raman fondamentaux : A_{1g} (634.1 cm^{-1}), E_{1g} (476.88 cm^{-1}) et B_{2g} (780.51 cm^{-1}), confirmant que nos dépôts de SnO_2 ont une structure de rutile. En plus des trois modes Raman fondamentaux, deux modes infrarouge (IR) actif A_{2g} , E_u (705 cm^{-1} , 245 cm^{-1}), et un mode de phonons de surface B_{1u} (544.9 cm^{-1}) sont également observés du fait de la taille et de la forme de confinement des effets et de la morphologie de surface.

Mots clés : Dioxyde d'étain, Déposition chimique en phase vapeur, spectroscopie Raman, Morphologie, couches minces

TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODIUCTION GENERALE.....	14
CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART	17
1 Introduction	17
2 Propriétés structurales de SnO ₂	17
2.1 Surface des nanostructures	18
2.2 Méthodes de synthèse et morphologie des nanostructures	18
2.3 Propriétés structurales.....	22
2.4 Dispersion des phonons et transition de phase de SnO ₂	23
3 Propriétés électriques et optiques de SnO ₂	26
4 Propriétés vibrationnelles	26
5 Modes de vibration Raman des structures rutilés	27
5.1 Méthode de caractérisation par spectroscopie Raman SnO ₂	27
5.2 Spectroscopie Raman de SnO ₂ rutile.....	28
5.3 Spectroscopie Raman de SnO ₂ nanostructures	29
5.3.1 SnO ₂ nanostructures	29
5.3.1.1 L'origine des pics additionnels	29
5.3.1.2 L'élargissement non uniforme des pics.....	31
5.4 SnO ₂ en couches minces.....	32
5.5 SnO ₂ en couches minces et SnO ₂ nanostructures dopé	32
Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie.....	36
1 Introduction.....	36
2 Méthode de croissance cristalline par déposition chimique en phase vapeur.	36
2.1 Phénomènes de dépôt dans la CVD.....	37
2.2 Chronologie de la formation de couches minces par la CVD.....	38
2.3 Modes de croissance normale tridimensionnelle (3d) et bidimensionnelle (2d)	39
2.4 Caractéristiques principales des couches minces.....	41

2.5 Paramètres optiques des couches minces.....	41
3 Technique d'analyse de diffraction des rayons X	41
3.1 Production et spectre des rayons X.....	42
3.2 Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux	43
3.3 Conditions de diffraction	45
3.3.1 Condition de Bragg.....	45
3.3.2 Condition de Von Laue.....	46
3.3.2.1 Champ électrique diffusé et facteur de forme atomique.....	46
3.3.2.2 Facteur de structure et Intensité des RX diffusés par le solide cristallin.....	47
3.3.3 Condition sur le facteur de structure et règles d'extinction.....	49
3.3.3.1 Evaluation du facteur de structure des structures rutilés.....	49
3.3.3.2 Extinctions systématiques.....	50
3.4 Méthodes de diffraction des poudres.....	51
3.4.1 Géométrie des diffractomètres à poudre.....	51
3.4.2 Applications de la diffraction sur poudre.....	52
3.5 Méthodes d'analyse.....	53
4 Microscopie à force Atomique (AFM)	55
4.1 Principe de l'AFM.....	56
4.2 Mécanisme général de l'AFM.....	56
4.3 Modes de fonctionnement de l'AFM.....	57
5 Spectroscopie Raman.....	58
5.1 Spectre vibrationnel.....	58
5.1.2 Equations de mouvement vibratoire.....	58
5.1.3 Matrice dynamique et fréquences propres.....	60
5.1.4 Modes normaux de vibration.....	61
5.1.5 Vibrations acoustique et optique.....	62
5.1.6 Nomenclature des modes de vibration.....	63
5.1.7 Quantification de l'énergie de vibration.....	64
5.2 Spectre Raman.....	66
5.2.1 Approche classique de la diffusion élastique et inélastique.....	67
5.2.2 Règles de sélection des transitions vibrationnelles.....	69
5.3 Principe de mesure de spectres Raman.....	70
5.3.1 Informations fournies par la spectroscopie Raman.....	70
5.3.2 Technique de mesure et appareillage.....	71

5.3.3 Intensité Raman et conditions expérimentales.....	72
CHAPITRE 3 : Résultats et discussion	74
1 Introduction.....	74
2 Croissance de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique CVD...	74
2.1 Dispositif expérimental	75
2.2 Préparation des substrats et conditions expérimentales	76
2.2.1 Découpage et nettoyage des substrats	76
2.2.2 Réactions chimiques.....	77
2.2.3 Conditions expérimentales de déposition.....	78
2.2.4 Traitement thermique	79
3 Analyse des propriétés structurales et morphologiques.....	80
3.1 Propriétés structurales	80
3.2 Logiciel d'analyse X Powder.....	80
3.2.2 Résultats de l'analyse de spectre DRX.....	82
3.3 Microscopie à force atomique (AFM).....	85
3.3.1 Microscope AFM.....	85
3.3.2 Logiciel d'analyse Gwyddion	86
3.3.3 Images AFM.....	87
4 Analyse des spectres Raman.....	88
4.1. Dénombrement des modes de vibration Raman de SnO ₂	88
4.2 Spectre Raman des échantillons C et D.....	91
CONCLUSION GENERALE	98
BIBLIOGRAPHIE.....	99

Liste des Figures

- Fig.1.1 a : morphologie de SnO₂ nanostructure (a) SnO₂ films minces [29], (b) SnO₂ nanospiral, (c) SnO₂ nanowire , (d) SnO₂ nanowire forme de tube vertical, (e) SnO₂ nanobelts et (f) SnO₂ nanoribbon [7] 21
- Fig.1.1 b : morphologie de SnO₂ nanostructure (g) SnO₂ nanozigzag, (h) SnO₂ nanorod, (i) SnO₂ nanotube, (j) SnO₂ nanooctaèdre, (k) SnO₂ nanocube et (l) SnO₂ nanosphère [7] 22
- Fig.1.2 : structures cristallines polymorphes de SnO₂. (a) rutile ($P_{42/mnm}$) et de type CaCl₂ (P_{nm}), (b) type α -PbO₂ (P_{bcn}), (c) type pyrite ($P_{a\bar{3}}$), (d) type ZrO₂ (P_{bca}) , (e) type fluorine ($F_{m\bar{3}m}$) et (f) type cotunnite P_{nam}) 23
- Fig.1.3 : spectres DRX (a) de SnO₂ rutile et polymorphes en fonction de la pression dans la gamme 10-80 Gpa et (b) Directions et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau cristallin tétragonal 24
- Fig.1.4: courbes de dispersion de SnO₂ polymorphes dans les structures (a) rutile (Pression ambiante), (b) Cacl₂ (7.07GPa), (c) type α -PbO₂ (9.75GPa), (d) type pyrite (15GPa), (e) type ZrO₂ (33.96GPa), (f) type cotunnite (43.62GPa) [38] 25
- Fig.1.5: spectres Raman à la température ambiante (a)-A SnO₂ nanobelts, (a)-B SnO₂ bulk [31], (b) SnO₂ nanobelts [32], (c) SnO₂ nanowires [36], (d) SnO₂ nanoparticules calcinées aux températures 400, 600 et 800°C [34], (e) SnO₂ films minces en fonction de la température de recuit, (f) SnO₂ films déposés sur des substrats quartz [30] 30
- Fig.1.6: spectres Raman (a) SnO₂ nanoparticules dope Mn [46], (b) SnO₂ nanoparticules dope Bi [47], (c) SnO₂ nanopoudre dope La [48] et (d) SnO₂ nanowires dope Sb [49] 33
- Fig.1.7: spectres Raman en fonction des conditions expérimentales (a) de SnO₂ nanotiges [50], (b) SnO₂ nanoparticules [33], (c) SnO₂ films [31] minces et (d) SnO₂ poudre [51] 34
- Fig.2.1 : phénomènes de la croissance cristalline à la surface d'un substrat et étapes élémentaires d'un dépôt par la CVD 38

Fig.2.2: capillarité et occupation diphasique de l'espace poreux	39
Fig.2.3: modèles de croissance cristalline de couches minces par la technique CVD	39
Fig.2.4: processus de formation des couches minces	40
Fig.2.5: tube à rayons X (a) et (b) spectres de l'intensité $I(\lambda)$ des rayons X émis par le tube à rayons X	42
Fig.2.6 : principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin (a) de SnO ₂ rutile (b) et (c) par la lame à faces parallèles	44
Fig.2.7 : diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires illustrées par la géométrie de Bragg.	46
Fig.2.8: géométrie de Bragg- Brentano θ - 2θ (a) et (b) Diffractomètre Bragg- Brentano	52
Fig.2.9: principe de la microscopie à force atomique	56
Fig.2.10 : approche de la définition (a) des différentes modes de l'AFM à partir du (b) potentiel de Lennard-Jones	57
Fig.2.11 : vecteurs position et déplacements des atomes dans la cellule élémentaire primitive	59
Fig.2.12 : représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons (a) et modes de vibration des atomes (b) en des points caractéristiques de la première zone de Brillouin de la structure cristalline unidimensionnelle monoatomique	62
Fig.2.13 : définitions des modes de vibration stretching, bending et torsion	63
Fig.2.14 : spectre de vibration harmonique (a) et mécanismes de transitions vibrationnelles	66
Fig.2.15: mécanismes de diffusion dans le phénomène Raman	67
Fig.2.16: deux formes de nuage électronique suivant les matrices de polarisation : (a) Nuage électronique sphérique et (b) Nuage électronique ellipsoïdal	68
Fig.2.17: information qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman	71
Fig.2.18: schéma de principe d'un spectromètre Raman	72
Fig.3.1: dispositif expérimental de la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD)	75

Fig.3.2: stylo diamanté (a) et substrats découpés (b)	76
Fig.3.3 : état de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage	77
Fig. 3.4 : solutions utilisées dans le nettoyage des substrats	77
Fig.3.5: solutions des réactions chimiques de dépôts de SnO ₂	78
Fig.3.6 : vue du dispositif expérimental avec(a) les raccordements aux sources de gaz et (b) le régulateur de la température	79
Fig.3.7: diffractomètre RX Philips X'Pert Pro	80
Fig.3.8: spectre DRX de la fiche ASTM de SnO ₂ rutile contenu la base de donnée de X Powder	81
Fig.3.9: opérations à suivre dans l'identification des spectres DRX par X Powder	82
Fig.3.10 : spectres de diffraction RX des dépôts de SnO ₂ en couches minces sur des substrats en verre	84
Fig.3.11: microscope AFM A100-SGS	85
Fig.3.12: fenêtre de grandeurs géométriques traitées par le logiciel Gwyddion.	86
Fig.3.13: images AFM 3d et 2d de la surface des échantillons C et D	87
Fig.3.14: rugosité de la surface de SnO ₂ non dopé en fonction du flux d'oxygène (F)	88
Fig.3.15: vibrations internes et externes dans la cellule élémentaire (a) et (b-c) modes de vibration Raman actifs de la structure rutile SnO ₂	90
Fig.3.16: spectres Raman de dépôts SnO ₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre dans la gamme de fréquence (a) 200-800 cm ⁻¹ , (b) 235-300 cm ⁻¹ et (c) 610-680 cm ⁻¹	93

Liste des Tableaux

Tableau 1.1: énergies de surface (Jm^{-2}) des surfaces stoechiométriques de faibles indices de SnO_2 monocristallin	19
Tableau 1.2: exemples de méthodes de préparation des SnO_2 nanostructures	20
Tableau 1.3 : fréquences des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin de SnO_2 rutile	28
Tableau 2.1 : conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO_2 rutile	50
Tableau 2.2 : méthodes de diffraction des rayons X	51
Tableau 2.3: types de sources laser et gammes de fréquences d'utilisation en spectroscopie Raman	73
Tableau 3.1 : conditions expérimentales du dépôt de SnO_2 couche mince par la technique CVD	79
Tableau 3.2: surface projetée (A_0), surface à mi-hauteur (A_h) et longueur maximale (D_{Max}) des grains des dépôts C et D. Les grains échantillons sélectionnés sont numérotés de 1 à 6 sur les images AFM de la figure 3.12.	87
Tableau 3.3a : fréquences des modes de vibration Raman de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO_2 non dopé en couches minces	94
Tableau 3.3b: fréquences des modes de vibration Raman de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO_2 non dopé en couches minces	95
Tableau 3.4a: fréquences des modes de vibration IR de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO_2 non dopé en couches minces	96

direct tel que SnO_2 sont dans ce cas très efficaces. SnO_2 film mince nanocristallin avec un gap large et une courte longueur d'onde d'émission de luminescence peut servir comme un matériau luminescent de qualité dans les dispositifs émettant de la lumière. L'émission de lumière peut également être obtenue dans SnO_2 en couches minces ou nanostructure dopés avec des éléments chimiques émetteurs de lumière de couleur différente. Les ions de terres rares ou les métaux de transition sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité.

L'investigation des nanomatériaux entre autre SnO_2 nanostructure nécessite de disposer d'objets nanométriques pour les manipuler et pouvoir les observer. La synthèse, la manipulation et la caractérisation des matériaux à l'échelle nanométrique constituent de véritables défis scientifiques à relever. La nature, la morphologie et la taille des nanostructures sont diverses (nano fil, nano tube, nano ruban, nano poudre, ...).et sont intimement liées aux méthodes de préparation [6-7]

L'observation expérimentale de telles nano structures et de leurs propriétés nécessite des outils d'analyse adaptés. Parmi les techniques d'analyse, la spectroscopie Raman est très répandue dans les laboratoires de recherche. En effet, la diversité des matériaux analysables, la richesse des informations (cristallinité, phase cristalline, modes de vibration) ainsi que son caractère non destructif, lui confère une grande popularité.

La spectroscopie Raman est une technique expérimentale devenue incontournable dans l'étude des systèmes complexes et de faibles tailles. La spectroscopie Raman est relativement simple et non destructive, elle peut avantageusement remplacer ou compléter les techniques d'observation couramment utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), ect....Cependant, contrairement à la méthode DRX ou il existe une large base de données expérimentales, les utilisateurs de la spectroscopie Raman n'ont pas accès à de telles bases. Il est par conséquent assez difficile de relier les spectres mesurés aux structures cristallographiques. Ce travail de mémoire s'inscrit dans cette démarche qui consiste à s'initier à la spectroscopie Raman pour identifier les modes de vibration et déterminer le degré de cristallinité de SnO_2 en

couche mince préparé par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD). L'évolution des modes de vibration a été étudiée en fonction de la pression d'oxygène sur la base des propriétés structurales et morphologiques obtenues par les méthodes d'analyses DRX et AFM. Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les techniques de synthèses, la morphologie et les facteurs affectant les spectres Raman de SnO_2 en couches minces et nanostructures. Le second chapitre est consacré aux matériels et méthodologie. Il comprend les descriptions de la technique CVD, de la méthode DRX, de la méthode AFM et de la méthode de spectroscopie Raman. Dans le chapitre trois, nous exposerons les résultats obtenus avec discussions et comparaison avec d'autres travaux. Enfin nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle sont résumés les résultats remarquables et les perspectives.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1 Introduction

L'oxyde d'étain SnO_2 cassitérite appartient à la famille importante de matériaux d'oxyde dilués qui combinent une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Ces propriétés sont recherchées dans un certain nombre d'applications. Il est largement utilisé dans les capteurs de gaz [8-10], les cellules solaires [11-12], comme électrodes transparentes dans les panneaux d'affichage [13], les revêtements de fenêtre architecturaux [14], etc. SnO_2 a aussi des avantages tels que son faible coût, l'abondance des éléments Sn et O et sa faible toxicité. Une autre propriété de SnO_2 , même s'il est transparent dans le visible, il est très réfléchissant de la lumière infrarouge. Cette propriété est responsable de l'utilisation dominante d'aujourd'hui de SnO_2 comme conservateur de l'énergie [15].

Parmi les divers matériaux de détection active, SnO_2 nanostructures tels que SnO_2 nano poudre, SnO_2 nano fil, SnO_2 rubans ont été largement étudiés. Ces nanostructures 1D ont plusieurs avantages par rapport à leurs homologues SnO_2 films minces et épais, y compris le volume surface-dimension latérale, comparable à la région de la charge en surface et une excellente réactivité chimique. De plus, leur surface peut être fonctionnalisée avec divers métaux de transition tels que Ni [16], Sb [17-19], Pd [20] et Pt [21], qui pourrait d'améliorer encore les propriétés de détection.

La spectroscopie Raman mis en évidence en 1928 par Sir C. V. Raman [22] avec l'avènement des sources lasers monochromatiques est devenue une méthode appropriée largement utilisée pour étudier les vibrations des réseaux cristallins. C'est une technique simple et non destructive qui est également utilisée pour étudier diverses propriétés de SnO_2 nanostructures telles que la structure cristalline, le degré de cristallinité et estimer la taille des nanostructures.

Le présent chapitre résume les résultats des divers travaux sur SnO_2 en couche mince et nanostructure. Dans la première partie, nous avons effectué une synthèse des techniques de préparation et des morphologies produites par ces techniques de SnO_2 nanostructure. La seconde partie est consacrée essentiellement aux propriétés vibrationnelles et aux effets de la morphologie sur le spectre Raman de SnO_2 nanostructure.

Tableau 1.1: énergies de surface (Jm^{-2}) des surfaces stoechiométriques de faibles indices de SnO_2 monocristallin

Surface	B3LYP [24]	GGA [25, 28, 29]	LDA [26, 27]
(110)	1.20	1.01-1.21	1.30-1.40
(100), (010)	1.27	1.14-1.29	1.65-1.66
(101), (011)	1.43	1.33-1.60	155
(001)	1.84	1.72	2.36

Point de vue thermodynamique, cette approche bottom-up est principalement attribuée à la réduction de Gibbs l'énergie libre, de sorte que les nanostructures finales sont dans un état proche de l'état d'équilibre thermodynamique. Le problème de l'approche top-down est l'imperfection de la structure en surface provoquée au cours du processus de la formation des nanostructures. Par exemple, les nano fils fabriqués par lithographie ne sont lisses et peuvent contenir des impuretés et des défauts de structure. De plus, les nanostructures obtenues par l'approche top-down peuvent présenter des contraintes internes. Ainsi l'approche bottom-up est plus favorisée et recherchée pour ce qu'elle offre : contrôle facile, rapport coût-efficacité, moins de défauts et meilleure d'homogénéité de la composition chimique des nanostructures.

Les nanostructures unidimensionnelles (1d) sont généralement synthétisées dans l'approche bottom-up par différentes méthodes [7]. Un aperçu sur la littérature révèle que la tendance générale de la morphologie des nanostructures de matériaux semi-conducteurs entre autre SnO_2 est répartie en trois grandes familles :

- a - Nanorods ; nanofils ; nanobelts ; nanotubes alignés et nanotubes aléatoires.
- b - Nanosphères ; nanocubes creux et nanocubes denses
- c – Nanopyramides ; nanotétrapodes ; nanopaillettes et nanofeuillets

La figure 1.1 illustre la variété de la morphologie des nanostructures. La même morphologie est synthétisée sur plusieurs sortes de substrats par différentes techniques. Quelques-unes de ces techniques sont énumérées dans le tableau 1.2.

Tableau1.2: exemples de méthodes de préparation des SnO₂ nanostructures

SnO ₂ nanostructures	Méthodes de préparation	Réfs.
Couches minces	Films minces de ~ 150 nm d'épaisseur déposés sur substrat de quartz par la technique PLD et recuit à 600-900 ° C pendant 1 h (fig.1.1a)	[30]
	Déposées sur des substrats de quartz par la technique CVD dans la gamme de températures de 300-900 °C	[31]
Nanobelts	Synthétisés par évaporation thermique de poudres d'étain sous conditions contrôlées sans catalyseurs.	[32]
	Synthétisés sur un substrat de silicium en utilisant l'évaporation thermique simple et procédé de condensation à environ 850 °C sans catalyseurs assistant	[33]
Nanopoudre	Synthétisé par la méthode de précipitation chimique en utilisant le précurseur (SnCl ₂ •5H ₂ O) La poudre de SnO ₂ a été recuite aux températures : 600, 800 et 1000 °C	[34]
	Synthétisées par SnO ₂ co-précipitation chimique à des températures de calcination différentes.	[35]
	Synthétisés par voie chimique douce	[36]
nanowires	synthétisés à travers une approche polymère sol-gel suivi d'un post-recuit dans un creuset couvert.	[37]
	Synthétisés en utilisant des techniques à température élevée	[38]
nanorubans	Synthétisés en utilisant des techniques à température élevée	[38]
Nanotubes	Synthétisés en utilisant des techniques à température élevée	[38]

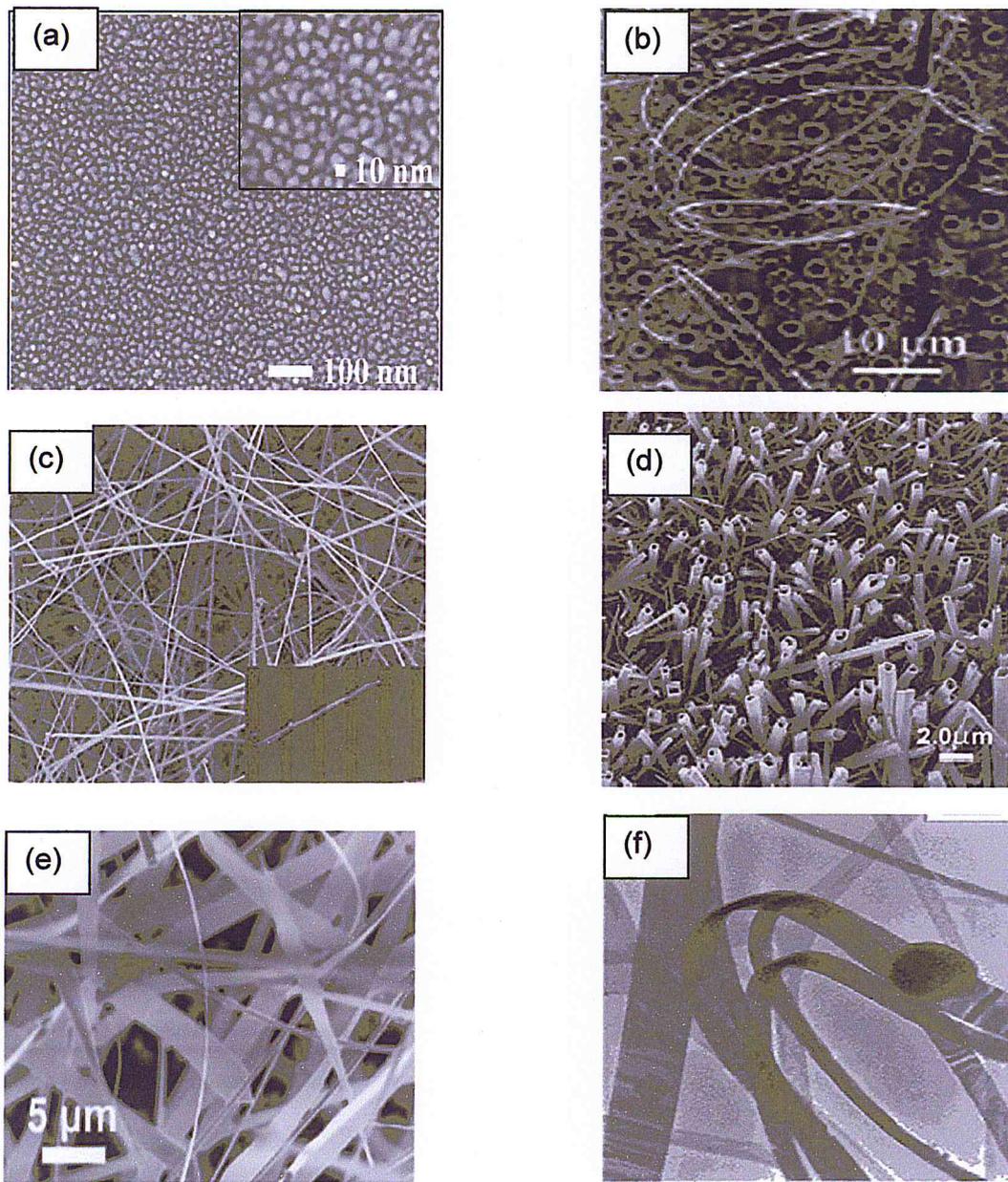


Fig.1.1 a : morphologie de SnO₂ nanostructure (a) SnO₂ film mince [30], (b) SnO₂ nanospiral, (c) SnO₂ nanowire , (d) SnO₂ nanowire sous forme de tube vertical, (e) SnO₂ nanobelts et (f) SnO₂ nanoribbon [7]

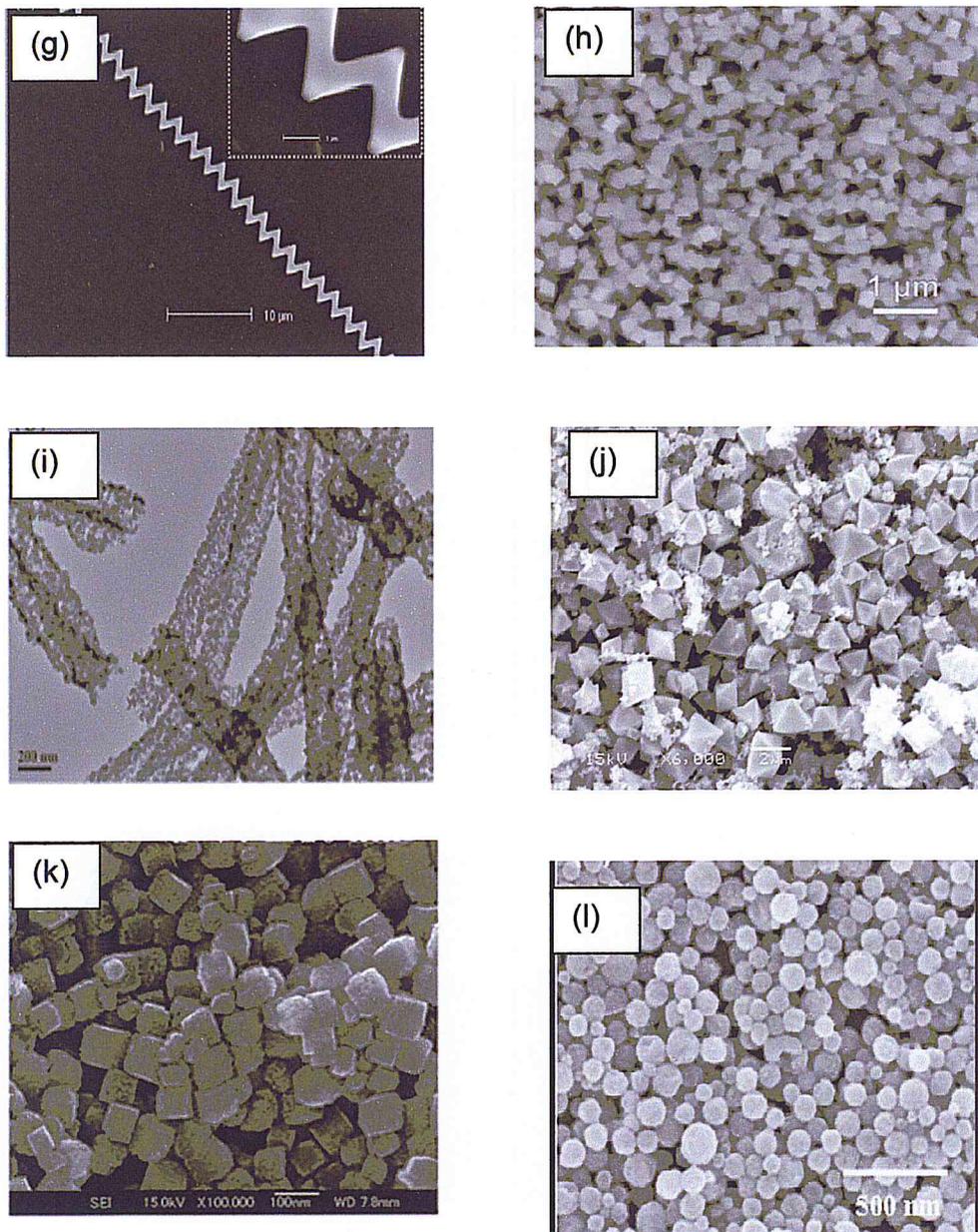


Fig.1.1 b : morphologie de SnO₂ nanostructure (g) SnO₂ nanozigzag, (h) SnO₂ nanorod, (i) SnO₂ nanotube, (j) SnO₂ nanooctaèdre, (k) SnO₂ nanocube et (l) SnO₂ nanosphère [7]

2.3 Propriétés structurales

La forme la plus importante de SnO₂ naturelle est la cassitérite, une phase de SnO₂ avec le structure rutile tétragonale appartenant au groupe de symétrie d'espace D_{4h}^{14} ($P_{42/mnm}$). Le cation de métal Sn est entouré de six anions d'oxygène dans un octaèdre légèrement déformé, tandis les angles de liaison sont quelque peu faussés de 120°.

Les paramètres du réseau cristallin tétragonal sont $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.1864 \text{ \AA}$. La cellule élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain (Sn) $\{ (0,0,0); (1/2, 1/2, 1/2) \}$ et quatre d'oxygène (O) $\{ (u,u,0); (1-u, 1-u, 0); (1/2+u, 1/2-u, 1/2); (1/2-u, 1/2+u, 1/2) \}$ avec $u=0.31$ (fig. 1.1a). On notera que SnO_2 possède aussi plusieurs autres formes polymorphes qu'on obtient à partir de la phase SnO_2 rutile lorsque celle-ci est soumise à une pression mécanique élevée (fig. 1.2b-f) [7].

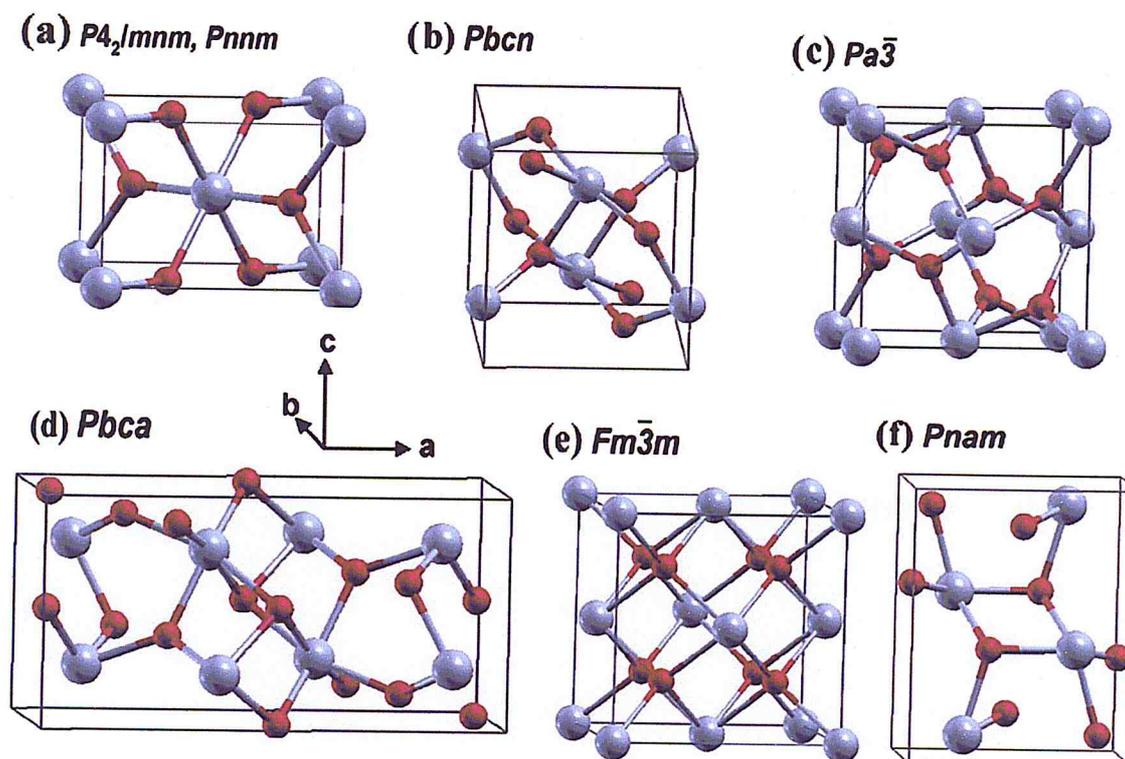


Fig.1.2 : structures cristallines polymorphes de SnO_2 . (a) rutile ($P_{42/mnm}$) et de type CaCl_2 (P_{nmm}), (b) type $\alpha\text{-PbO}_2$ (P_{bcn}), (c) type pyrite ($P_{a\bar{3}}$), (d) type ZrO_2 (P_{bca}), (e) type fluorine ($F_{m\bar{3}m}$) et (f) type cotunnite (P_{nam})

2.4 Dispersion des phonons et transition de phase de SnO_2

L'effet de la pression sur SnO_2 rutile en couche mince ou nanostructure est différent de celui des autres conditions expérimentales telles que la traitement thermique, température de dépôt, température de calcination, ect... Il se manifeste par une transition de phases polymorphes (fig.1.2). Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) correspondant est représenté en figure 1.3a [7].

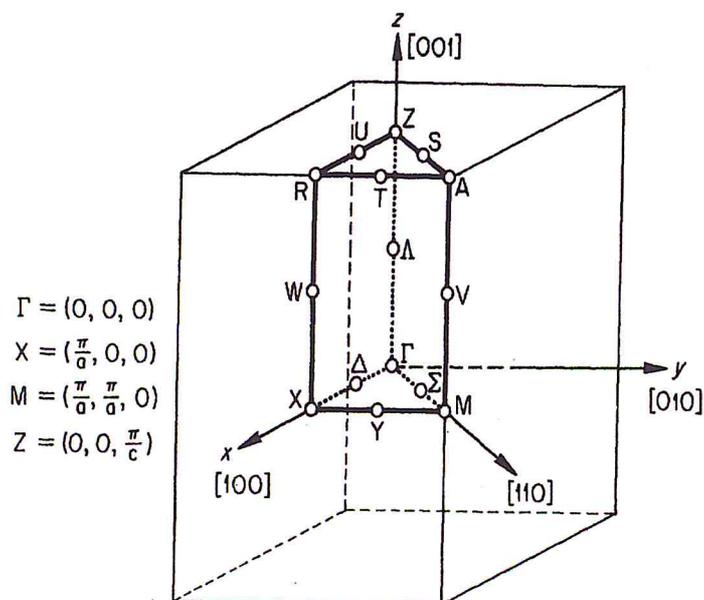
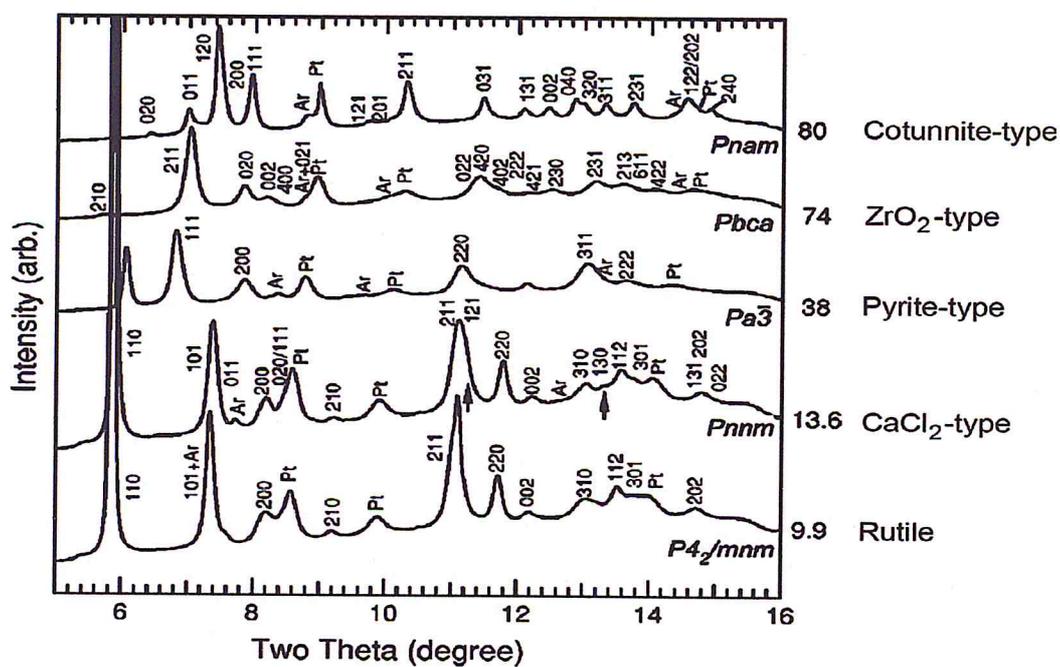


Fig.1.3 : spectres DRX (a) de SnO_2 rutile et polymorphes en fonction de la pression dans la gamme 10-80 Gpa et (b) Directions et points de hautes symétrie dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau cristallin tetragonal

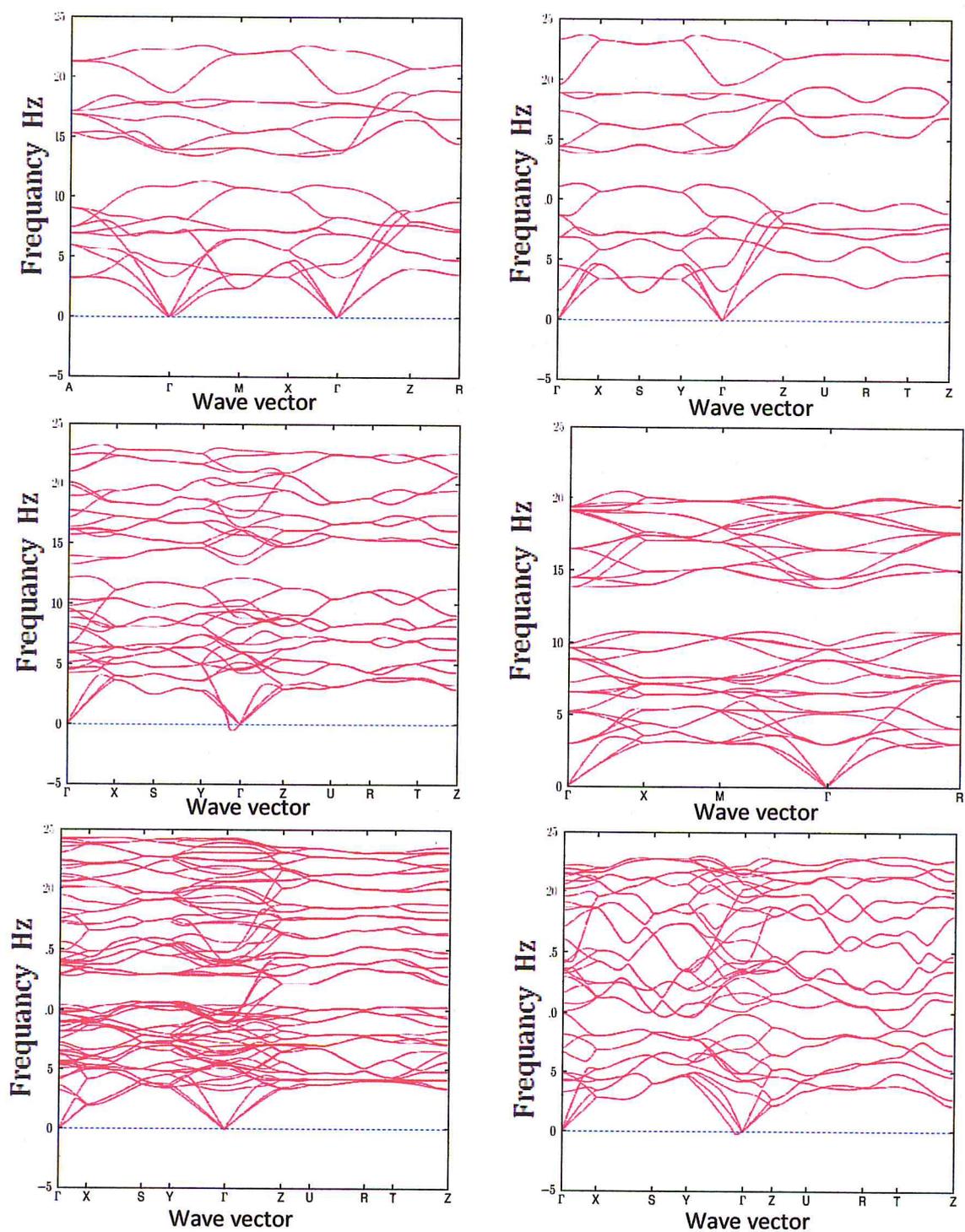


Fig.1.4: courbes de dispersion de SnO_2 polymorphes dans les structures (a) rutile (Pression ambiante), (b) CaCl_2 (7.07GPa), (c) type $\alpha\text{-PbO}_2$ (9.75GPa), (d) type Pyrite (15GPa), (e) type ZrO_2 (33.96GPa), (f) type cotunnite (43.62GPa) [39]

L'étude de changement de phase de SnO₂ rutile due à la variation de pression utilise la spectroscopie Raman et la courbe de dispersion des phonons de SnO₂ rutile [39-42]. La spectroscopie Raman est utilisée pour identifier la transition de phase. Les courbes de dispersion des phonons sont très importantes, elles permettent de mettre en évidence les effets de la pression sur les propriétés dynamiques du réseau cristallin de SnO₂ rutile. Les courbes de dispersion des phonons sont tracées le long des directions et aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin du réseau réciproque tétragonal (fig.1.3b). La figure 1.4 illustre un exemple d'évolution des modes de vibrations en fonction de la pression au voisinage de la pression de transition à partir de la courbe de dispersion théorique des phonons de SnO₂ rutile [39]. L'analyse de la transition de phase consiste à suivre si les fréquences des phonons resteront réelles ou non lorsqu'on augmente la pression et plus particulièrement l'évolution de la fréquence du mode de vibration Raman actif B_{1g}. Il est postulé que la diminution de ce dernier jusqu'à devenir imaginaire serait à l'origine de l'instabilité de la phase SnO₂ rutile à haute pression. Et la transition de phase de la forme rutile SnO₂ est due à l'effet combiné résultant du couplage entre le mode Raman actif B_{1g} et le mode TA représentant le module de cisaillement [39-42].

3. Propriétés électriques et optiques de SnO₂

L'oxyde d'étain SnO₂ cassitérite avec une conductivité électrique intrinsèque faible de type n causée par des lacunes d'oxygène et interstitiels d'étain a une large bande interdite ($E_g = 3,6$ eV), une transparence optique élevée (90%) dans le domaine de la lumière visible et une bonne stabilité chimique. SnO₂ non dopé peut avoir une densité de porteurs de charge libres (supérieure à 10^{20} cm⁻³) comparable à celle des semi-métaux [29].

4. Propriétés vibrationnelles

Les caractéristiques de la surface des matériaux nanostructures jouent un rôle crucial. La composition chimique de la surface et les modes de vibration de surface affectent les propriétés fonctionnelles et de détection gazeuse des nanostructures. A l'échelle nanométrique des cristallites, les modes de surface et des effets de taille se manifestent par des modes de vibration supplémentaires qui viennent s'ajouter aux modes de vibrations propres du monocristal (chap.1 5.4). Lorsque les tailles de grains deviennent

extrêmement faibles et le rapport surface/volume des cristallites augmente, les modes de vibration sont dominés par les modes de vibration de surface.

5. Modes de vibration Raman des structures rutiles

La connaissance de la symétrie des modes de vibration des cristaux permet de déterminer les règles de sélection de ce mode. Ce dernier est dit actif s'il peut créer un dipôle électrique oscillant non nul, condition pour avoir le phénomène Raman (chap.2.5). L'application de la théorie des groupes permet en pratique de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration d'un cristal. Dans le cas de SnO₂ rutile, la décomposition en représentations irréductibles au centre Γ ($K=0$) de la première zone de Brillouin est donnée par la somme [43]:

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

Cette représentation donne la symétrie des modes propres de vibration du cristal SnO₂, entre autres les modes de vibration Raman (chap.3.4). Comme les modes E_g et E_u sont de dimension 2, on obtient 18 modes normaux de vibrations prévus pour les 6 atomes ($3N = 3 \times 6 = 18$) que contient la cellule élémentaire primitive de SnO₂ rutile (fig.1.2a). Les 18 modes comprennent 3 modes acoustiques et 15 modes optiques. Les 3 modes acoustiques sont illustrés par 3 branches passant par le centre Γ de la première zone de Brillouin de la courbe de dispersion représentées en figure 1.4. Les 15 autres branches ne passant pas par le centre Γ correspondent aux 15 modes optiques.

Les groupes Centro symétriques donnent quatre modes de vibrations infrarouge ($A_{2u} + 3E_u$) actif et quatre modes de vibrations Raman actif ($A_{1g} + B_{1g} + A_{2g} + E_g$). Dans les modes Raman actifs seuls les atomes d'oxygène sont autorisés à se déplacer au cours de la vibration (chap.3.4).

5.1 Méthode de caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil polyvalent pour l'étude de la structure atomique de structure, optique et les propriétés électroniques des semi-conductrice plusieurs phases, hybride matériaux, et d'autres nanomatériaux composites semi-conducteurs en couches. En raison de sa grande polyvalence, la spectroscopie Raman a été

largement utilisée en physique, chimie, géologie, biologie et dans de nombreux autres domaines de la science et de l'ingénierie. Elle fournit également un moyen pratique d'effectuer in situ des mesures non destructives, ce qui est extrêmement important dans de nombreux domaines. Pour les physiciens et les scientifiques de matériaux, elle est un excellent outil pour l'étude des excitations tels que les phonons, magnons et excitons dans les solides. Actuellement, la spectroscopie Raman est très utilisée pour étudier l'effet du mode de surface et de la taille finie de matériaux nanostructurés.

5.2 Spectroscopie Raman de SnO₂ rutile

Des études détaillées de la dynamique du réseau de la phase rutile basse pression de SnO₂ ont été réalisées dans le passé par R. S. Katiyar et ses collègues. Ils ont mesuré le spectre Raman et partir des données de paramètres diélectriques et déterminés les fréquences des phonons optiquement actifs [44]. Dans le même travail, ils ont établis en utilisant le modèle de l'ion rigide, des courbes de dispersion de phonons dans diverses directions de symétrie qui était en bon accord avec les fréquences observées expérimentalement.

Tableau 1.3 : fréquences des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin de SnO₂ rutile

Modes	B _{2g}	A _{1g}	E _g	A _{2u} (TO)	(1) E _u (TO)	(2) E _u (TO)	(3) E _u (TO)
Fréquences (cm ⁻¹)	782	638	476	477	618	293	244

Par la suite, Gervais et Kress' en utilisant le modèle de couche (Shell model) et en réajustant légèrement certains paramètres de TiO₂ rutile, ont calculés pour SnO₂ rutile des fréquences optiques au centre la zone de Brillouin en assez bon accord avec la disposition expérimentale [45]. Les fréquences de modes calculés dans ces travaux sont souvent prises comme bases de données de SnO₂ rutile dans l'analyse de SnO₂ nanostructures. Les fréquences des modes de phonons optiques obtenues pour SnO₂ rutile par Katiyar et ses collègues sont rapportées dans le tableau 1.3.

5.3 Spectroscopie Raman de SnO₂ nanostructures

La spectroscopie Raman est utilisée pour étudier diverses propriétés de SnO₂ nanostructures. Elle permet de déterminer la structure, la taille des nanostructures, sonder l'évolution des caractéristiques de surface et examiner le degré d'oxydation de nanostructure SnO_x en fonction des conditions expérimentales.

La gamme de fréquence 400-900 cm⁻¹ se compose des modes classiques qui sont utilisés pour déterminer l'évolution de la cristallinité et la taille des nano-cristaux. La région allant de 100 à 400 cm⁻¹ est utilisée pour déchiffrer les états d'oxydation et les caractéristiques de la de surface.

Les trois modes Raman classiques (A_{1g}, B_{2g} et E_g) de SnO₂ deviennent ainsi isolé et leur netteté est une indication d'une amélioration de la qualité cristalline ainsi que la stoechiométrie de SnO₂ nanostructure.

La taille du nano cristal et la distribution granulométrique de SnO₂ nanostructure sont estimées à partir du mode A_{1g} en utilisant le modèle de la corrélation spatiale (SC) (connus également comme modèle de confinement des phonons) [46].

5.3.1 SnO₂ nanostructures

Le spectre Raman de SnO₂ nanostructures est caractérisé par l'élargissement des pics correspondant aux modes Raman normaux et présente des pics additionnels par rapport à SnO₂ rutile. Les pics additifs sont généralement affectés aux modes de vibration infrarouges aux modes Raman interdits et aux modes de vibration de surface. On mentionne dans de nombreux travaux que la présence des pics correspondant aux modes Raman A_{1g}, B_{2g} et E_g est une confirmation qu'il s'agit de SnO₂ nanostructure de réseau cristallin tétragonal. La figure 1.5 illustre des exemples de spectres Raman de SnO₂ nanobelts (nano rubans), SnO₂ nano poudre et SnO₂ nano wires synthétisées par différentes techniques. Concernant l'explication donnée à l'élargissement des pics et des pics additionnels par de nombreux auteurs est la suivante :

5.3.1.1 L'origine des pics additionnels

Dans un cristal infini parfait, seuls les phonons près du centre de la zone de Brillouin (BZ) ($\vec{K} = \vec{0}$) contribuent à la diffusion du rayonnement incident en raison de la loi de conservation de la quantité de mouvement entre les phonons et la lumière incidente.

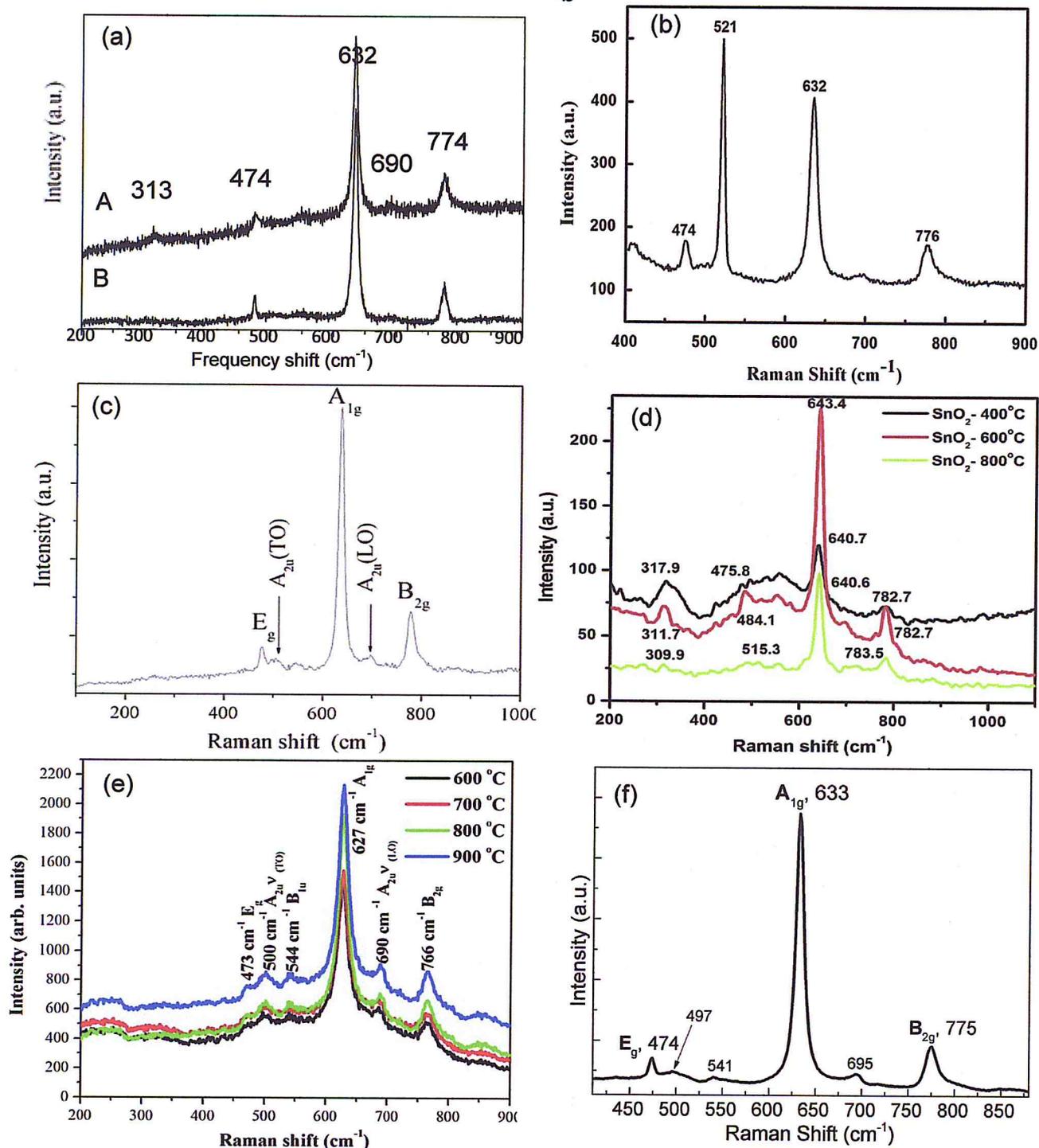


Fig.1.5: spectres Raman à la température ambiante (a)-A SnO_2 nanobelts, (a)-B SnO_2 bulk [32], (b) SnO_2 nanobelts [33], (c) SnO_2 nanowires [37], (d) SnO_2 nanoparticules calcinées aux températures 400, 600 et 800°C [35], (e) SnO_2 films minces en fonction de la température de recuit, (f) SnO_2 films déposés sur des substrats quartz [31]

Comme la taille des cristallites est réduite à l'échelle nanométrique, la diffusion des phonons ne sera pas limitée au centre de la zone de Brillouin, et la dispersion des phonons à proximité du centre de la zone de Brillouin doit également être envisagée. La diminution de la taille et le désordre provoquent des changements structuraux. En conséquence, les modes de symétrie interdits seront observés, en plus de l'évolution et l'élargissement du phonon optique du premier ordre. Ainsi des modes IR inactifs dans un cristal infini parfait peuvent devenir faiblement actifs lorsque la taille du cristal diminue à l'échelle nanométrique. De même on peut soupçonner des pics additionnels provenant du substrat.

5.3.1.2 L'élargissement non uniforme des pics

L'élargissement n'est pas le même pour les pics correspondant aux modes Raman normaux. Le mode E_g est beaucoup plus élargi, suivi du mode A_{1g} puis du mode B_{2g} . On avance comme explication donné sur l'élargissement des pics observé dans le spectre Raman de SnO_2 nanobelts, nanofils, ... qu'il peut être induit par l'effet conjugué de la faible épaisseur des SnO_2 nanobelts et à l'existence de sites d'oxygène vacants ionisés. C'est ce qui explique l'élargissement important observé dans le mode E_g . Ce dernier est le résultat de deux atomes d'oxygène vibrant parallèlement à l'axe \vec{a}_3 (§chap.3.4) mais en sens inverse, donc plus sensible aux lacunes d'oxygène ionisés que d'autres modes de vibration. La structure large des pics Raman classique (A_{1g} , B_{2g} et E_g) de SnO_2 nanostructure est le résultat de la combinaison de différents modes tels que le mode amorphe et le mode des phonons de surface. Le mode amorphe est associé aux sites d'oxygène vacants. Le traitement thermique sous atmosphère d'oxygène diminue la concentration des sites d'oxygène vacants. Le mode E_g , le plus sensible aux sites d'oxygène vacants gagne en intensité. L'augmentation de la netteté, l'intensité et la symétrie des pics avec le traitement thermique sous atmosphère d'oxygène est synonyme de l'amélioration de la cristallinité.

Comme ça été mentionné précédemment (5.1), la taille des nanostructures est estimée en utilisant le mode A_{1g} et le modèle de corrélation spatiale (SC).

5.4 SnO₂ en couches minces

La figure 1.5e illustre l'effet de la température de recuit sur le spectre Raman de SnO₂ en couches minces préparé par la technique PLD. Les dépôts sont traités à des températures comprises entre 600 et 900 °C pendant 1h avec un pas de 100 °C.

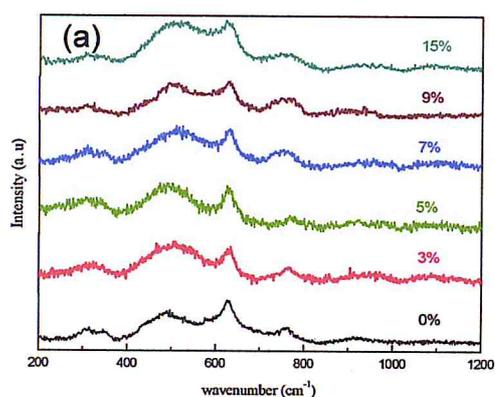
Concernant les pics additionnels, on avance la même explication que celle des nanostructures (5.3). Ils sont dues à la réduction de la taille de l'épaisseur de la couche mince (~ 150 nm) comme dans la cas de SnO₂ nanobelts. Les pics additionnels sont associés mode A_{2u} (LO) et A_{2u} (TO) IR actifs et au mode interdit Raman B_{1u}. De même on associe à la faible intensité du mode E_g la présence de faible concentration de site d'oxygènes vacants. Ceci témoigne de la cristallinité élevée, comparable à celle de SnO₂ rutile, qui caractérise les dépôts de SnO₂ en couche mince préparés par la technique PLD.

5.5 SnO₂ en couches minces et SnO₂ nanostructures dopé

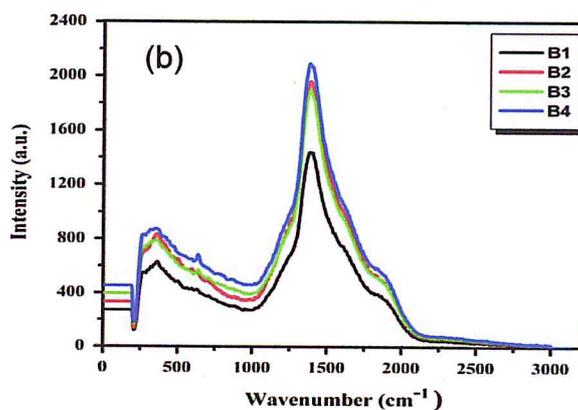
De nombreux travaux ont observés que l'addition d'espèces métalliques dans SnO₂ nanostructures fait apparaitre de nouveaux pics dans le spectre Raman. Plus, elle affecte l'intensité et la largeur des pics déjà présents dans le spectre Raman. En général, l'ajout d'additifs préserve les pics Raman classique, confirmant ainsi la structure tétragonale de SnO₂ nanostructures dopé. L'apparition de pics additionnels est attribuée comme dans le cas de SnO₂ nanostructures aux désordres structurels et à la présence de sites d'oxygène vacants. Ces deux propriétés sont souvent vérifiées en étudiant l'évolution du spectre Raman en fonction de la température de synthèse, la température du traitement thermique et la concentration des éléments dopants.

L'intensité et la position de pics additionnels Raman dépendent des conditions de synthèse et de la nature des éléments dopants. Ces derniers affectent différemment l'intensité des pics. A titre d'exemple, la substitution des atomes Mn aux atomes Sn dans le réseau de SnO₂ entraîne une diminution des intensités des pics Raman (fig1.6a). A l'inverse, le dopant V se manifeste par une augmentation de l'intensité des pics Raman tandis que la présence de l'élément dopant Sb affecte très peu l'intensité des pics Raman (fig.1.6b). On avance que l'augmentation de l'intensité des pics Raman est une indication que les cristallites ont atteint leur taille optimale. On peut ainsi

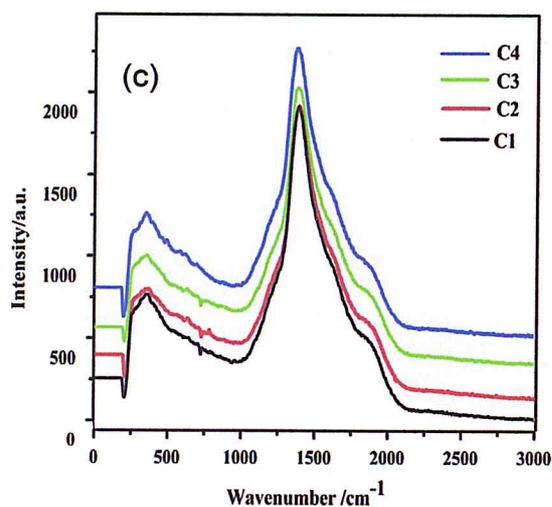
contrôler la taille des cristallites par le dopage en choisissant des éléments dopants appropriés.



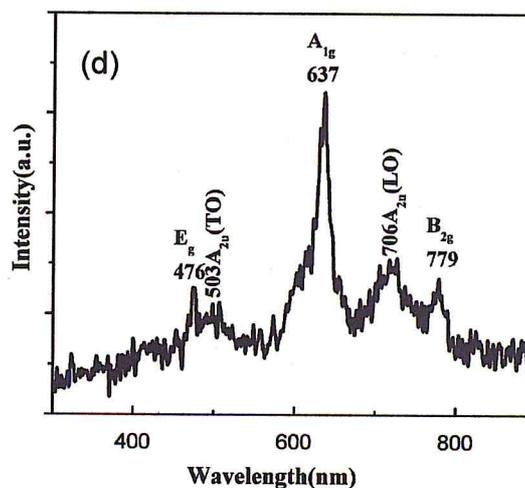
SnO₂ nanoparticules non dopé (0%) et dopé Mn: 3%, 5%, 7%, 9% et 15%



SnO₂ nanoparticules non dopé (B1) et dopé Bi: (B2) 1mol% Bi, (B3) 2 mol% Bi, et (B4) 3 mol % Bi

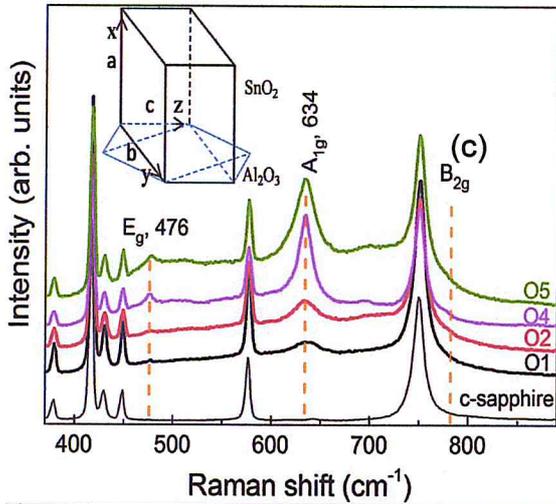
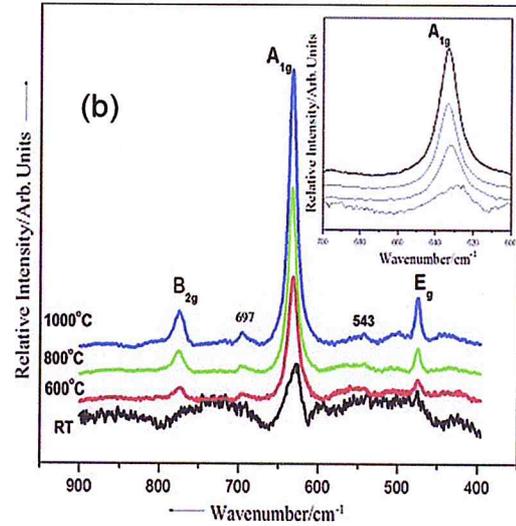
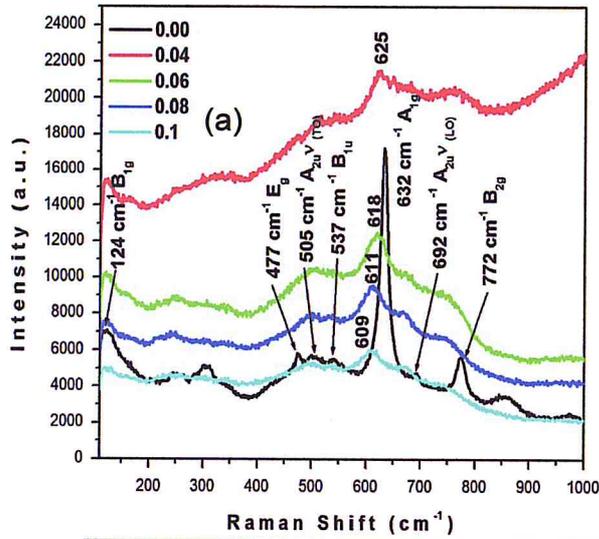


SnO₂ nanopoudre non dopé (C1) et dopé La: (C2) 1 mol%, (C3) 3 mol% et (C4) 5 mol%



Spectre Raman of Sb doped SnO₂ nanowires

Fig. 1.6: spectres Raman (a) SnO₂ nanoparticules dopé Mn [47], (b) SnO₂ nanoparticules dopé Bi [48], (c) SnO₂ nanopoudre dopé La [49] et (d) SnO₂ nanowires dopé Sb [50]



- (a) : Spectre Raman de SnO₂ nanotiges dopé (Fe, Co) en fonction de la concentration x des dopants Fe et Co
- (b) : Spectre Raman de SnO₂ nanoparticules en fonction de la température de recuit
- (c) : Spectre Raman de SnO₂ en couches minces en fonction de flux d'oxygène
- (d) : Spectre Raman de SnO₂ poudre (a, b, c) non dopé et (d, e, f) dopé V en fonction de la température de recuit

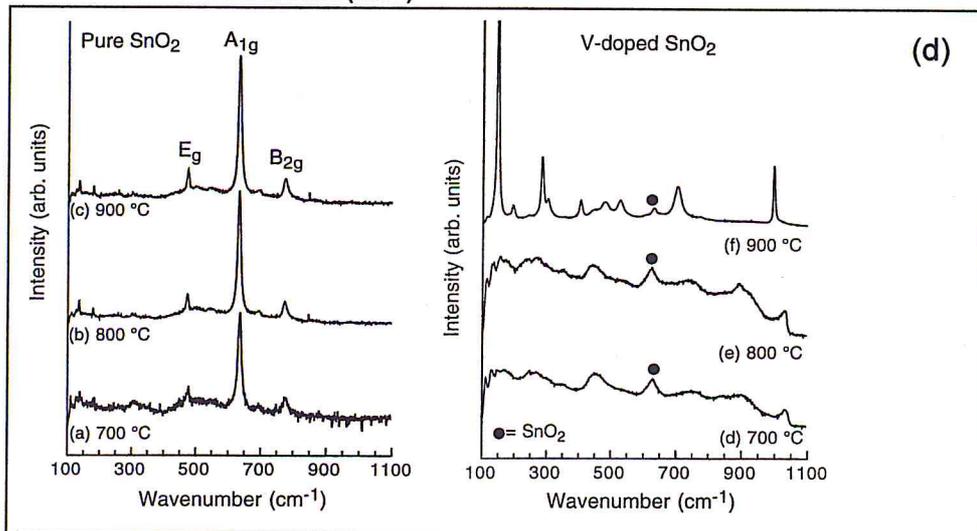


Fig.1.7: spectres Raman en fonction des conditions expérimentales (a) de SnO₂ nanotiges [51], (b) SnO₂ nanoparticules [34], (c) SnO₂ films minces [52] et (d) SnO₂ poudre [53]

Dans le cas d'une diminution de l'intensité des pics, celle-ci est synonyme de l'apparition de désordre structurels et de sites d'oxygène vacants dans SnO₂ rutile.

Le déplacement des pics Raman s'explique par les distorsions et la rupture de la symétrie d'inversion induite par l'injection de dopant. Quant à l'élargissement des pics en présence d'éléments dopants, il est dû à la diminution de la taille des cristallites ou à la présence de défauts de surface tels que les sites d'oxygènes vacants. On notera aussi qu'une augmentation de la netteté et la finesse des pics résultante de la présence de dopants ou suite au traitement thermique est une indication de la croissance de la taille des cristallites, donc d'amélioration de cristallinité. Comme dans le cas de SnO₂ nanostructures, le modèle de corrélation spatiale (SC) est cité dans la plupart des travaux pour interpréter la relation entre la taille des cristallites et la largeur des pics en présence de dopants.

Conclusion : Il ressort de la synthèse des travaux sur SnO₂, un nombre étonnement important de méthode de préparation et de morphologie de SnO₂ nanostructure. De même, l'utilisation systématique de la méthode de caractérisation par spectroscopie Raman au même titre que la méthode DRX. L'effet de la morphologie est expliqué sur la base du modèle de confinement des phonons (SC)

Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie

1. Introduction

Le présent chapitre est dédié à la description de la technique de dépôt et les méthodes de caractérisation de couches minces que nous avons utilisées dans notre travail. La première partie du chapitre décrit le lien entre la thermodynamique, les mécanismes de la croissance cristalline et la morphologie des couches minces obtenues par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par la suite, nous décrivons brièvement les techniques de caractérisation structurales et de morphologie à savoir la diffraction des rayons x (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM). Bien que ces deux techniques sont essentielles dans le sujet qui m'a été proposé, le thème central de mon travail consiste à analyser des dépôts de SnO_2 par spectroscopie optique Raman. De fait, l'essentiel de ce chapitre est réservé à la technique de spectroscopie Raman. Le principe de cette technique, la mesure et l'interprétation des spectres Raman sont suffisamment développées à partir d'approches classiques et quantiques de la diffusion Raman.

2. Méthode de croissance cristalline par déposition chimique en phase vapeur

Il existe plusieurs méthodes pour produire SnO_2 en couche mince [6-7]. Beaucoup de ces techniques souffrent d'un ou plusieurs inconvénients tels que le faible taux de dépôt, le coût, le traitement thermique, précurseurs et appareils complexes. La CVD est une technique favorable car elle peut donner un taux de croissance élevé et produire des films minces, d'épaisseur homogène, stœchiométrique sur des substrats complexes, donc appropriés pour l'exploitation commerciale. Plusieurs études ont utilisé la technique CVD pour produire des films minces de SnO_2 en utilisant différents types de précurseurs [7]. Dans notre travail, nous avons utilisé la CVD et le chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comme précurseur pour déposer SnO_2 en couche mince sur des substrats en verre. Le procédé de dépôt est décrit au chapitre 3.

2.1 Phénomènes de dépôt dans la CVD

Tous les procédés de croissance de couches minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé par lequel un film solide est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse. Dans la pratique, le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à introduire dans une enceinte de dépôt un mélange de composés gazeux, précurseurs du matériau à déposer, qui vont réagir sur un substrat. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat et la production de résidus gazeux, qui sont évacués hors de l'enceinte.

L'ensemble des étapes élémentaires qui peuvent intervenir lors d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur peut être décrit par les séquences illustrées en figure 2.1:

- Transport de la matière dans la phase gazeuse depuis l'entrée du réacteur jusqu'à proximité du substrat.
- Réactions chimiques en phase gazeuse conduisant à la formation de précurseurs et de résidus.
- Transport de ces précurseurs jusqu'à la surface du substrat.
- Adsorption des précurseurs sur la surface du substrat.
- Diffusion des précurseurs à la surface jusqu'au site de croissance.
- Incorporation du ou des constituants dans le film en croissance.
- Désorption des produits de la réaction.
- Transport des produits de la réaction depuis le substrat jusqu'à l'extraction du réacteur.

Dans la technique de déposition en phase vapeur, la matière réactive arrive au niveau de la surface de substrat sous forme d'un flux composé d'atomes, de molécules ou de dimères avec des taux différents.

La contribution de chacun des phénomènes dans le mécanisme de la croissance cristalline est différente selon le degré de liaison de l'ad réactif avec la surface du substrat.

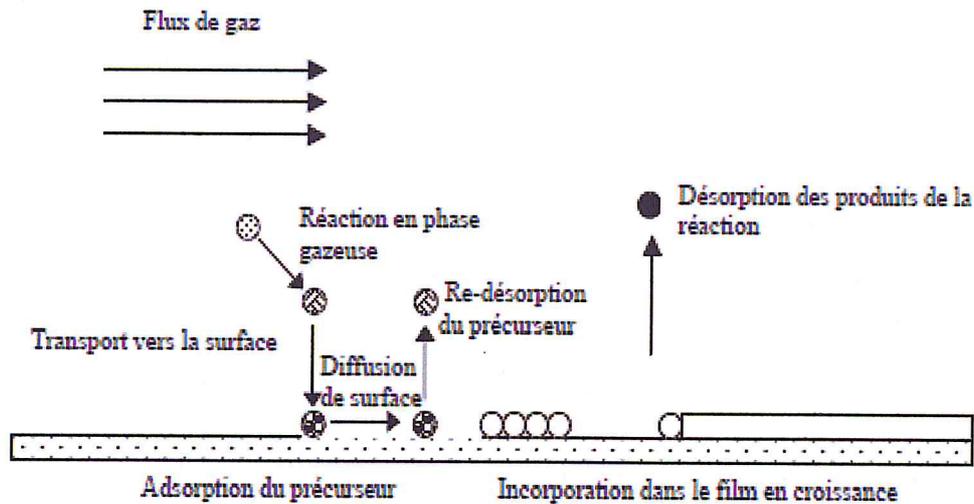


Fig.2.1 : phénomènes de la croissance cristalline à la surface d'un substrat et étapes élémentaires d'un dépôt par la CVD

2.2 Chronologie de la formation de couches minces par la CVD

Dans les différents cas d'occupation diphasique de l'espace poreux évoqués ci-dessus, les deux fluides sont extrêmement divisés. Leur localisation dans l'espace poreux est déterminée par les phénomènes inter-faciaux qui se manifestent de façon sensible à une échelle microscopique, appelés pour cette raison capillarité. La première règle de la capillarité concerne le mouillage des parois solides par chacun des fluides (fig.2.2). L'un des deux est appelé mouillant, l'autre non mouillant. Les interfaces entre les deux fluides font avec les surfaces solides un angle déterminé appelé angle de mouillage. Cet angle, aigu du côté du fluide mouillant, traduit l'affinité de chacun des deux fluides pour le solide et dépend de la nature chimique de chacune des phases en présence. Dans le cas du mouillage parfait, l'angle de mouillage est nul, et le raccordement des interfaces est tangent. Lorsque l'un des deux fluides est un gaz (ou le vide), le liquide est dans la plupart des cas le fluide mouillant. Dans le cas contraire qui est moins fréquent, on dit que la surface solide est hydrophobe, ou que le liquide est non mouillant.

L'interface entre les deux fluides est quant à elle soumise au phénomène de tension inter-faciale. Cette interface se comporte comme une membrane sous tension. La tension inter-faciale σ (N m^{-1}) dépend surtout de la nature des deux fluides. Dans le cas du couple liquide-gaz et à plus forte raison du couple liquide-vide, la tension inter-faciale est pratiquement une propriété fondamentale du liquide. La tension inter-faciale est une

constante, contrairement à la tension élastique d'une couche qui dépend de sa déformation. En conséquence, dans l'espace poreux, d'importantes courbures sont imposées à l'interface du fait du confinement des deux fluides entre les parois solides, joint à la condition d'angle de mouillage.

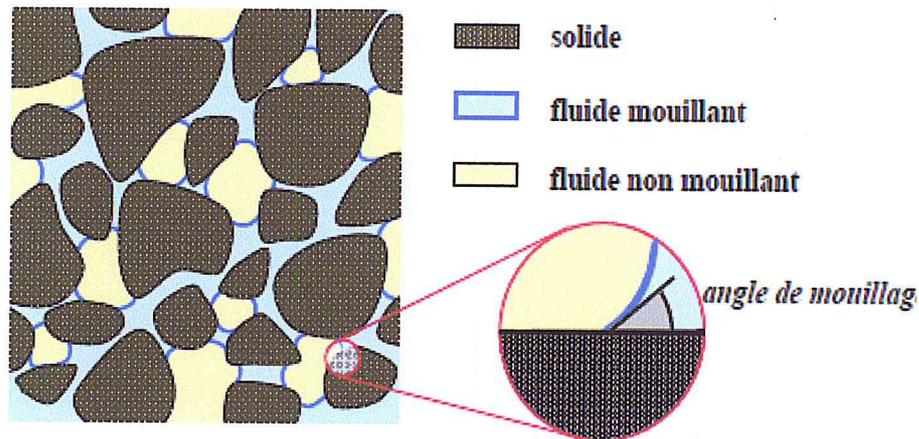


Fig. 2.2: capillarité et occupation diphasique de l'espace poreux

2.3 Modes de croissance normale tridimensionnelle (3d) et bidimensionnelle (2d)

L'arrangement des atomes sur la surface du substrat durant la croissance s'effectue de plusieurs manières et différents types d'arrangement déterminent le mode de croissance. Il existe trois modes principaux de nucléation des couches minces. Ils sont représentés schématiquement en figure 2.3:

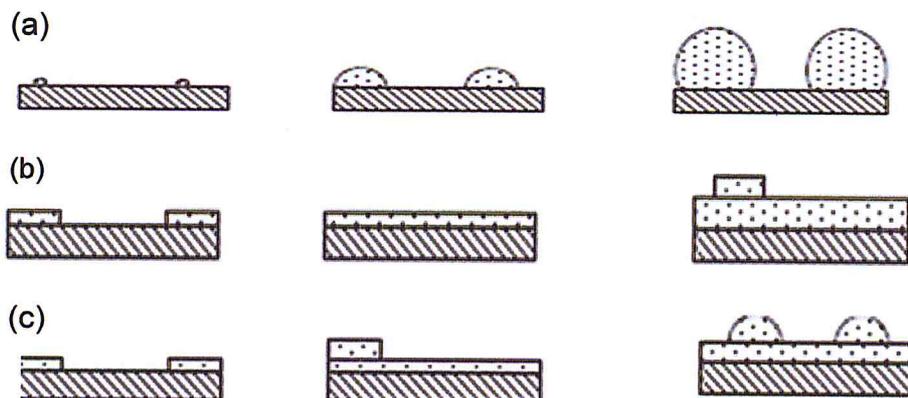


Fig.2.3 : modèles de croissance cristalline de couche mince par la technique CVD

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de

croissance sont observables : le mode de croissance bi- dimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe [54], le mode de croissance tri- dimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, appelé mode de Volmer-Weber [55], et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [56]. La figure.2.4 illustre à l'échelle atomique les modes de croissance 3d et 2d.

Le mode de croissance est généré par l'adhésion de la surface σ_A du matériau A sur la surface σ_B du matériau B. L'énergie d'adhésion est déterminée par l'expression formulée par Dupré :

$$\beta = \gamma_A + \gamma_B + \gamma_{AB} \quad (2.9)$$

Dans laquelle γ_A et γ_B désignent les énergies de surface respectives des matériaux A et B. γ_{AB} est l'énergie d'interface entre les matériaux A et B en contact

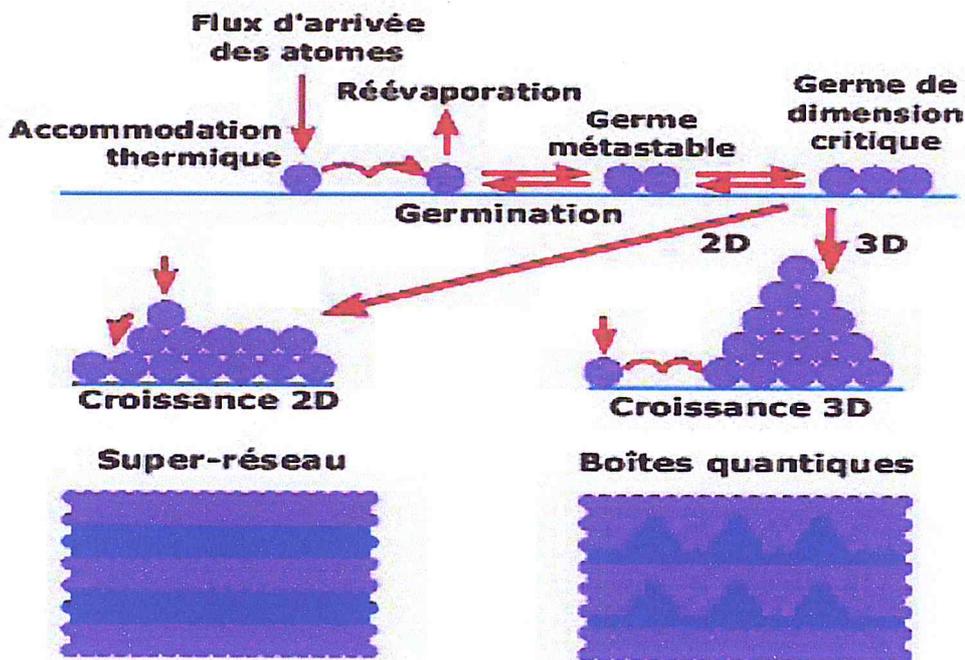


Fig.2.4: processus de formation des couches minces.

2.4 Caractéristiques principales des couches minces

Le matériau en couches minces est défini par son épaisseur et sa morphologie. A titre d'exemple, le comportement électrique des couches minces d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique est défini par son épaisseur :

- Couche épaisse (supérieure à 1 μ m) : la conduction du matériau est régie par les effets de surface (réactions des gaz avec la surface de la couches) et le substrat (propriétés de conduction dans un semi-conducteur massif).
- Couches minces (entre 1 et 1000nm) : la conduction du matériau est affectée principalement par les effets de surface.
- Couches compacte : c'est une couches où le contact avec le gaz ne se fait qu'en surface. Le gaz ne peut pas pénétrer dans le volume du matériau.
- Couches poreuse : le gaz peut se diffuser dans les pores du matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est augmentée.

2.5 Paramètres optiques des couches minces

Les propriétés optiques et spectroscopiques des matériaux en couches minces sont décrites par l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde autrement dit l'indice complexe de réfraction :

$$N = n -jk$$

La technique de mesure la mieux adaptée à la mesure simultané de l'épaisseur, de l'indice et du coefficient d'extinction est l'ellipsométrie [57]. et la technique de spectroscopie m-lines [58]. Les résultats de mesure par ces techniques sont corrélés avec les propriétés structurales.

3. Technique d'analyse de diffraction des rayons X

Les structures cristallines sont étudiées par la diffraction des rayons x, des neutrons et des électrons. La diffraction dépend de la structure du cristal et la longueur d'onde du rayonnement incident. Donc, à partir d'un diagramme de diffraction de nombreuses caractéristiques structurales peuvent être obtenues. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale de

nos dépôts de SnO_2 en couches minces. Pour cela, cette méthode est présentée dans le présent paragraphe à travers un résumé sur la production des rayons X, le principe, les conditions de diffraction des rayons X et la méthode d'analyse de spectre DRX.

3.1 Production et spectre des rayons X

Les rayons X ont été découverts par le physicien allemand Wilhelm Röntgen en 1895. La première expérience de diffraction par un cristal a été réalisée en 1912 par Friedrich and Knipping après une suggestion de Max von Laue [54]. Les rayons X sont produits par des tubes à rayons X (fig.2.5 a).

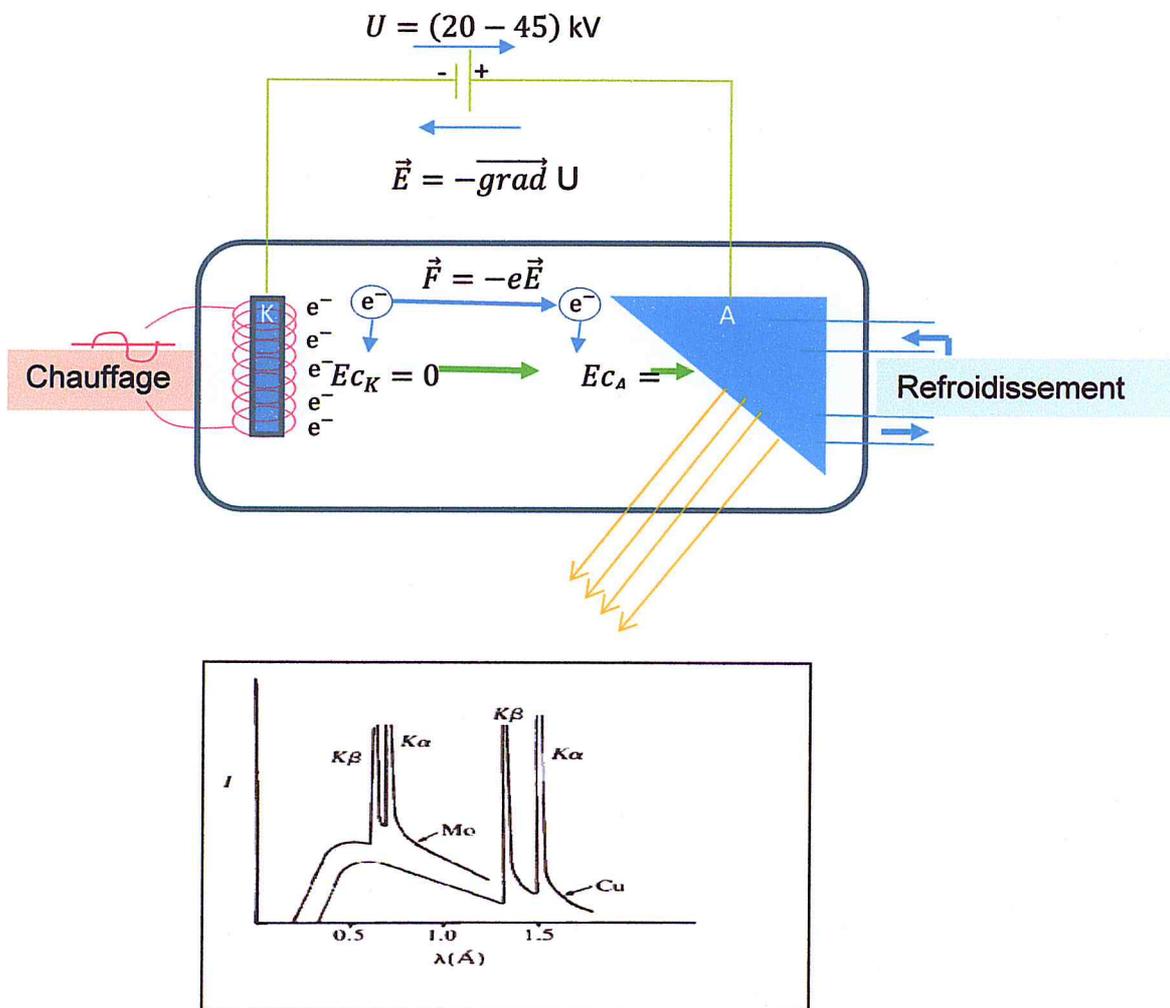


Fig.2.5: tube à rayons X (a) et (b) spectres de l'intensité $I(\lambda)$ des rayons X émis par le tube à rayons X

Un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé électriquement émet des électrons qui sont accélérés sous une forte différence de potentiel (20 – 50 kV) et qui frappent un cible métallique. L'anode en Cu ou Mo émet un spectre continu de radiations X, le rayonnement de freinage, auquel se superposent des pics intenses et fins de rayons X caractéristiques de l'élément qui constitue l'anode (pics $K\alpha$, $K\beta$) (fig.2.5 b). Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises approximativement entre 0,1 Å et 100 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}$ m). Ils font partie du spectre électromagnétique qui comprend également les ondes lumineuses. Cependant leur énergie est plus élevée que celle de la lumière visible. Grâce à cette énergie élevée, les rayons X peuvent pénétrer dans la matière plus facilement que la lumière visible. Etant donné que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la dimension des atomes, ils sont très utilisés pour explorer la structure des cristaux.

3.2 Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'avoir des informations à la fois structurales (structure et paramètres de maille) et microstructurales (e.g. taille, forme des grains ainsi que leur distribution associée) [56]. Un faisceau de rayons X, parallèle, monochromatique et de vecteur d'onde \vec{K} est envoyé sur un matériau cristallin selon la géométrie illustrée par la figure 2.6. Le faisceau rayon X incident tombe sur la surface de la famille de plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ du réseau cristallin avec un angle d'incidence θ .

Les entités (atomes, molécules, ions, particules) formant la base cristalline et "accrochés" aux nœuds des plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ se présentent comme un obstacle pour les rayons X incidents qui va les dévier de leur trajectoire initiale selon le principe Huygens. C'est le phénomène de la diffraction lumineuse que provoque le dispositif optique qui est la lame à faces parallèles qu'on rencontre en optique ondulatoire. Les plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ du réseau cristallin avec leurs entités se présentent ainsi comme un dispositif optique jouant le rôle de la lame à faces parallèles. On optique ondulatoire la lame à faces parallèles joue aussi le rôle d'interféromètre. Elle permet d'avoir des sources lumineuses cohérentes à partir d'une source lumineuse unique, condition nécessaire pour qu'un phénomène d'interférence puisse se produire sur un

écran placé sur la trajectoire des rayons lumineux réfléchis (ou transmis) par les deux faces de la lames. Ainsi les plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ jouent un second rôle en plus de celui de la

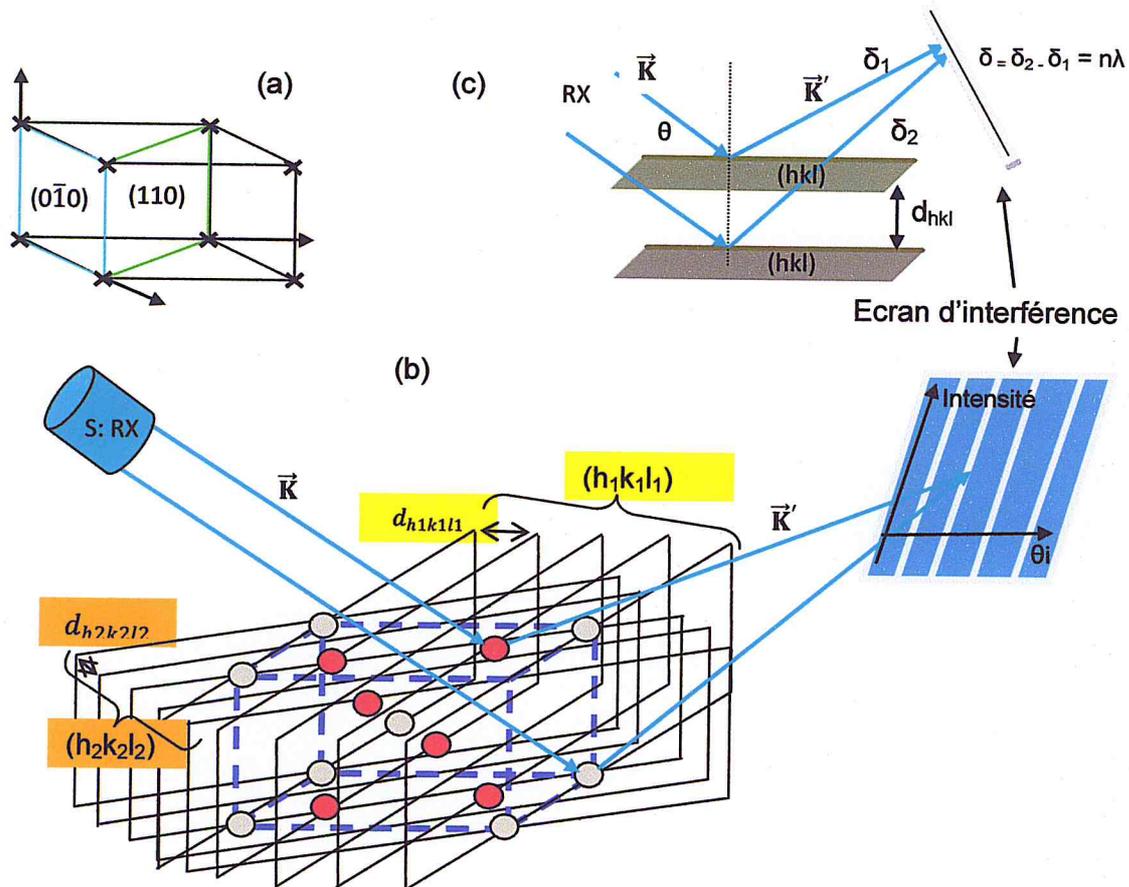


Fig.2.6 : principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin (a) de SnO_2 rutile (b) et (c) par la lame à faces parallèles.

diffraction qui est la production de phénomènes d'interférences si certaines conditions de l'optique ondulatoire sont remplies. Cela dit, l'étude de la diffraction des rayons x par les cristaux consiste à adaptés les lois des phénomènes de diffraction et d'interférences qui sont produits par la lame à faces parallèles. La distribution de l'intensité due aux phénomènes et d'interférences enregistrée sur un écran placée à une position appropriée sur la trajectoire des rayons X diffractés par la lame à faces parallèles, donc par les plans $(h_i k_i l_i)$, est par définition le spectre de la diffraction des rayons X (DRX).

3.3 Conditions de diffraction

Pour obtenir un spectre DRX, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites. Il y a le lot des conditions qui sont associées aux phénomènes résultant de l'interaction rayonnement matière et de l'optique ondulatoire : La source de rayons x cohérente, la diffusion élastique des rayons x par le matériau à analyser ($\vec{K}' = \vec{K}$) et la production de phénomène d'interférence ($\delta = n \lambda$) . Puis il y a le lot les conditions qui font intervenir les propriétés cristallines du matériau et sur lesquelles reposent toutes les méthodes d'analyse des spectres DRX. Cette dernière catégorie de conditions est décrite avec détail dans ce qui suit.

3.3.1 Condition de Bragg

WL Bragg a présenté une explication très simple des faisceaux diffractés à partir d'un cristal. Le faisceau incident de rayons X se dispersa à tous les centres de diffusion qui se trouvent sur le réseau cristallin plan de spécimen à analyser. L'angle entre le faisceau incident de rayons X et les plans réticulaires (hkl) du spécimen est appelé θ .et 2θ est l'angle entre le rayon incident et le rayon x diffusé du faisceau de rayons x. L'angle 2θ de l'intensité diffusée maximale est appelé angle de Bragg. La figure 2.7 illustre la géométrie de Bragg. Cela suppose que les faisceaux dispersés par les différents centres de diffusion doivent être dispersés de manière cohérente pour donner une intensité diffusée maximale. Cela se produit seulement lorsque la différence de marche entre deux rayons X, comptée à partir de la source jusqu'à l'écran ou se produit le phénomène d'interférence, vérifie l'équation de Bragg [60]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 2.1$$

Dans laquelle λ est la longueur d'onde des rayons X incidents et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire et n est un entier désignant l'ordre des plans réticulaires.

Le premier membre de l'équation de Bragg désigne la différence de marche δ entre la source S des rayons X et l'écran E des rayons X 1 et 2 (fig.2.7):

$$\delta = \overline{S_2E} - \overline{S_1E} = HJ + JL = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 2.2$$

Quant au second membre, il illustre la condition sur la différence de marche entre deux rayons lumineux réfléchis par les faces parallèles de lame mince puisse produire un phénomène d'interférence constructive, celle-ci doit être égale à un multiple entier de la longueur d'onde ($\delta = n\lambda$).

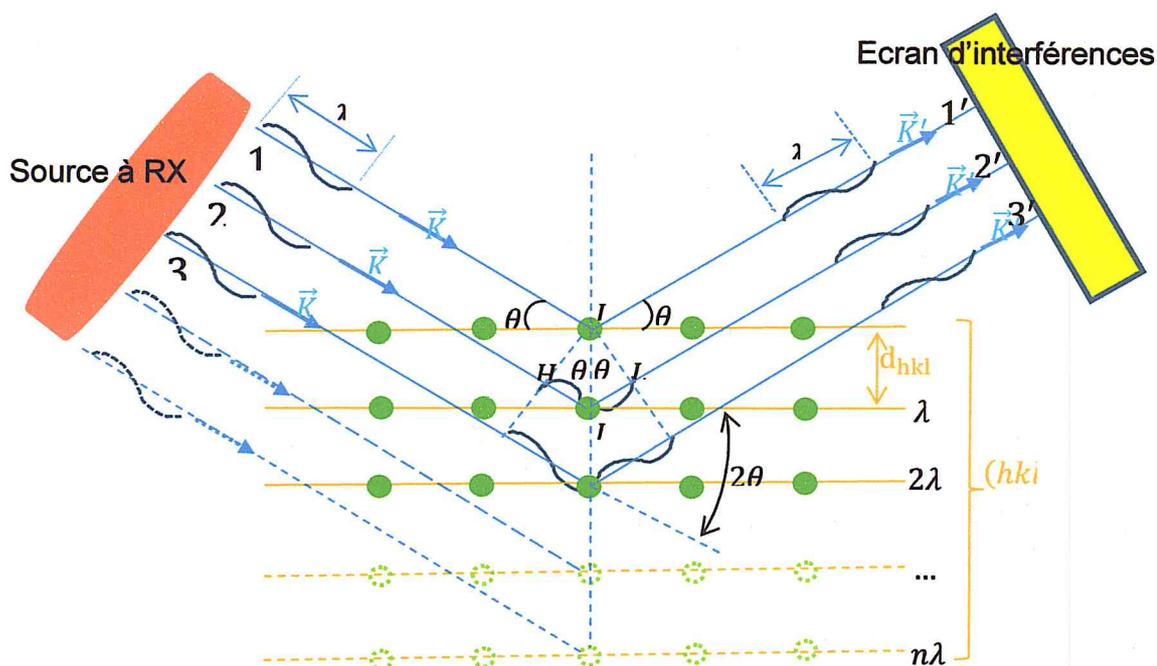


Fig.2.7 : diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires illustrées par la géométrie de Bragg.

Il est évident à partir de la relation de Bragg, si la longueur d'onde est connue, la distance entre des plans réticulaires de l'échantillon peut être déterminée par une mesure directe de l'angle θ .

3.3.2 Condition de Von Laue

3.3.2.1 Champ électrique diffusé et facteur de forme atomique

L'amplitude totale du champ électrique diffusé par les atomes du solide cristallin est donnée par la somme [55] :

$$\vec{A}_t = \frac{A\vec{E}_0}{m_e d} \sum_{mnp} e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{R}_{mnp}} \sum_{i=0}^s f_i e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{R}_i} \quad 2.3$$

Ou : - A = constante

- \vec{E}_0 = amplitude du champ électrique incident

- \vec{E}_0 = masse de l'électron

- d = distance entre le matériau solide cristallin et l'écran d'observation du champ électrique diffusé

$$- \vec{\Delta K} = \vec{K}' - \vec{K} \quad 2.4$$

$$- \vec{R}_{mnp} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3 \quad 2.5$$

m, n et p sont des entiers. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau cristallin

- \vec{R}_i = vecteur position de l'atome i de la cellule élémentaire primitive contenant s atomes

- f_i est le facteur de forme propre à un atome i. Il est défini par l'intégrale :

$$f_i = \iiint_V n_i(\vec{r}_i) \cdot e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{r}_i} dV, \quad 2.6$$

Dans laquelle $n_i(\vec{r}_i)$ est la concentration des électrons à la position r_i du centre de l'atome.

f_i représente la contribution des électrons d'un atome dans l'amplitude du champ électrique diffusé. Dans la pratique, on l'écrit sous la forme :

$$f_i(\lambda, \theta) = \frac{3Z}{4\pi^{3/2}R^3} \left\{ \sin\left(4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}\right) R - 4\pi R \frac{\sin\theta}{\lambda} \cos\left(4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}\right) R \right\} \quad 2.7$$

Dans laquelle Z et R désignent le numéro et le rayon atomiques. θ et λ sont l'angle d'incidence et la longueur d'onde des rayons x incidents

3.3.2.2 Facteur de structure et Intensité des RX diffusés par le solide cristallin

Le facteur de structure est défini par la somme :

$$F = \sum_{i=0}^s f_i e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{R}_i} \quad 2.8$$

L'amplitude \vec{A}_t en fonction de F s'écrit alors :

$$\vec{A}_t = \frac{A\vec{E}_0}{m_e d} F \sum_{mnp} e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{R}_{mnp}} \quad 2.9$$

La somme est effectuée sur tous les atomes au nombre s de la base cristalline, à savoir les atomes qui "attachés" à un nœud du réseau cristallin, donc ceux de la cellule

élémentaire primitive. Le vecteur position \vec{R}_i de l'atome i de la base cristalline est défini dans un repère arbitraire $oxyz$ dont l'origine est confondue avec un nœud de la cellule élémentaire du réseau cristallin.

L'intensité des rayons X diffusés par le solide cristallin est définie par :

$$I = \vec{A}_t \cdot \vec{A}_t^* \quad 2.10$$

En remplaçant \vec{A}_t et \vec{R}_{mnp} par leurs expressions respectives (2.9) et (2.5), on montre que l'intensité I dépend du nombre d'atomes contenus dans la cellule élémentaire primitive et s'écrit sous la forme [56]:

$$I = \frac{A^2 E_0^2}{m_e^2 d^2} FF^* \left(\frac{\sin^2 \frac{M}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1)} \right) \left(\frac{\sin^2 \frac{N}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2)} \right) \left(\frac{\sin^2 \frac{P}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3)} \right) \quad 2.11$$

Dans laquelle le produit des trois fonctions entre parenthèse est appelé fonction d'interférence de Laue. La fonction d'interférence de Laue ne dépend que de la translation du réseau cristallin. Elle est indépendante de la nature et de l'arrangement des atomes dans la cellule élémentaire.

La condition de Laue est une condition sur la distribution de l'intensité des RX diffusés (ou diffractés) par les entités (atomes, molécules ou particules) formant la base cristalline. Elle traduit la situation pour laquelle l'intensité I est maximale. En effet, le tracé en fonction des variables $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1$, $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2$ et $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3$ des trois termes entre parenthèses de (2.11) montre que l'intensité maximale, donc apparition de franges d'interférences constructives, correspond à :

$$I = I_{max} = \gamma FF^* \quad 2.12$$

Ceci se réalise seulement lorsque les équations suivantes sont satisfaites :

$$\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1 = q2\pi ; \quad \overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2 = t2\pi \quad \text{et} \quad \overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3 = l2\pi , \quad 2.13$$

$$\overline{\Delta K} = \vec{G}^* \quad 2.14$$

Dans lesquelles q , t et l sont des nombres entiers.

Les équations 2.13 constituent la condition de Laue. On montre que les trois équations de Laue sont équivalentes à l'équation :

\vec{G}^* est un vecteur du réseau réciproque. Il s'écrit sous la forme de combinaison linéaire :

$$\vec{G}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad 2.15$$

\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* et \vec{a}_3^* sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque.

réticulaires diffractent les rayons x incidents et produisent un phénomène d'interférence constructive d'autres non. Ce sont les conditions (ou règles) d'extinction de l'intensité sur les indices h, k et l . Elles sont établies on résolvant l'équation:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{i=0}^s f_i e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \\ &= \sum_{i=0}^s f_i (\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + j \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)) \\ &= F_{\text{réel}}(hkl) + jF_{\text{imag.}}(hkl) = 0 \end{aligned}$$



Le facteur de structure des structures rutiles entre autre SnO_2 qui nous intéresse dans le présent travail est déterminé dans une cellule élémentaire contenant six atomes : deux atomes Sn de coordonnées $\{(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)\}$ et quatre atomes O de coordonnées $\{(u, u, 0); (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}); (\bar{u}, \bar{u}, 0); (\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$ avec $u=0.31$.

En introduisant dans 2.18 les coordonnées des atomes Sn et O, le facteur de structure se transforme comme suit :

$$F(hkl) = f_{\text{Sn}}(1 + e^{i\pi(h+k+l)}) + 2f_o[\cos(2\pi(h+k)u) + e^{i\pi(h+k+l)}\cos(2\pi(h-k)u)] \quad 2.20$$

f_{Sn} et f_o sont les facteurs de forme atomique des atomes Sn et O.

Les conditions d'extinction des structures rutiles, obtenues en résolvant l'équation 2.19 avec la forme 2.20 de (hkl) , sont reportées dans le tableau 2.1

Tableau 2.1 : conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO_2 rutile

Réflexions	Conditions d'extinction	Facteur de structure
$h0l$	$h + l = 2n + 1$	$F(h0l) = (1 + e^{-i\pi(h+l)})(f_{\text{Sn}} + 2f_o \cos(2\pi hu))$
$0kl$	$k + l = 2n + 1$	$F(0kl) = (1 + e^{-i\pi(k+l)})(f_{\text{Sn}} + 2f_o \cos(2\pi ku))$
$00l$	$l = 2n + 1$	$F(00l) = (1 + e^{-i\pi l})(f_{\text{Sn}} + 2f_o)$
$0k0$	$k = 2n + 1$	$F(0k0) = (1 + e^{-i\pi k})(f_{\text{Sn}} + 2f_o \cos(2\pi ku))$
$h00$	$h = 2n + 1$	$F(h00) = (1 + e^{-i\pi h})(f_{\text{Sn}} + 2f_o \cos(2\pi hu))$

3.3.3.4 Extinctions systématiques

En plus des conditions extinctions sur les indices h, k et l , des extinctions systématiques existent et qui sont dues aux éléments de symétrie de position. Ce sont les plans de glissement perpendiculaires aux vecteurs de translation fondamentaux \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 et les

axes hélicoïdaux n_m . Leur présence entraîne des extinctions systématiques sur des plans réticulaires (hkl),

3.4 Méthodes de diffraction des poudres

La diffraction peut être réalisée expérimentalement à l'aide de diffractomètres lorsque la relation de Bragg (2.1) est satisfaite. Il y a trois méthodes de diffraction différentes pour faire varier les deux paramètres de la relation de Bragg à savoir la longueur d'onde λ et l'angle θ (tableau 2.2). Ces méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques. Parmi les trois méthodes de diffraction, c'est la méthode des poudres qui nous intéresse dans le présent travail. Poudre peut signifier soit une poudre physique réelle ou tout spécimen dans forme polycristalline. Cette méthode donc éminemment adaptée aux couches minces poly cristallines déposées sur des substrats sans aucune préparation spéciale de l'échantillon.

Tableau 2.2 : méthodes de diffraction des rayons X

Méthodes de diffraction	Longueur d'onde	L'angle theta	Forme de l'échantillon
Laue	Variable	Fixe	monocristal
crystal tournant	Fixe	Variable	monocristal
des poudres	Fixe	Variable	Poudre, polycristallin

3.4.1 Géométrie des diffractomètres à poudre

La géométrie de mesure de base la plus fréquemment utilisée de la méthode des poudres est la géométrie de Bragg- Brentano θ - 2θ illustrée par la figure 2.8a. Le diagramme de diffraction dans la géométrie de Bragg- Brentano θ - 2θ est collecté en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau RX entrant et l'angle de diffusion 2θ tout en mesurant l'intensité diffusée I (2θ). Ainsi on fait varier à la fois deux angles. Cependant, il existe d'autres variantes de rotation. Pour un ensemble de diffractomètre utilisant la géométrie Bragg- Brentano, la source des rayons X reste fixe, l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ . Les rotations sont exécutées par un goniomètre qui est la partie centrale du diffractomètre.

Le goniomètre comprend au moins deux cercles égaux mais chacun avec un axe de rotation (fig. 2.8a). L'échantillon est monté sur un des axes de rotation tandis que le

mouvement de la source à RX ou le détecteur se déplace sur la périphérie du cercle de rotation de même axe de rotation que celui de l'échantillon.

Le monochromateur est un monocristal orienté de telle manière qu'il diffracte les photons de la longueur d'onde choisie vers l'échantillon ou le détecteur. On le place entre le tube à rayons X et l'échantillon ou entre l'échantillon et le détecteur. Il permet d'éliminer les radiations émises par le tube autre que la radiation de travail ($K\alpha$ en général).

Le goniomètre mesure avec précision l'angle de diffraction θ et envoie l'information à l'ordinateur pendant que le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés de l'échantillon et envoie à son tour ces informations à l'ordinateur.

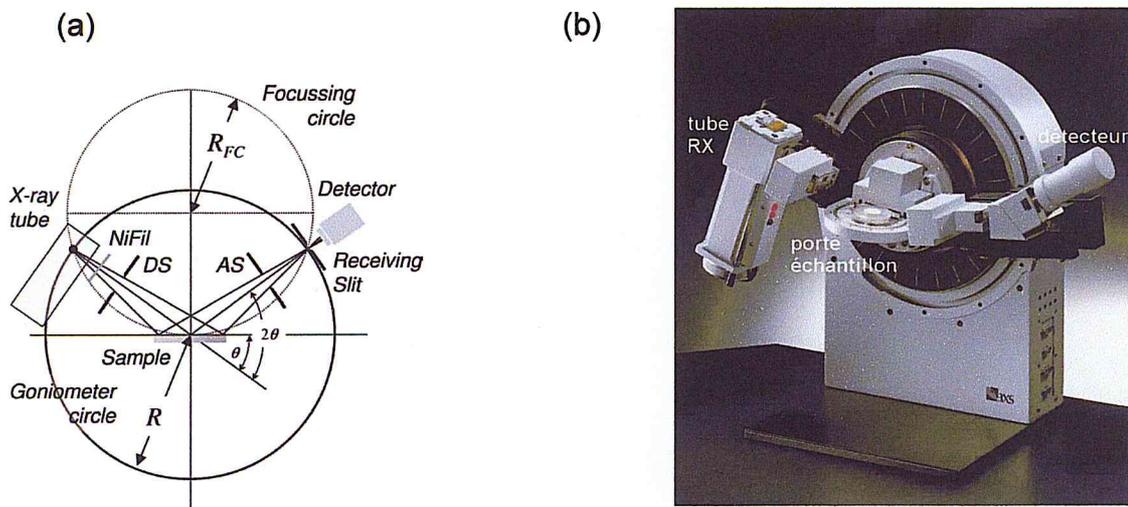


Fig.2.8: géométrie de Bragg- Brentano θ - 2θ (a) et (b) Diffractomètre Bragg- Brentano

L'enregistrement réalisé sur ordinateur représente la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction $I(2\theta_i)$. Cet enregistrement est appelé diffractogramme.

3.4.2 Applications de la diffraction sur poudre

La méthode des poudres est universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solide cristallins. La méthode permet clairement de distinguer les matériaux amorphes des matériaux cristallins. Selon la nature de l'information que l'on désire obtenir, différentes analyses du spectre DRX sont possibles. A titre d'exemple, le nombre et la position des pics de diffraction dans le spectre DRX

fournissent des informations sur le type de réseau cristallin tandis que l'intensité des pics est le reflet du nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive, donc de la base cristalline. Les applications de la diffraction des poudres sont multiples :

- La détermination précise des paramètres du réseau cristallin
- L'identification et la quantification des phases connues dans un matériau composé.
- L'affinement des structures cristallographiques
- La détermination des structures des nouveaux composés
- L'estimation de la taille des grains de la poudre et des matériaux polycristallins.
- L'estimation des déformations élastiques internes

3.5 Méthodes d'analyse

L'analyse des diffractogrammes ou spectres DRX peut être effectuée directement en utilisant les conditions de diffraction décrites précédemment ou à l'aide de logiciel d'analyse DRX. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Le traitement des spectres à l'aide de logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), consiste à faire correspondre les distances inter réticulaires d_{hkl} ou plans réticulaires (hkl) aux angles $2\theta_i$ enregistrés. Des spectres DRX standards pour des milliers de matériaux cristallins sont régulièrement donnés par un comité international de standardisation pour la diffraction des poudres, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). L'utilisation de logiciel de traitement des spectres DRX est présentée au chapitre 3 dans le cadre de l'analyse de nos dépôts de SnO_2 par le logiciel X Powder. Dans cette partie, nous présentons seulement la méthode de traitement direct des spectres DRX afin de déterminer les paramètres du réseau cristallin, l'identification du composé et l'indexation des pics caractéristiques. La méthode directe est basée sur la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues en l'occurrence les paramètres du réseau cristallin et les indices des plans réticulaires. Les deux équations sont la condition de diffraction de Bragg (2.1) et les conditions d'extinction (3.3.3). La longueur d'onde et la distance inter réticulaire fonction des indices h, k et l dans la condition de Bragg des sept systèmes cristallins sont supposées connues. Comme exemple d'application de la méthode directe, nous avons

choisi le composé SnO₂ rutile de réseau cristallin tétragonal dont la distance réticulaire est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a_z^2}\right)^{1/2}} \quad 2.21$$

Cette méthode consiste identifier les distances inter réticulaires d_{hkl} expérimentales à celles calculées théoriquement. En ce qui concerne les distances d_{hkl} expérimentales attribuées aux différents pics de diffraction, elles sont calculées en convertissant les angles $2\theta_i$ pour chaque pic de diffraction du spectre DRX en distances d_{hkl} , en utilisant la formule de Bragg :

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{d_{hkl,exp}^2} \quad 2.22$$

Pour ce qui des valeurs de d_{hkl} théoriques, elles sont déduites après calcul des paramètres du réseau cristallin en utilisant la relation de Bragg et les relations théorique établies de $d(h, k, l, a_1, a_2, a_3)$ des sept systèmes cristallins. Les angles θ_i i.e $\sin^2 \theta_i$ des pics caractéristiques convertis en distance inter réticulaire théorique des sept systèmes cristallins sont reportés dans le tableau 2.2. Lorsque le réseau cristallin n'est pas connu, le choix de la relation théorique de la distance réticulaire d_{hkl} appropriée est délicat. On procède par élimination en commençant d'abord par les réseaux cristallins cubiques P, I et F, suivi par le réseau cristallin hexagonal puis le réseau cristallin tétragonal, etc..., d'où l'intérêt d'utiliser les logiciels d'analyse. Nous contourrons dans notre cas cette étape d'identification du réseau cristallin en supposant qu'il s'agit de réseau cristallin tétragonal. Il existe différentes façon d'indexer les différents pics de diffraction. L'opération d'indexation consiste à attribuer à chaque pic la distance d_{hkl} et plan réticulaire (hkl) . Parmi elle, celle qui consiste d'abord à déterminer les paramètres du réseau cristallin, puis les distances d_{hkl} et enfin l'indexation des pics caractéristiques. Les paramètres du réseau cristallin tétragonal sont calculés pour chaque angle θ_i à partir de l'équation de Bragg écrite sous la forme :

$$\sin^2 \theta_i = \left(\frac{\lambda^2}{4a_1^2}\right)(h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda^2}{4a_3^2}\right)l^2 \quad 2.23$$

On posant :

$$A = \frac{\lambda^2}{4a_1^2} \text{ et } B = \frac{\lambda^2}{4a_3^2} \quad 2.24$$

L'équation 2.23 s'écrit alors sous la forme :

$$\sin^2 \theta_i = A(h^2 + k^2) + Bl^2 \quad 2.25$$

En tenant compte des conditions d'extinction de la structure SnO₂ rutile (tableau 2.1), l'équation peut être décomposée en deux équations :

$$\sin^2 \theta_i = Ah^2 + Bl^2 \quad \text{correspondante la condition d'extinction } (h0l) \quad 2.26a$$

$$\text{et } h + l = 2n + 1$$

$$\sin^2 \theta_i = Bl^2 \quad \text{correspondante la condition d'extinction } (00l) \quad \text{et } l = 2n + 1 \quad 2.26b$$

La constante B est calculée en premier en résolvant l'équation 2.26b pour chaque valeur de θ_i et des valeurs arbitraires impaires de l . La valeur de B est égale à celle de la constante B_i qui se répète le plus parmi les constantes B_N . La valeur de B étant connue, on calcule la constante A de la même façon à partir de l'équation 2.26a. Connaissant les valeurs des constantes A et B , on déduit à partir des relations 2.24 les valeurs des paramètres du réseau cristallin a_1 et a_2 .

De la connaissance des paramètres a_1 et a_2 , on calcule ainsi les distances inter réticulaires d_{hkl} en utilisant la relation 2.21 et les conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO₂ rutile (tableau 2.1). On peut alors déterminer les plans réticulaires (hkl) de chaque position θ_i des pics caractéristiques du spectre DRX par comparaison des distances inter réticulaires expérimentales avec celles calculées avec les conditions d'extinction données par la théorie.

4. Microscopie à force Atomique (AFM)

L'AFM permet aussi d'obtenir des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques [61]. L'analyse AFM peut être réalisée sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées... échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide ou encore en ultravide.

4.1 Principe de l'AFM

Le principe de l'AFM consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe (idéalement terminée par un atome), fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...).

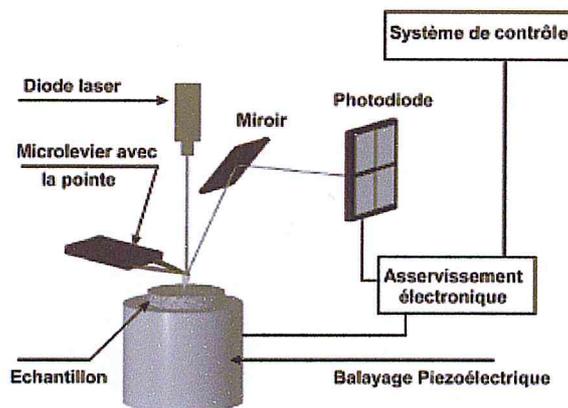


Fig.2.9: principe de la microscopie à force atomique.

La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photo détecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézoélectrique (fig.2.9). Le balayage en x , y peut aller de quelques nanomètres à une centaine de microns. La sensibilité en z est de l'ordre du nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à $6 \mu\text{m}$.

4.2 Mécanisme général de l'AFM

La déflexion du levier rend compte des variations des forces d'interaction pointe-surface et donc de la topographie de l'échantillon.

La déflexion du levier est mesurée à l'aide d'un système optique élémentaire. Un laser focalisé sur l'extrémité du levier va se réfléchir en direction d'une photodiode. La photodiode est constituée de quatre cadrans qui permettent de définir précisément la position du spot du laser sur celle-ci par mesure de différences d'intensité.

D'une manière générale, l'acquisition des données ne s'effectue pas de manière directe mais par asservissement de la position de la pointe à une valeur de déflexion de référence appelée SETPOINT. Les valeurs de la déflexion du levier mesurées à tout instant sont ainsi comparées à cette valeur de référence.

4.3 Modes de fonctionnement de l'AFM

On définit trois modes de fonctionnement de l'AFM pour l'imagerie topographique (fig.2.10a). Le mode contact, où la pointe est en permanence en contact avec la surface de l'échantillon. Le mode non-contact utilise une pointe qui oscille à proximité de la surface avec de petites amplitudes d'oscillation sans qu'il y ait contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. .

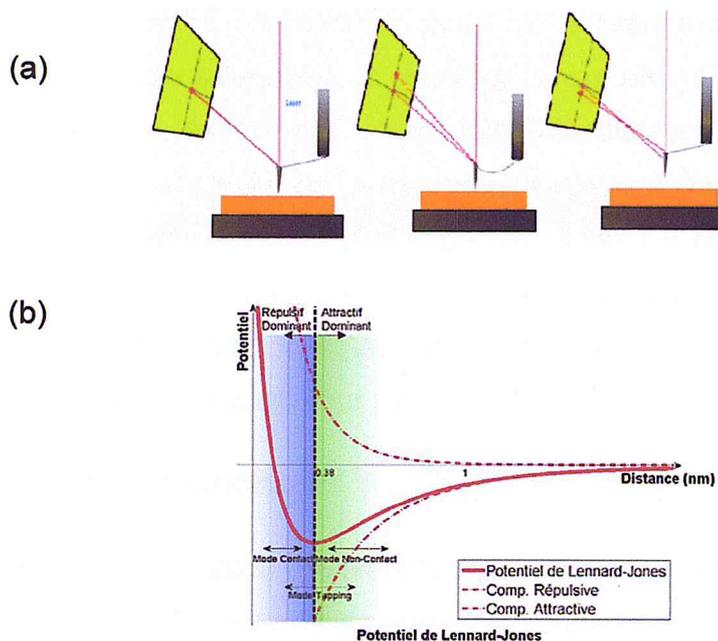


Fig.2.10 : approche de la définition (a) des différentes modes de l'AFM à partir du (b) potentiel de Lennard-Jones.

Le troisième est le mode contact intermittent (tapping) qui est un mode non contact à la différence près que les amplitudes d'oscillation sont plus importantes et que la pointe entre en "contact" avec la surface à l'extrémité de son oscillation. Ces trois modes correspondent à des domaines de fonctionnement différents et en particulier ne mettent pas en jeu les mêmes interactions (fig.2.10b)

Les résultats obtenus par cellule primitive sont ensuite élargis à toute la structure par le vecteur de translation du réseau cristallin. La figure 2.11 illustre les vecteurs positions et déplacements des atomes en vibration dans la cellule élémentaire primitive.

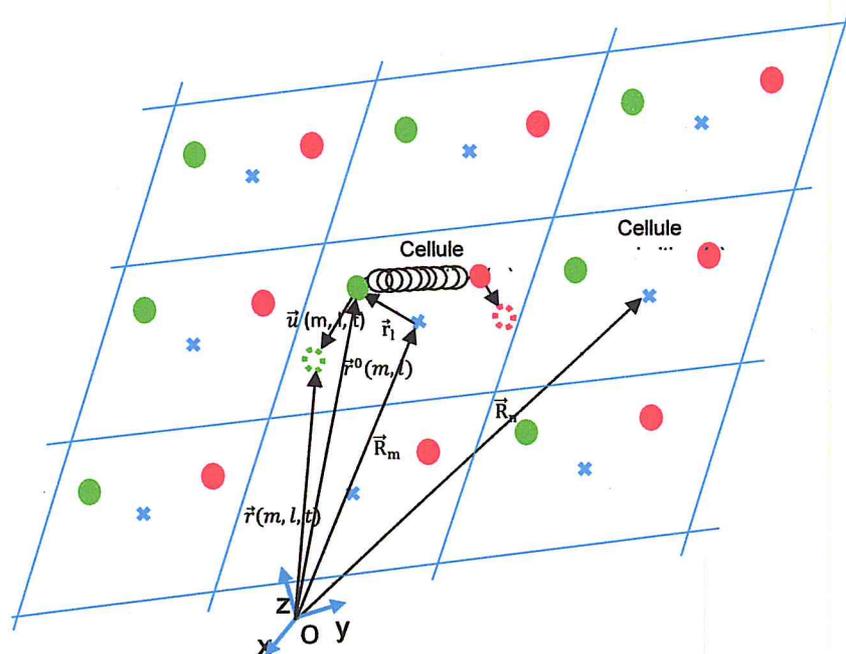


Fig.2.11 : vecteurs positions et déplacements des atomes dans la cellule élémentaire primitive

Le spectre de dispersion des phonons est déterminé pour les atomes en vibration dans la cellule primitive en utilisant le formalisme de Lagrange, plus adapté lorsque le nombre d'atomes vibrant est important. On associe à la cellule primitive le Lagrangien :

$$L = T - V \quad (2.1)$$

T et V sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle respective du système

Connaissant le Lagrangien (L), on établit les équations du mouvement vibratoire des atomes à partir des équations de Lagrange :

$$\sum_{m,l} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}(m,l)} - \frac{\partial L}{\partial u(m,l)} \right) = 0 \quad (2.2)$$

L'énergie cinétique est donnée par l'expression suivante :

$$T = \sum_{m,l} \frac{1}{2} M_l \dot{u}^2(m, l) \quad (2.3)$$

Où M_l est la masse de l'atome d'ordre l dans la cellule primitive

L'énergie potentielle V du système est définie dans l'approximation harmonique de façon analytique. Il dépend seulement des coordonnées à l'instant t des atomes en vibration ($\vec{r}(m, l) = \vec{R}_m + \vec{r}_l + \vec{u}(m, l)$) (fig.2.11). Les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre étant faibles dans l'approximation harmonique, on montre que l'énergie potentielle s'écrit au voisinage de la position d'équilibre s'écrit sous la forme [58]:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, l, \alpha \\ n, s, \beta}} \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m, n) u_{\alpha}(m, l) u_{\beta}(n, s) \quad (2.4)$$

α et β désignent les projections en coordonnées cartésiennes x , y et z des vecteurs déplacements $\vec{u}(m, l)$ et $\vec{u}(n, s)$. $\Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m, n)$ est la composante $(\alpha\beta)$ de la constante d'élasticité du ressort reliant l'atome d'ordre l de la cellule m à l'atome d'ordre s de la cellule n . Lorsque $m = n$, ($\Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m, m)$) désigne la composante $(\alpha\beta)$ de la constante d'élasticité du ressort reliant deux atomes d'une même cellule.

En remplaçant les expressions (2.3) et (2.4) dans l'expression (2.1) et en différentiant celle-ci selon (2.2), on obtient les équations de mouvement :

$$M_l \ddot{u}_{\alpha}(m, l) + \sum_{n, s, \beta} \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m - n) u_{\beta}(n, s) = 0 \quad (2.5)$$

5.1.3 Matrice dynamique et fréquences propres

La solution générale des équations de mouvement (2.5) s'écrit sous la forme d'une série de Fourier d'ondes planes [62] :

$$u_{\alpha}(m, l, t) = \frac{1}{\sqrt{NM_l}} \frac{1}{2\pi} \int d\omega \sum_{\vec{k}} u_{l, \alpha}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_m - \omega t)} \quad (2.6)$$

En substituant la forme (2.6) dans l'équation de mouvement (2.5), on obtient une équation (2.5) dont la variable est le vecteur d'onde \vec{k} :

$$\omega^2 u_{l, \alpha}(\vec{k}) - \sum_{s, \beta} D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) \cdot u_{s, \beta}(\vec{k}) = 0 \quad (2.7)$$

Dans laquelle

$$D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_s}} \sum_m \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (2.8)$$

$D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k})$ est la matrice dynamique. Elle est exprimée en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , donc dans le réseau réciproque, d'où la résolution du système d'équation (2.7) s'effectue également dans le réseau réciproque. Le système d'équation (2.7) possède une solution non triviale quand le déterminant :

$$\det(D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ls}) = 0 \quad (2.9)$$

Les valeurs (fréquences) propres $\omega_i^2(\vec{k})$ avec $i = 1, 2, \dots, 3p$, (p est le nombre d'atomes par cellule primitive), toutes réelles sont calculées à partir de l'équation (2.9). $\omega_i(\vec{k})$ est appelée relation de dispersion tandis que le tracé de la courbe $\omega_i(k_{[uvw]})$ le long des directions $[uvw]$ et aux de hautes symétrie de la première zone de Brillouin (fig.1.1a) est appelé spectre de dispersion des phonons.

5.1.4 Modes normaux de vibration

La base vectorielle dont laquelle sont exprimées les projections $u_{l,\alpha}(\vec{k}, t)$ est choisie de façon qu'elle coïncide avec la base spécifique formée des vecteurs unités de la polarisation longitudinale et transversale de la vibration $\vec{e}_i^{(\lambda)}(\vec{k})$. Les projections $u_{l,\alpha}(\vec{k}, t)$ du vecteur déplacement de la masse M_l s'écrivent dans la base vectorielle $\vec{e}_i^{(\lambda)}(\vec{k})$, ($\lambda = 1, 2, 3$) sous la forme de combinaison linéaire :

$$u_{\alpha}(m, l, t) = \frac{1}{\sqrt{NM_L}} \sum_{\vec{k}, \lambda} e_{l,\alpha}^{(\lambda)}(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (2.10)$$

ou $Q_{\lambda}(\vec{k}, t)$ est la coordonnée normale du mode de vibration

En substituant l'expression (2.10) dans les équations (2.1-7), on obtient le système d'équations de mouvement des masses M_l en coordonnées normales :

$$\ddot{Q}_{\lambda}(\vec{k}) + \omega_{\lambda}^2(\vec{k}) Q_{\lambda}(\vec{k}) = 0 \quad (2.11)$$

Dans le système de coordonnées normales les vibrations du système sont séparées. Les oscillateurs qui composent le système vibrent indépendamment les uns des autres avec la fréquence d'oscillation propre ω_{λ} . On montre aussi que l'énergie potentielle totale (2.4) s'écrit en fonction des coordonnées normales et des fréquences propres sous une forme plus pratique :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \omega^2(\vec{k}) |Q(\vec{k})|^2 \quad (2.12)$$

5.1.5 Vibrations acoustique et optique

Les fréquences de vibration sont au nombre de $3p$ pour une valeur du vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin (p est le nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive). Parmi les branches (courbes de dispersion) formées par les $3p$ fréquences, 3 branches sont toujours définies comme des branches acoustiques. Elles passent par le centre de la première zone de Brillouin ($\omega(\vec{k} = \vec{0}) = 0$). Les autres branches ($3p-3$) sont des branches optiques, leurs fréquences ne s'annulent pas en $\vec{k} = \vec{0}$. Un exemple de courbe de dispersion des phonons de SnO_2 rutile obtenue par le calcul abinitio est donnée en figure 1.4. La figure 2.12 illustre un exemple de modes de vibration des atomes de la structure cristalline unidimensionnelle de paramètre du réseau a dans différents points de la première zone de Brillouin.

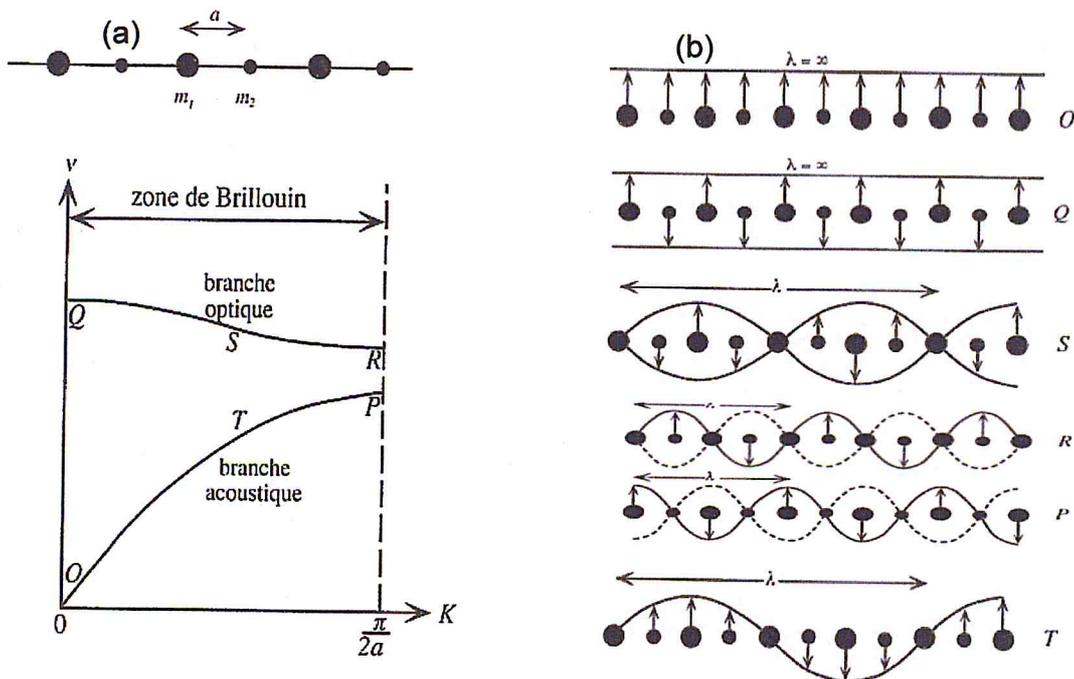


Fig.2.12 : représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons (a) et modes de vibration des atomes (b) en des points caractéristiques de la première zone de Brillouin de la structure cristalline unidimensionnelle monoatomique

5.1.6 Nomenclature des modes de vibration

Tous les atomes d'une molécule polyatomique participent aux vibrations. Ces vibrations ou modes de vibration sont classés par noms spécifiques :

- Stretching (ou élongation/contraction d'une liaison covalente entre 2 atomes)
- Bending (ou ouverture/fermeture de l'angle formé par 3 atomes liés par 2 liaisons covalentes successives)
- Torsion (ou mouvement de rotation autour d'une liaison covalente centrale entre 4 atomes consécutifs) Ceci est illustré sur la figure 2.13. Il existe de plus des couplages entre les modes de vibration : par exemple des couplages entre stretchings, des couplages stretching-bending, ...

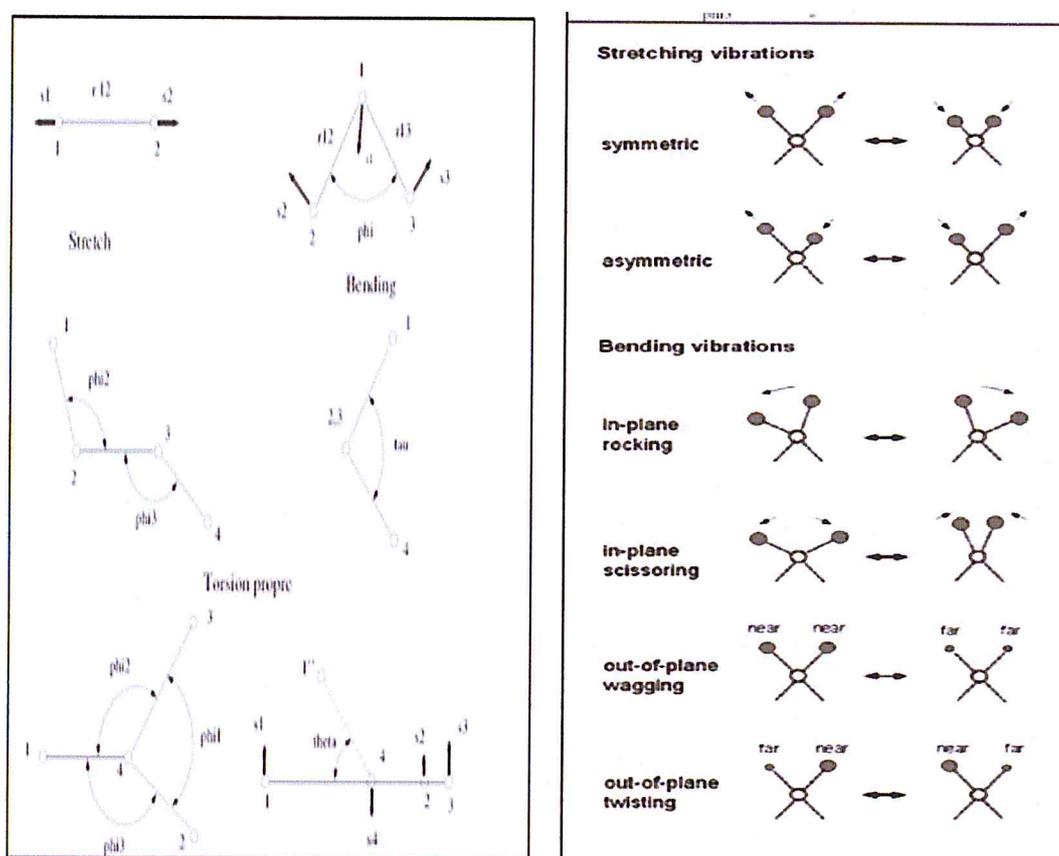


Fig.2.13 : définitions des modes de vibration stretching, bending et torsion

- Elongation symétrique : quand la liaison s'étire, le nuage électronique se déforme entraînant des liaisons polarisées avec réduction et préservation de la forme de l'ellipsoïde de polarisabilité.

- Déformation : L'ellipsoïde de polarisabilité change de forme en longueur durant la vibration.
- Elongation antisymétrique : La forme et la tailles restent constantes durant la vibration mais avec un changement de l'axe principal de l'ellipsoïde.

5.1.7 Quantification de l'énergie de vibration

L'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles d'un système physique à N corps est réalisée en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.13)$$

H et ψ sont l'Hamilton et la fonction d'onde du système à l'état fondamental

L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde du système en un produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi = \psi_N \psi_e \quad (2.14)$$

ψ_N et ψ_e désignent les fonctions d'onde respectives des noyaux et des électrons

L'énergie totale est égale à la somme de deux énergies :

$$E = E_{\text{vib}} + E_e \quad (2.15)$$

E_{vib} et E_e sont les énergies respectives des noyaux en vibration et des électrons

L'approximation de Born-Oppenheimer est valable dans la plupart des cas et permet ainsi sur la base des équations 2.13 et 2.14 de résoudre séparément l'équation 2.13 en la décomposant en deux équations [63] :

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.17)$$

C'est l'équation (2.4) qui nous intéresse dans le présent travail. La solution de celle-ci donne le spectre énergétique vibrationnel.

L'Hamilton H_N en coordonnées normales (5.2.4) est donné par l'expression suivante:

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} P_{\lambda}^*(\vec{k}) \cdot P_{\lambda}(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} \omega_{\lambda}^2(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}^*(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}(\vec{k}) \quad (2.18)$$

Dans lequel les deux termes sont dans l'ordre l'énergie cinétique (T_N) et l'énergie potentielle (V_N) définie dans le modèle classique par la relation 2.12. $P_\lambda^*(\vec{k})$ et $Q_\lambda^*(\vec{k})$ sont les conjugués hermétiques de $P_\lambda(\vec{k})$ et $Q_\lambda(\vec{k})$.

En coordonnées normales, les modes de vibration normaux étant indépendants les uns des autres faits que leurs spectres énergétiques respectifs peuvent être établis individuellement. D'autre part, la propriété de quantification de l'énergie de vibration si elle existe, elle se manifeste suivant chacune des coordonnées normales. Ainsi pour la mettre en évidence, il suffit de résoudre l'équation 2.16 pour un oscillateur avec l'expression 2.18 de H_N en considérant une seule coordonnée normale par exemple $Q_\lambda(\vec{k})=x$. Les relations 2.16 et 2.18 se simplifient alors comme suit :

$$h\psi = \varepsilon\psi \quad (2.19)$$

avec

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d}{dx}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (2.20)$$

On montre que les fonctions d'ondes propres (ψ) normalisées à l'unité et la valeur propre (ε) qui sont solutions de l'équation (2.19) avec l'expression (2.20) de h sont du type [58]:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (2.21)$$

$$\psi_v(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \cdot (2^v v!)^{-1/2} \cdot H_v\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.23)$$

$H_v\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)$ est le polynôme d'Hermite. La relation (2.23) montre que l'énergie de vibration harmonique est quantifiée. Le niveau fondamentale d'énergie $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ ($v = 0$) est représenté par la fonction d'onde $\psi_0(x)$ (2.21). La figure 2.14a illustre le spectre de vibration harmonique quantifié.

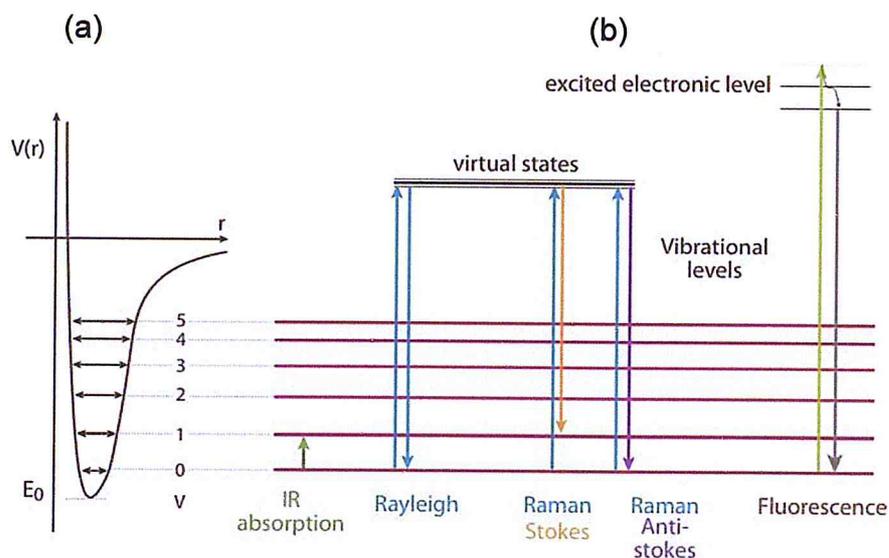


Fig.2.14 : spectre de vibration harmonique (a) et mécanismes de transitions vibrationnelles (b)

5.2 Spectre Raman

La spectroscopie de diffusion Raman étudie les transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelles des molécules d'un matériau porté à un niveau énergétique virtuel par une source lumineuse puissante monochromatique [21]. La figure 2.14b illustre les mécanismes de transition entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et niveaux d'énergie virtuels dans la diffusion Raman. En effet, lorsque le cristal ou la molécule est éclairé avec une lumière monochromatique de fréquence ω_0 (généralement à partir d'un laser dans le domaine de l'ultraviolet visible, proche infrarouge, ou à proximité), il est constaté que le spectre de dispersion du rayonnement diffusé se compose d'une raie de très forte intensité à la fréquence ω_0 de la lumière incidente et d'une série de raies d'intensité beaucoup plus faibles aux fréquences $\omega_0 \pm \omega_s$, où ω_s est une fréquence de phonons optiques (fig. 2.15).

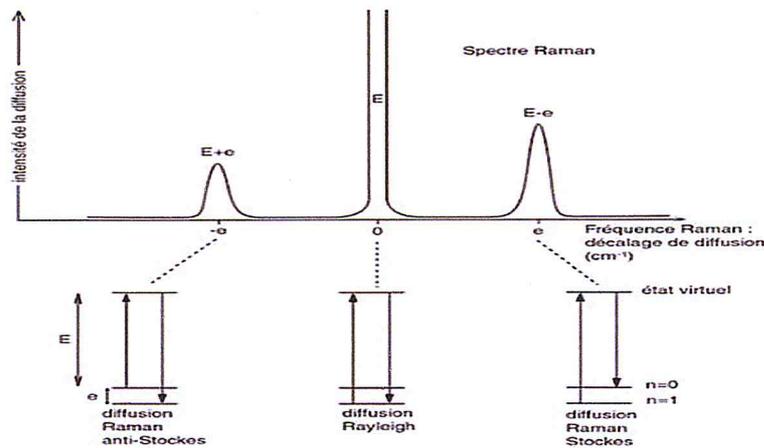


Fig.2.15: mécanismes de diffusion dans le phénomène Raman

La raie intense centrée sur ω_0 est connue comme étant la diffusion de Rayleigh qui provient de la diffusion élastique de photons. La série de raies de faibles intensités constituent le spectre Raman qui provient de la diffusion inélastique des photons par les phonons. Les raies Raman de fréquences $\omega_0 - \omega_s$, sont appelées raies de Stokes, et ceux des fréquences $\omega_0 + \omega_s$ sont appelés raies anti-Stokes. Les intensités des raies de Stokes sont généralement beaucoup plus forte que celles des raies anti-Stokes et par conséquent le spectre Raman est habituellement pris sur le côté de raies de Stokes. . En pratique, il est d'usage d'illustrer les mécanismes de diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence ($\omega_s - \omega_0$) ou en fonction de la différence du nombre d'onde (cm^{-1}).

5.2.1 Approche classique de la diffusion élastique et inélastique

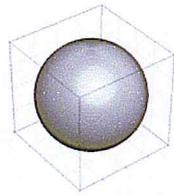
La diffusion élastique et inélastique dans le phénomène Raman est due à l'apparition de moment dipolaire induit dans le matériau solide, suite à la déformation du nuage électronique, provoquée par le champ électrique \vec{E} du rayonnement monochromatique incident (fig.2.16). En diffusion Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un rayonnement électromagnétique exciteur. Le mouvement de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique des atomes de la base cristalline et par suite une variation de la polarisabilité de ces atomes :

$$\vec{\mu} = [\alpha] \times \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.24)$$

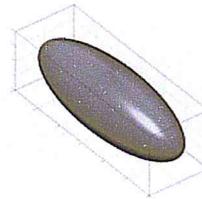
Ou \vec{E}_0 et ω_0 sont l'amplitude et la fréquence du champ incident. $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité d'ordre 2 du matériau :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Les composantes de la polarisabilité s'obtiennent par substitution de la relation (2.25) dans (2.24) :



$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{xx} \end{bmatrix}$$



$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Fig.2.16: deux formes de nuage électronique suivant les matrices de polarisation :

(a) Nuage électronique sphérique et (b) Nuage électronique ellipsoïdal

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.26)$$

La relation (2.26) montre que les composantes du moment dipolaire induit dépendent de la polarisation de la lumière excitatrice. La direction du moment dipolaire induit est dans le cas général différent de celle du champ électrique, indiquant que la polarisation de la lumière diffusée est différente de celle de la lumière excitatrice.

Les vibrations harmoniques du réseau cristallin le long d'une direction propre de coordonnée normale Q à la fréquence ω_{vib} entraîne une variation des quantités α_{ij} du tenseur de polarisabilité $[\alpha]$ (fig.2.16). Les vibrations étant harmoniques, donc ces variations sont faibles, nous pouvons développer au voisinage de la position d'équilibre la polarisabilité au premier ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q$$

Avec la coordonnée normale $Q = Q_0 \cos \omega_{vib} t$ (2.27)

$$\mu = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega_{vib})t + \cos(\omega_0 - \omega_{vib})t] \quad (2.28)$$

Selon les lois sur le rayonnement électromagnétique dipolaire, l'intensité élémentaire du rayonnement émis par le moment dipolaire de $\vec{\mu}$ dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ est donnée par :

$$dI = \frac{d\Omega}{4\pi c^3} \sin^2 \theta |\ddot{\vec{\mu}}|^2 \quad (2.30)$$

Par intégration des relations (2.29) et (2.30), l'intensité de la lumière diffusée par unité d'angle solide est donnée par :

$$I = (\alpha_{ij})_0^2 \omega_0^4 E_0^2 \cos^2 \omega_0 t + \frac{1}{4} E_0^2 \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 [(\omega_0 - \omega_{vib})^4 \cos^2(\omega_0 - \omega_{vib})t + (\omega_0 + \omega_{vib})^4 \cos^2(\omega_0 + \omega_{vib})t] \quad (2.31)$$

L'expression (2.31) de l'intensité I diffusée comporte les trois termes dont le premier en $\cos \omega_0 t$ correspond à une diffusion sans changement de fréquence (ω_0), donc une diffusion élastique appelée diffusion de Rayleigh. Le second et le troisième terme indiquent la diffusion de deux ondes électromagnétiques de fréquences $\omega_0 - \omega_{vib}$ et $\omega_0 + \omega_{vib}$ différentes de la fréquence ω_0 de l'onde électromagnétique incidente. Il s'agit de diffusion inélastique ou diffusion Raman anti-Stockes et Stockes. Notons que seuls les modes de vibrations responsables d'une variation de la polarisabilité sont actifs en Raman.

5.2.2 Règles de sélection des transitions vibrationnelles

La probabilité pour qu'une transition entre niveaux d'énergie vibrationnels ait lieu est appelée probabilité de transition. Cette probabilité caractérise dans quelle mesure un atome subit une transition entre les niveaux vibrationnels lorsqu'il absorbe des photons.

La probabilité de transition \mathfrak{R}_v est calculée par la formule :

$$\mathfrak{R}_v = \int \Psi_{vi}^* \mu \Psi_{vj} dx \quad (2.32)$$

ou ψ_{vi} et ψ_{vj} sont les fonctions d'onde vibrationnelles associées aux niveaux d'énergie E_i et E_j entre lesquels la transition a lieu. μ est l'opérateur moment de transition ou dipôle de transition. Les transitions vibrationnelles obéissent à des règles de sélection. Seules les transitions $\Delta v = \pm 1$ sont autorisées dans le cas de l'approximation

harmonique. La transition de $\nu = 0$ vers $\nu = 1$ ($\Delta\nu = +1$) est appelée transition fondamentale. Les autres transitions sont appelées overtone (terme anglais).

5.3 Principe de mesure de spectres Raman

5.3.1 Informations fournies par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique du type Laser. La technique ne nécessite pas une préparation particulière des échantillons à analyser et s'applique à des solides, des liquides ou des gaz. Il est à noter aussi que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Les informations fournies par la spectroscopie Raman sont de nature différente. Elle permet l'identification de phases, l'identification de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la cristallinité des solides amorphes et cristallins. Les informations contenues dans les caractéristiques d'une raie de spectre Raman sont multiples (fig.2.17). La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon, la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon, l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce et le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

La technique de mesure Raman offre certains avantages : méthode non destructive, faible préparation des échantillons, identification des phases à l'échelle du micron, facile à réaliser à haute température, sensible au verre et cristal à la fois, permet la détermination des paramètres cinétiques, sensible à des concentrations très faibles si la phase contient des éléments à Z (numéro atomique) très élevé, applicable à des systèmes réels massifs et nanostructures, peut être couplée à d'autres méthodes d'analyses entre autres dans des mesures in-situ .

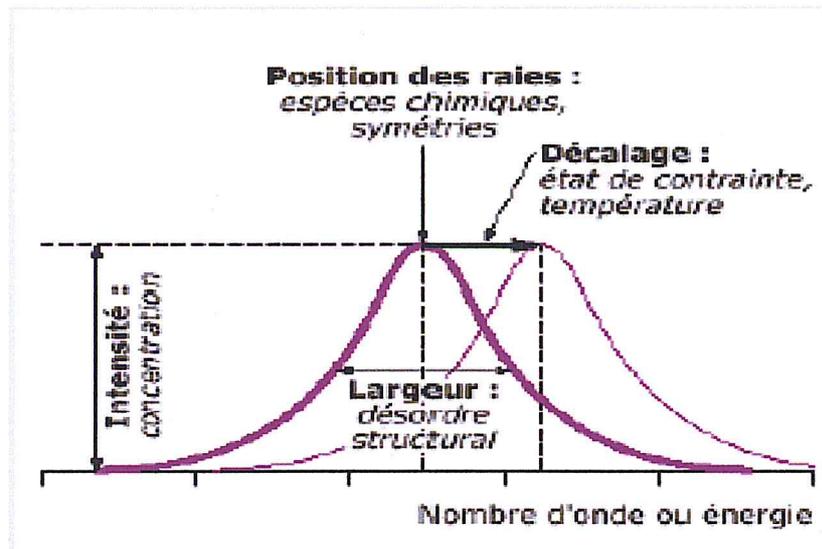


Fig.2.17: informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie

Cependant, cette technique présente aussi des inconvénients : Bibliothèque de spectres encore très incomplète, analyse quantitative à prendre avec précaution, sensibilité moins bonne qu'en infrarouge, faiblesse du signal Raman et la fluorescence. Celle-ci plus intense peut occulter totalement le signal Raman.

5.3.2 Technique de mesure et appareillage

L'excitation d'un matériau par une source lumineuse monochromatique de type laser conduit à une transition entre niveaux vibrationnels $E_{v=0}$ et E_v . Cela résulte de l'absorption de lumière infrarouge. Les longueurs d'onde correspondantes sont dans la gamme $0-4000 \text{ cm}^{-1}$. Ce type d'excitation donne naissance à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman. Porté à un niveau énergétique virtuel, il réémit ensuite une radiation qui est collectée sous forme de spectre Raman par un détecteur adéquat. L'analyse du spectre se fait par identification aux spectres de la base de données fournie par la littérature.

Il existe différentes configurations de spectromètres Raman. On distingue deux catégories : les spectromètres Raman conventionnels et les spectromètres Raman à transformateur de Fourier (FT). La figure 2.18 illustre le schéma de principe d'un spectromètre Raman. Il est composé des éléments de base :

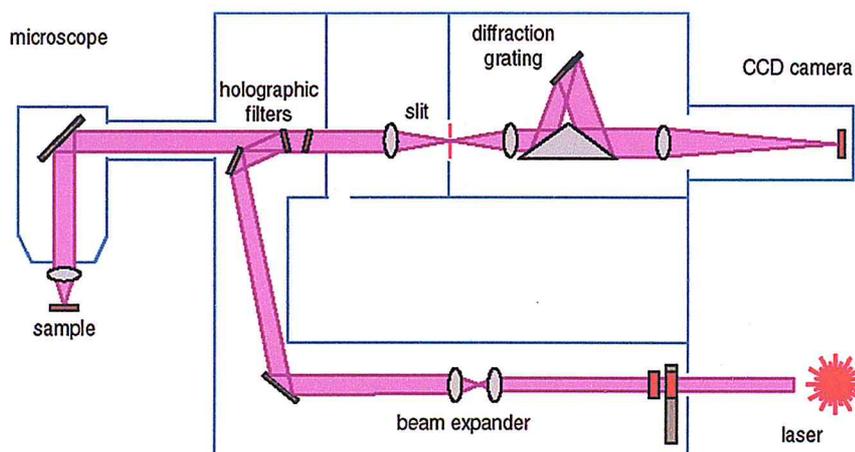


Fig.2.18: schéma de principe d'un spectromètre Raman

Source Laser : Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infra-rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse. Le tableau 2.3 résume les longueurs d'onde excitatrice ($\lambda_{\text{excit.}}$) des différentes sources laser et les gammes de fréquences.

- Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

- Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

5.3.3 Intensité Raman et conditions expérimentales

L'intensité Raman est affectée par deux sortes de conditions expérimentales :

- Les conditions de collectes des données : paramètres expérimentaux (temps de comptage, nombre d'accumulations), diamètre du trou confocal, l'objectif utilisé, le parcours optique, longueur d'onde excitatrice par rapport à la sensibilité du détecteur, ...
- Paramètres caractéristiques de l'échantillon : état de surface de l'échantillon (poli, rugueux), hétérogénéité diffusant la lumière (bulles ou cristaux), absorption de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation, indice de réfraction, morphologie, ...

Tableau 2.3: types de sources laser et gammes de fréquences d'utilisation en spectroscopie Raman

Types de laser	λ excitatrice (nm)			Gammes de fréquences d'utilisation (nm)
	UV	Visible	NIR	
Ar	244			
(He-Cd)	325			
(Ar++)	363.8			
(Ar+, bleu)		488		
(Ar+, vert)		514.5		50-900
(Nd-YAG, vert)		532		50-900
(He-Ne, rouge)		633		400-900
(diode laser)			785	
(diode laser)			830	

Conclusion : Les méthodes de caractérisations structurales et morphologiques DRX, AFM couplés à la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations complémentaires sur la cristallinité, la taille des cristallites et la composition élémentaire du matériau analysé.

CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

1. Introduction

Le présent chapitre porte sur la croissance et les résultats de la caractérisation de SnO₂ en couche mince déposé sur des substrats en verre par le technique CVD. La préparation des substrats, des solutions chimiques, les réactions chimiques et les conditions expérimentales de dépôt sont présentées dans la première partie de ce chapitre. Tous nos dépôts sont préparés avec une seule variable expérimentale à savoir le flux d'oxygène, les autres paramètres expérimentaux tels que la température et le temps de déposition étant maintenus fixes. Le seconde partie de ce chapitre comprend les résultats de l'analyse des spectres DRX. Le mode d'utilisation du logiciel d'analyse X Powder est décrit brièvement. Le 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. Puis sont présentés les résultats de l'étude morphologique par AFM avec au préalable la description d'AFM et du logiciel d'analyse Gwyddion de la morphologie. Enfin, nous présentons les résultats de mesure des spectres Raman. La cristallinité de nos dépôts et les modes de vibrations Raman, modes de vibration infrarouges et autres modes de vibration non identifiés sont discutés et comparés avec ceux de la littérature. L'effet de la morphologie sur les spectres Raman est commenté à partir des modifications du spectre Raman en fonction de la rugosité et la taille des grains de nos dépôts de SnO₂ en couches minces.

2. Croissance de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique CVD

Les méthodes chimiques consistent à élaborer des matériaux solides par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthodes de dépôt chimique. Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" : CVD) est un Processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées.

Dans cette étude les couches minces d'oxyde d'étain sont déposées sur des substrats en verre découpés selon les dimensions désirées et traités chimiquement. Pour obtenir

des couches minces, nous avons utilisé la technique de déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique.

2.1 Dispositif expérimental

La figure 3.1 illustre le dispositif expérimental de la technique CVD utilisé pour la croissance cristalline de SnO_2 en couche mince. Il est composé d'un ensemble d'alimentation en gaz et en produit réactif, un four tubulaire équipé d'un système évacuation et de sources d'oxygène et d'argon avec des débits contrôlés. Le four tubulaire horizontal est un four à trois zones avec un volume cylindrique radial creux de 2,4 diamètres. Il est équipé d'un régulateur de température par zone. Un tube en quartz de diamètre 2cm introduit dans le cylindre creux est utilisé comme chambre de réaction, support substrats et conduit des gaz qui interviennent dans la réaction chimique de la formation des dépôts de SnO_2 .

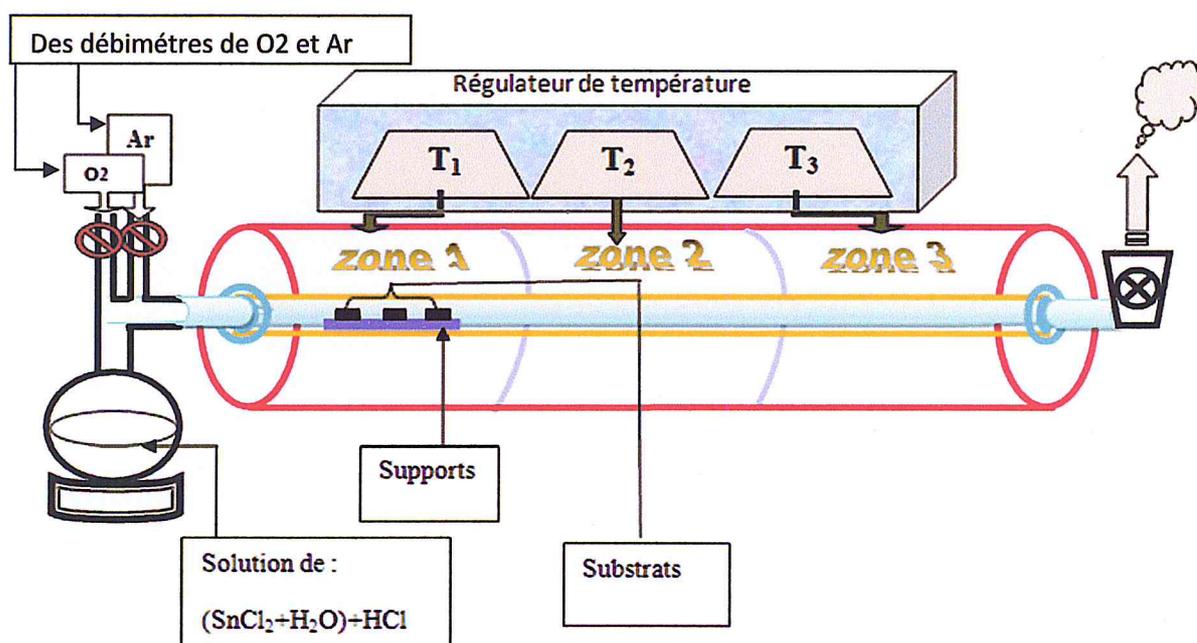


Fig.3.1: dispositif expérimental de la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD)

2.2 Préparation des substrats et conditions expérimentales

2.2.1 Découpage et nettoyage des substrats

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface ($6 \times 1\text{cm}^2$) Cette géométrie est convenable à nos conditions de travail. Le choix des substrats en verre ordinaire est dû à plusieurs facteurs. Il y a d'abord l'aspect technique lié aux conditions d'adhérence des éléments réactifs. Le verre ordinaire supporte des températures pouvant atteindre 500°C . Sans se ramollir, ce qui est dans la gamme des températures d'adhérence de nos dépôts qui sont en de ça de 500°C . Puis il y a éventuellement la caractérisation optique du matériau obtenu qui nécessite l'emploi de substrats transparents. L'état de surface substrats conditionne fortement la qualité du dépôt. Ajouter à cela le facteur économique. Le verre ordinaire est disponible à un cout abordable. Les supports et les substrats en verre sont découpés à l'aide de stylo diamanté (fig. 3.2) selon des dimensions géométriques adaptées à la fois au diamètre du tube en quartz et à la caractérisation optique.

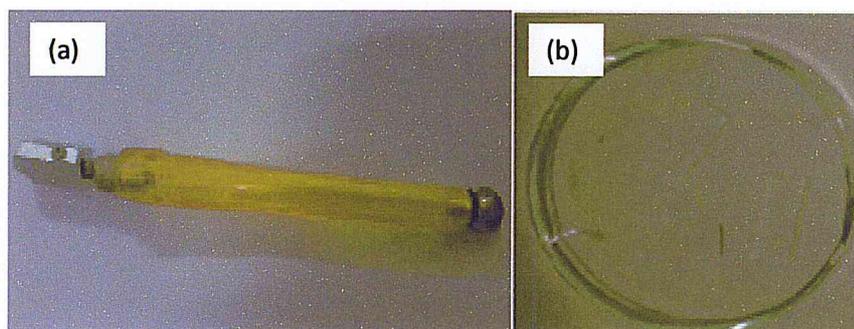


Fig.3.2: stylo diamanté (a) et substrats découpés (b)

Pour éliminer toute présence de trace d'origine organique et autre impuretés, Le nettoyage des substrats et supports de substrats s'avère nécessaire pour obtenir une adhérence parfaite des couches minces déposées. La figure 3. 3a montre les images de microscopie optique des substrats en verre avant nettoyage sur lesquelles on observe toutes sortes de traces [63].

Les substrats sont lavés dans un bac à ultrason à l'acide chlorhydrique, l'eau déminéralisée, dans une solution isopropique et au dichlorométhane (fig.3.4). La durée de lavage dans chacune des solutions est de cinq minutes

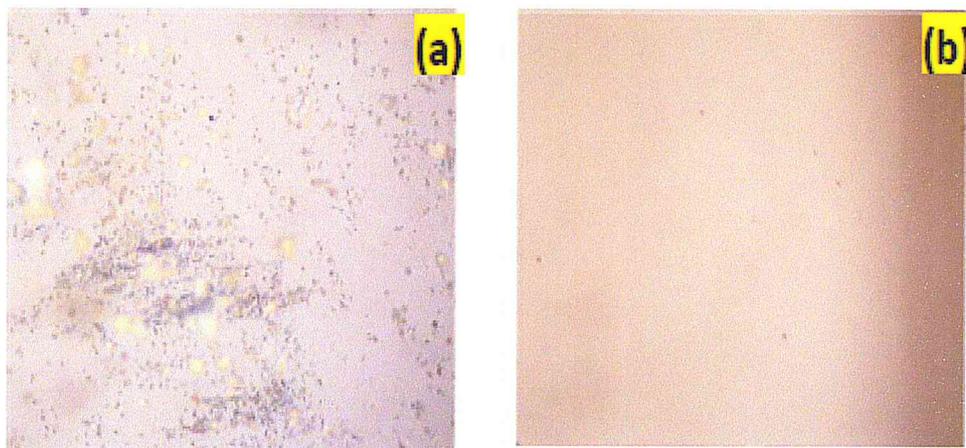


Fig.3.3 : état de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage

Les substrats lavés sont rincés à l'eau déminéralisée et conservés à l'abri de la poussière avant leur utilisation. La figure 3.3b montre l'état de la surface des substrats observée au microscope optique après le nettoyage.

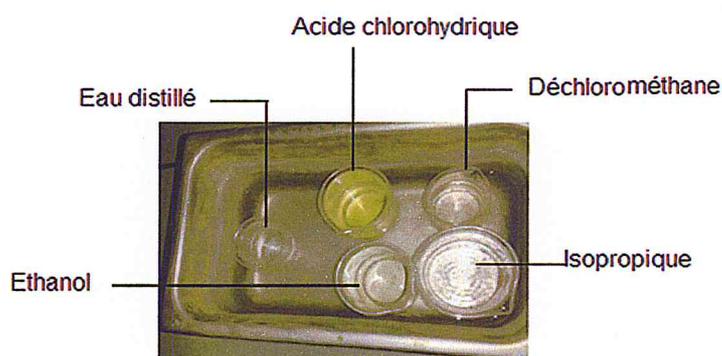


Fig. 3.4 : solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports

2.2.2 Réactions chimiques:

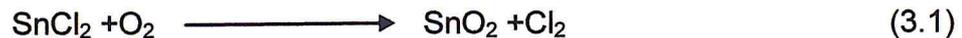
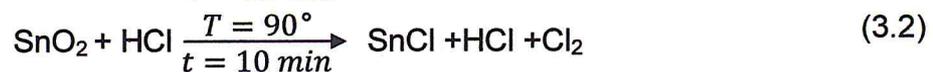
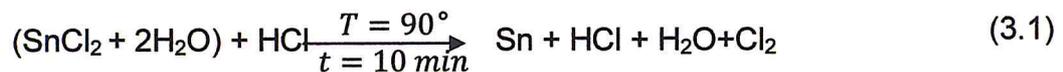
Le dépôt de SnO_2 est obtenu à partir du sel d'étain ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas, nous avons choisis des solvants chlorhydriques. On mélange 20g de ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) dans un bécher à 20 ml

d'HCl. Le mélange est porté à une température de 80°C jusqu'à l'obtention d'une solution jaune claire puis on laisse refroidir pendant 30 min.



Fig.3.5: solutions des réactions chimiques de dépôts de SnO₂

L'adhérence de couches minces de SnO₂ non dopées sur les substrats en verre est le résultat des réactions chimiques successives suivantes :



La croissance de SnO₂ en couche mince est réalisée dans le dispositif expérimental de la figure 3.1. Les substrats sont introduits dans le tube en quartz et placés dans la zone 1 du four tubulaire. Les sources de gaz et la solution de la réaction chimique de dépôt sont raccordées au tube en quartz par des tuyaux (fig.3.6a). Les substrats sont portés à la température de dépôt désirée par des régulateurs de température (fig.3.6b). La réaction chimique est déclenchée par un système de chauffage indépendant de celui du four de la solution chimique destinée à la réalisation de celle-ci.

2.2.3 Conditions expérimentales de déposition

Le processus de dépôt à l'aide du dispositif expérimental présentée précédemment est contrôlé par plusieurs paramètres. Le tableau 3.1 résume les conditions expérimentales de nos dépôts. Notons que ces paramètres ont été optimisés dans des travaux précédents au sein du laboratoire LASICOM [57,63].



Fig.3.6 : vue du dispositif expérimental avec (a) les raccordements aux sources de gaz et (b) les régulateurs de la température.

Dans le présent travail qui consiste à étudier l'effet de la concentration des sites d'oxygène vacants sur les propriétés vibrationnelles de SnO₂ en couches minces, nous avons fait varier seulement le taux du flux d'oxygène. Tous les autres paramètres expérimentaux sont maintenus fixes. Les dépôts obtenus avec les flux d'oxygène de 1, 4, 7 et 9 ml/min sont appelés dans l'ordre par échantillon A, B, C et D. Cette appellation est celle utilisée dans la suite de ce chapitre.

Tableau 3.1 : conditions expérimentales du dépôt de SnO₂ couche mince par la technique CVD

Temperature de deposition	400°C
Temps de déposition	10min
Quantité de la poudre (SnCl ₂ +2H ₂ O)	20g
Dimension des substrats	(1 x 2) cm ²
Dimension des supports substrats	(3 x 1) cm ²
Debits du flux d'oxygène	1ml/min,4ml/min 7ml/min ,9ml/min
Durée de pré-évaporation de SnCl ₂ +H ₂ O	15 min
Pression	atmosphérique

2.2.4 Traitement thermique.

Les dépôts obtenus sont soumis à un traitement thermique sous atmosphère inerte d'Argon pendant une durée de deux heures à la température de 200°C. Cette opération permet d'améliorer la cristallinité et l'homogénéité de nos dépôts.

3. Analyse des propriétés structurales et morphologiques

3.1 Propriétés structurales

Le réseau cristallin, les paramètres du réseau et les plans réticulaires de nos dépôts de SnO₂ en couches ont été déterminés pour différents flux d'oxygène par la méthode de diffraction RX. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre Philips X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano CuK α ($\lambda = 1.5408\text{\AA}$) au centre de recherche CNRA (Alger) (fig.3.7). Les spectres DRX obtenus sont analysés à l'aide du logiciel X Powder. Pour confirmer la cristallinité de nos dépôts, deux autres spectres de dépôts labellisés par échantillons C et D sont également analysés en plus de ceux des échantillons A et B.

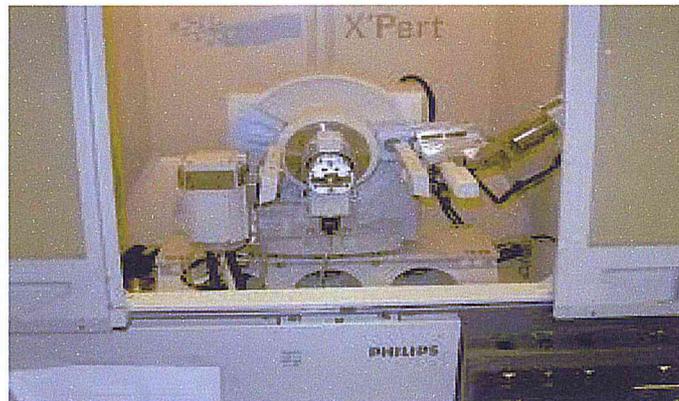


Fig.3.7: diffractomètre RX Philips X'Pert Pro

3.2 Logiciel d'analyse X Powder

X Powder est un logiciel conçu pour l'analyse des spectres de diffraction RX. [64]. il regroupe dans sa bibliothèque de données des fichiers spectres provenant de plusieurs diffractomètres comme PHILIPS, TERRA et BRUKER. Les informations cristallographiques contenues dans un spectre DRX expérimental sont obtenues en comparant celui-ci aux fiches ASTM (American Society for Testing and Materials). Ces dernières sont des clichés de Debye-Scherrer [61] formant la base de données qui sert à identifier un spectre DRX inconnu. Un exemple de spectre contenu dans la fiche ASTM de SnO₂ rutile est donné en figure 3.8. On lit sur ce spectre les coordonnées de la fiche ASTM : SnO₂-JCDs, Card no. 41-1445 (1989).

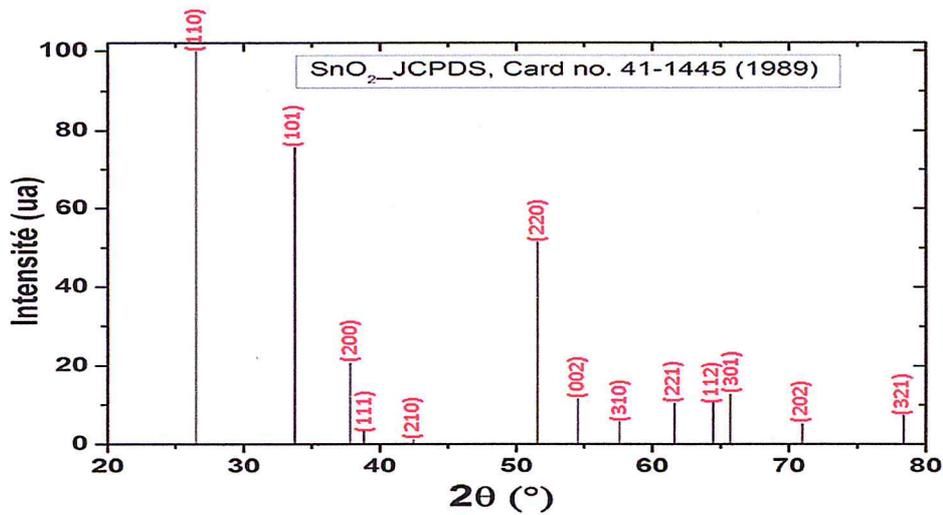


Fig.3.8: spectre DRX de la fiche ASTM de SnO₂ rutile contenu la base de donnée de X Powder.

La méthode d'analyse de spectres DRX par X Powder consiste à réaliser dans l'ordre les opérations suivantes (fig.3.9) :

a) Installation de la base des données

1. Installation de X Powder

2. Installation de la base des données (data base).

Pour cela cliquer sur la flèche "Drive" puis sélectionner "PDF2"

3. Cliquer sur PDF2 DAT

4. Sélectionner l'icône DAT

5. Cliquer sur l'icône "Install".

La configuration de l'installation se précise par l'apparition sur l'écran de la fenêtre "menu principale" de X Powder.

b) Recherche du fichier d'identification des spectres DRX

6. Sélectionner sur le menu principale "Open file" puis cliquer sur l'icône PLV pour lire le fichier sélectionné.

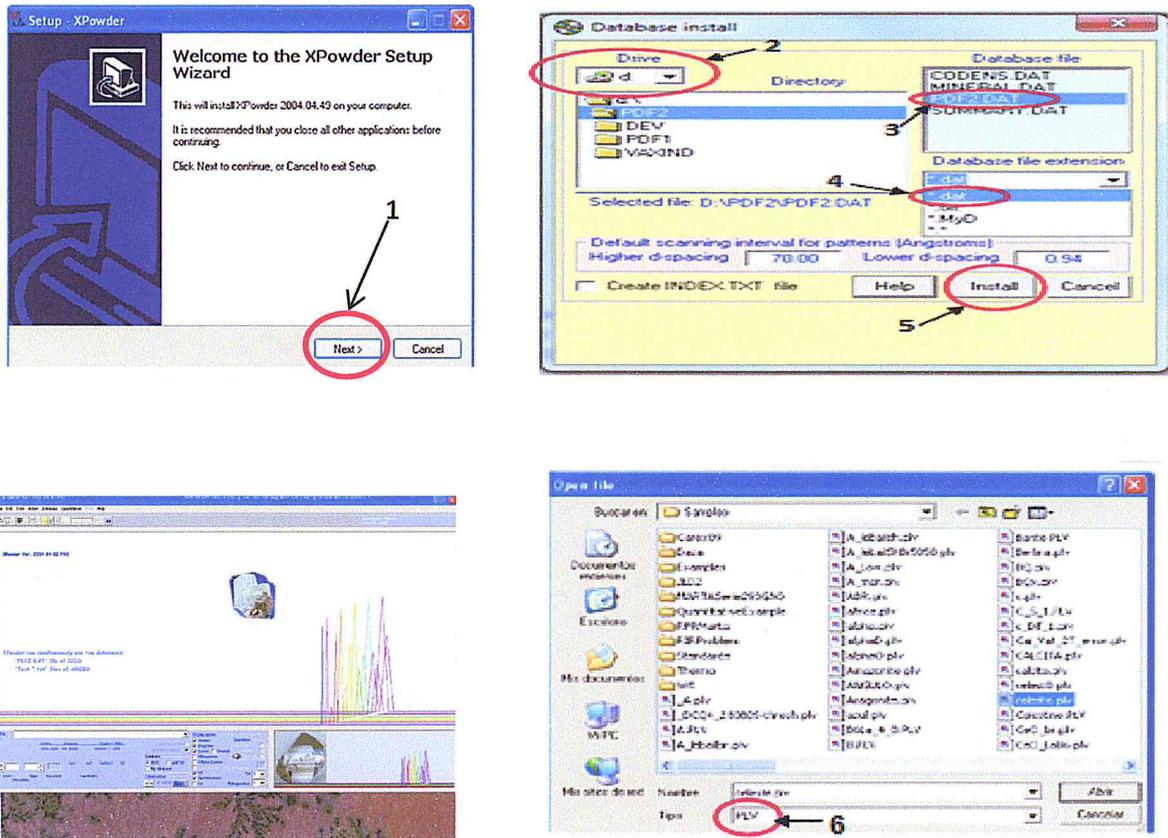


Fig.3.9: opérations à suivre dans l'identification des spectres DRX par X Powder

3.2.2 Résultats de l'analyse de spectre DRX

La figure 3.8 montre les spectres DRX des dépôts sur des substrats en verre de SnO_2 en couche mince en fonction du flux d'oxygène. Comme on peut le voir à partir de cette figure, les spectres présentent tous plusieurs pics caractéristiques qui sont reproductibles aux mêmes positions $2\theta_i$ de diffraction lorsqu'on fait varier le flux d'oxygène. Ceci montre que nos dépôts sont polycristallins et non amorphes. L'absence de déplacement des pics montre que la variation du flux d'oxygène n'affecte pas les paramètres du réseau cristallin. D'autre part, 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. Le calcul de la taille des cristallites est réalisé dans le paragraphe suivant à partir des images AFM. L'indexation des pics caractéristiques montre l'existence de la direction préférentielle

(110) dans tous nos dépôts. Notons que cette indexation correspond à celle de la fiche ASTM de la structure rutile tétragonale: SnO₂-JCDs, Card no. 41-1445 de la base de données du logiciel X Powder (fig.3.8). Les paramètres du réseau cristallin tétragonale déduits à partir de la même fiche ASTM sont $a = b = 4.7382 \text{ \AA}$, $c = 3.1871 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). La cellule élémentaire tétragonale correspondante est représentée en fig.1.2a (chap.1). Elle contient six atomes (2 atomes Sn et quatre atomes O). On notera par ailleurs que les paramètres du réseau cristallin calculés pour les pics intenses d'indice (110) et (101) en utilisant la relation de Bragg et les distances réticulaires d_{110} et d_{101} du réseau tétragonale sont $a = b = 4.8433 \text{ \AA}$, $c = 3.1814 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont très proches de celles de la fiche ASTM. On notera que nos résultats d'analyse DRX sont en très bon accord avec ceux de la littérature [7].

En plus des pics caractéristiques de SnO₂ rutile, les spectres DRX des échantillons B et C présente un pic additionnel en $2\theta = 31.574^\circ$ qu'on n'a pas pu identifier à partir des fiches ASTM de la base de données de X Powder. Il précède le pic (101) de SnO₂ rutile et peut indiquer la coexistence d'une seconde phase. Dans une analyse de spectre DRX similaire, Funda Aksoy et al ont suggérés en utilisant la procédure de refinement de Rietveld qu'il s'agit de la phase SnO (101) [66].

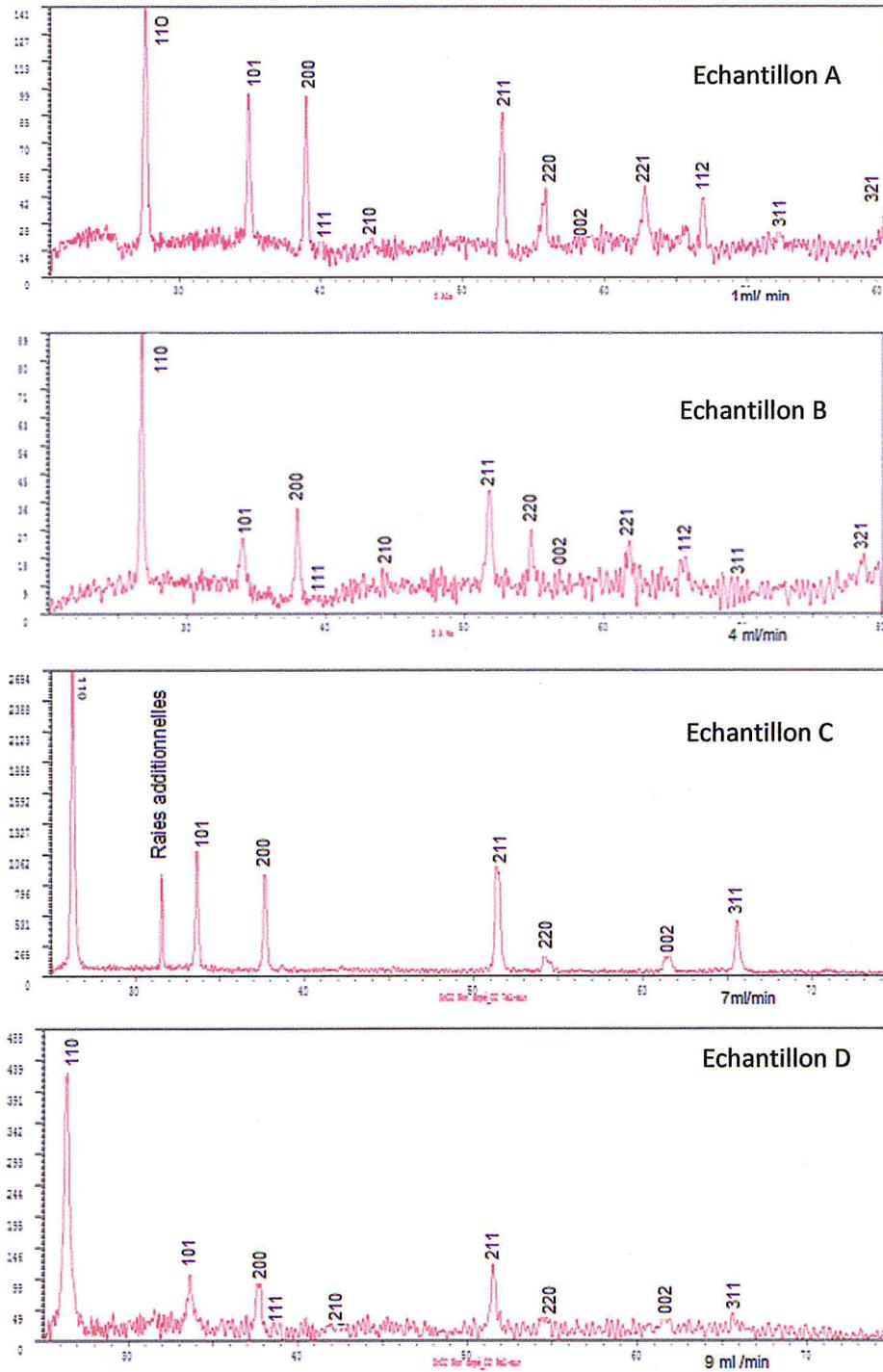


Fig.3.10 : spectres de diffraction RX des dépôts de SnO₂ en couches minces sur des substrats en verre

3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Les propriétés optiques et spectroscopiques des cristaux de faibles dimensions, entre autres les matériaux poly cristallins en couche mince qui nous intéresse dans le présent travail dépendent fortement de la morphologie de la surface de ces matériaux. Pour étudier éventuellement l'effet de la morphologie sur les spectres Raman de nos dépôts, nous avons procédé à une analyse microstructurale des dépôts C et D. La rugosité, la taille des grains et la surface occupée par un grain sont calculés en plusieurs endroits des images AFM de la surface des échantillons C et D à l'aide du logiciel Gwyddion fourni avec le microscope AFM [67].

3.3.1 Microscope AFM

Les images AFM des échantillons C et D ont été réalisées en utilisant un microscope AFM du type A100-SGS AFM équipé d'une platine de déplacement de l'échantillon (fig.3.11). Les déplacements avec l'asservissement en boucle fermée garantissent un positionnement avec une précision absolue de 10 nm. Cette caractéristique est fournie avec le logiciel d'analyse de donnée "open source" Gwyddion (disponible sous Windows et Linux) qui permet d'analyser les images AFM indépendamment du microscope.

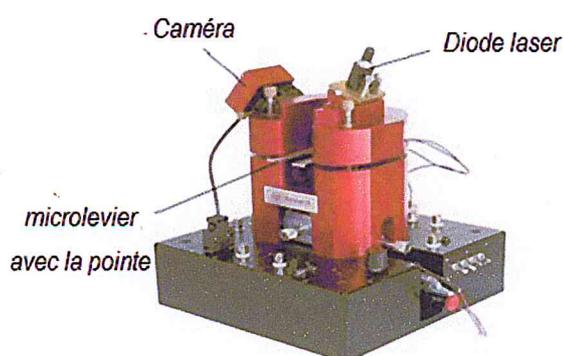


Fig.3.11: microscope AFM A100-SGS

On peut balayer la surface d'un échantillon par des déplacements horizontale (X Y : 100x100 μ m et 10x10 μ m) et verticale (Z :10 μ m à 1 μ m) en boucle fermée ou en boucle ouverte. La tête AFM fonctionne en modes contact, sans contact, semi contact et force latérale. Il est muni d'une platine garantissant des déplacements parfaitement plans pour les utilisateurs réalisant des mesures AFM sur de large zone (jusqu'à 100 μ m).

L'ensemble composé de la platine, l'acquisition des données, les déplacements de l'échantillon et la distance entre la pointe et l'échantillon sont contrôlés par un PC.

3.3.2 Logiciel d'analyse Gwyddion

Gwyddion est un logiciel pour l'analyse de données. Il est utilisé pour l'analyse de données obtenues par les techniques de microscopie à sonde telle que l'AFM, mais il peut être utilisé de manière plus générale pour tout autre champ de données ou l'analyse d'image. La figure 3.12 illustre la fenêtre des grandeurs géométriques que peut traiter le logiciel Gwyddion.

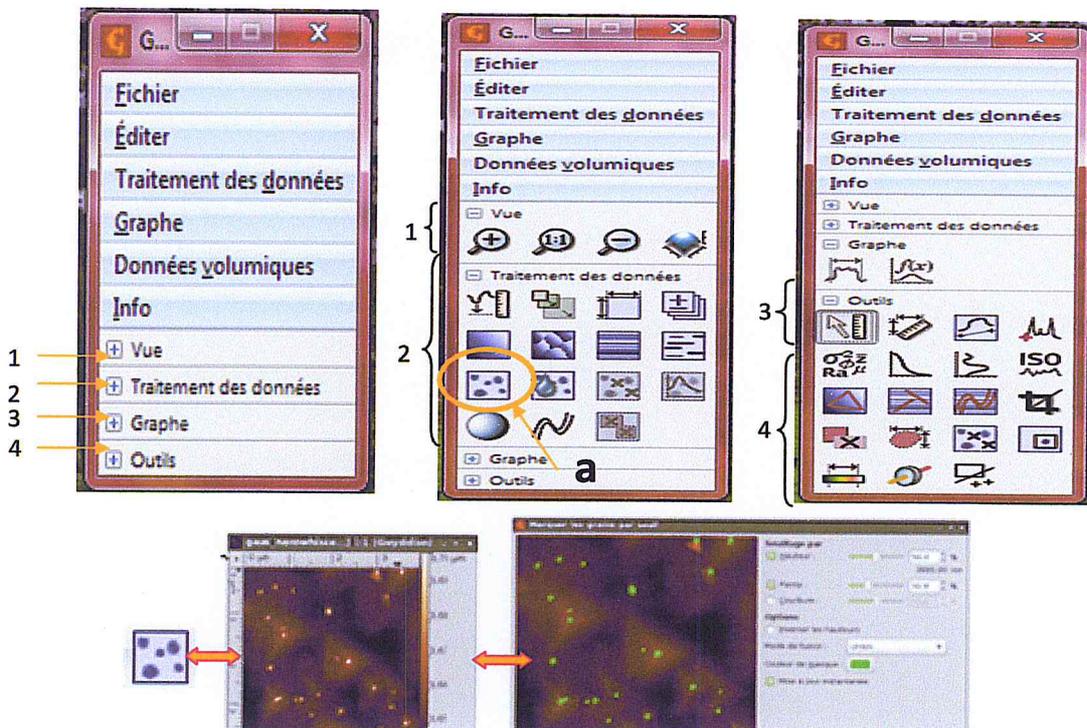


Fig.3.12: mode opératoire de calcul de la taille des grains

La figure 3.12 représente à partir de la fenêtre située à gauche un exemple d'étapes (1 à 4) à suivre pour calculer la taille des grains avec le logiciel Gwyddion.

3.3.3 Images AFM

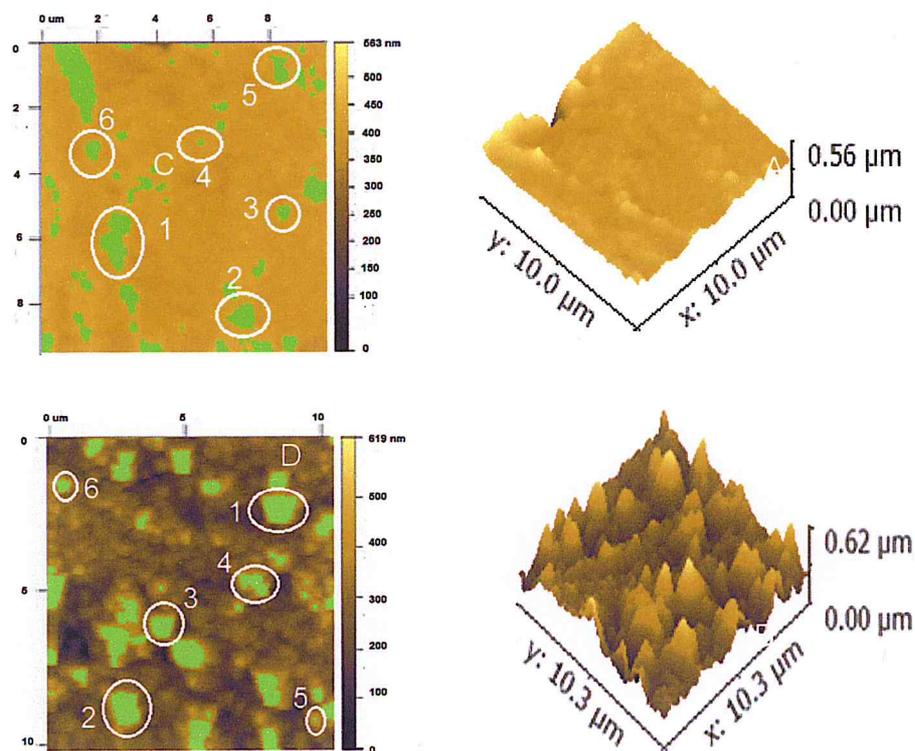


Fig.3.13: images AFM 3d et 2d de la surface des échantillons C et D

Tableau 3.2: surface projetée (A_0), surface à mi-hauteur (A_h) et longueur maximale (D_{Max}) des grains des dépôts C et D. Les grains échantillons sélectionnés sont numérotés de 1 à 6 sur les images AFM de la figure 3.13.

Dépôts de SnO ₂	Paramètres géométriques	Echantillons de grains						valeurs moy.
		1	2	3	4	5	6	
C	$A_0 \times 10^{-15} \text{ (m}^2\text{)}$	1.010	473.0	153.6	30.42	333.1	231.2	371.88
	$A_h \times 10^{-15} \text{ (m}^2\text{)}$	389.4	196.2	89.74	15.21	112.6	124.7	154.64
	$D_{max} \text{ (nm)}$	1732	999.5	530.5	249.7	952.2	630.1	846
D	$A_0 \times 10^{-15} \text{ (m}^2\text{)}$	869.8	863.4	442.9	478.2	14.44	160.5	471.54
	$A_h \times 10^{-15} \text{ (m}^2\text{)}$	393.2	343.4	211.8	117.2	8.024	85.06	193.11
	$D_{max} \text{ (nm)}$	1292	1.346	882.2	1.189	170.0	573.5	486.7

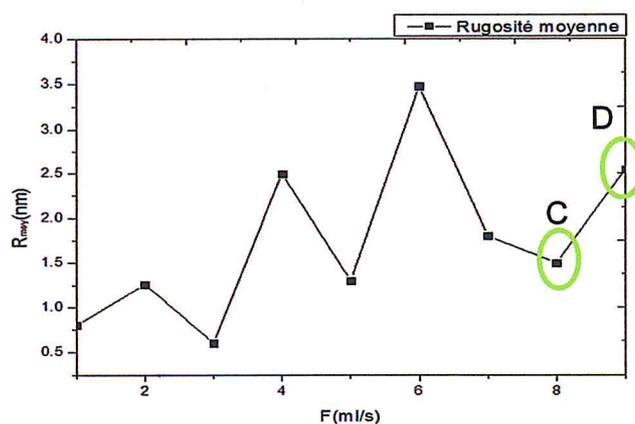


Fig.3.14: rugosité de la surface de SnO₂ non dopé en fonction du flux d'oxygène (F)

Les images AFM des échantillons C et D sont illustrés en figure 3.13. Comme on peut l'observer, la surface de l'échantillon C est plus homogène et moins rugueuse que celle de l'échantillon D. La forme des grains dans les deux échantillons n'est pas uniforme. La taille moyenne des grains calculée sur un échantillon de grains de taille variable montre que les grains de l'échantillon D sont plus gros que ceux de l'échantillon C. C'est ce que révèle la figure 3.14. Sur celle-ci, on peut voir que la rugosité moyenne du dépôt D est plus importante que celle du dépôt C.

4. Analyse des spectres Raman

La spectroscopie Raman a en outre été utilisée pour étudier les films minces de SnO₂ déposés sur des substrats en verre en termes de structure de phase, de cristallinité et de modes de vibration. Le spectre Raman des échantillons C et D a été enregistré à température ambiante avec un microscope Renishaw inVia. Un laser de longueur d'onde de 633 nm a été utilisé pour l'excitation et verticalement focalisé sur la surface des échantillons avec un objectif 50x.

4.1. Dénombrement des modes de vibration Raman de SnO₂

Le mode normal de vibration d'un atome est le mouvement harmonique ou anharmonique de celui par rapport à sa position d'équilibre stable. Dans l'espace 3d, un atome possède 3 modes normaux de vibration associés chacun aux trois degrés de liberté de l'atome. Il s'ensuit que le nombre de modes normaux de n atomes de la cellule élémentaire d'une structure cristalline est 3n. La cellule élémentaire de la

structure rutile SnO_2 contient 6 atomes (2 atomes Sn et 4 atomes O) donne un total de 18 (3×6) modes normaux de vibration représenté chacun par une branche dans la première zone de Brillouin. Parmi lesquels, il y a les modes externes et internes (Fig.3.15a). Sur la base de la théorie des groupes, on dénombre le nombre de modes du rutile tétragonale SnO_2 de symétrie d'espace D_{4h}^{14} au centre Γ de la première zone de Brillouin (Chap.1.5.1):

$$\Gamma_{\text{rutile}} = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_u + E_g + 3E_u$$

Les différents modes sont définis comme suit :

. A_{2u} et E_u sont des modes actifs infrarouges avec E_u est triplement dégénéré (E_{u1} , E_{u2} , E_{u3}). A_{2u} se compose d'un mode optique et un mode acoustique (TO, LA) tandis que E_u se compose de deux modes acoustiques et un mode optique.

. Quatre modes Raman actifs : trois modes non dégénérés (A_{1g} , B_{1g} et B_{2g}) et un mode doublement dégénéré (E_g).

. Deux modes Raman inactifs : A_{2g} et B_{1u}

Dans les modes actifs Raman les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes d'étain sont au repos. Dans les modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} , les atomes d'oxygènes vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{oz} tandis que dans le mode doublement dégénéré, les atomes d'oxygènes vibrent dans la direction \vec{oz} (fig.3.15b). Ceci provient du fait que dans la plan xoy, les directions \vec{ox} et \vec{oy} de la structure tétragonale sont équivalentes ($a_1=a_2$). Cela entraîne des déformations symétriques dans le plan xoy. Ce qui n'est pas le cas de la direction \vec{oz} portée par le vecteur de translation \vec{a}_3 ($a_3 \neq a_1 = a_2$). La figure 3.15c illustre les modes de vibration de la molécule O-Sn-O correspondant aux modes de vibration Raman actifs.

Les modes A_{1g} et B_{2g} sont dues respectivement à la vibration de dilatation et de contraction des liaisons Sn-O dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{oz} . Concernant le mode E_g , il prend en compte la vibration de deux atomes d'oxygène l'un en face de l'autre mais parallèle à l'axe \vec{oz} . Ce mode est très sensible aux lacunes d'oxygène que les autres modes (chap.1.5).

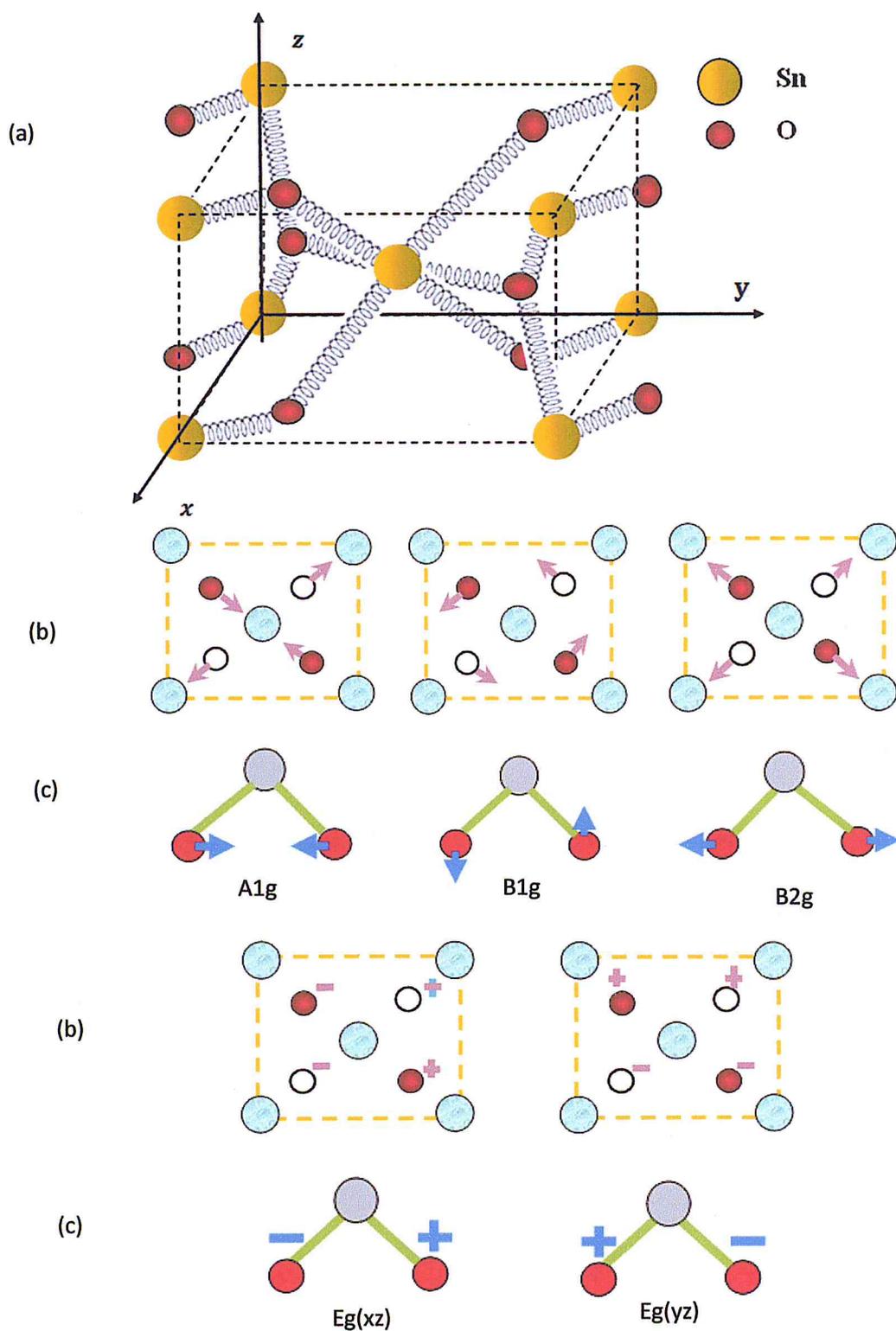


Fig.3.15: vibrations internes et externes dans la cellule élémentaire (a) et (b-c) modes de vibration Raman actifs de la structure rutile SnO_2

4.2 Spectres Raman des échantillons C et D

La figure 3.15 représente les spectres Raman dans la gamme de fréquence 200 cm^{-1} - 900 cm^{-1} des dépôts C et D de SnO_2 en couche mince déposé sur un substrat en verre à des flux d'oxygène différents. Comme on peut l'observer, les spectres Raman des deux échantillons présentent des pics dont la fréquence est reproductible dans les deux échantillons. Ceci confirme la cristallinité des dépôts de SnO_2 déduite à partir de l'analyse des spectres DRX (3.3). Nous constatons aussi que l'intensité des pics change en fonction du flux d'oxygènes. Les pics de l'échantillon D sont moins intenses que ceux de l'échantillon C. Elle s'atténue lorsque le flux diminue de 9 ml/min à 7 ml/min . Ceci peut être attribuer à la transmittance importante de nos dépôts. Des mesures précédentes au sein du laboratoire lasicom ont montrés que l'indice du milieu, le coefficient d'extinction et la transmittance de nos dépôts de SnO_2 sont respectivement de l'ordre de 2, 10^{-4} et 80% [57,63]. Ces valeurs indiquent une faible interaction entre l'onde excitatrice ($\lambda = 633\text{ nm}$) émise par la source laser et nos dépôts C et D de SnO_2 qui se manifeste par un spectre Raman continu. Comme elle peut être une conséquence de la qualité moins bonne de la cristallinité de l'échantillon D. Ce qui est aussi conforme avec l'intensité faible des pics de diffraction DRX de l'échantillon D (fig.3.8). Par ailleurs, on peut voir aussi à partir de la figure 3.15a-b que les pics sont relativement larges. Cela est due à la présence de sites d'oxygène vacants (chap.1.5).

Trois pics Raman à 476.88 , 634.11 et 780.512 cm^{-1} correspondantes aux modes respectifs de vibration actifs A_{1g} , B_{2g} et E_g , sont observés à partir de la figure 3.15 et sont en bon accord avec ceux de la phase rutile de SnO_2 [44,45]. Le mode B_{1g} n'a pas été détecté dans nos échantillons comme dans la plupart des spectres Raman de SnO_2 en couche mince de la littérature [66]. Habituellement, trois modes de phonons Raman E_g , A_{1g} et B_{2g} sont détectés à 476 , 634 et 782 cm^{-1} , respectivement pour le monocristal et le poly cristallin SnO_2 [69]. A titre d'exemple, pour les films minces de SnO_2 déposés sur des substrats saphir, seuls les modes E_g (477 cm^{-1}) et A_{1g} (634 cm^{-1}) ont été détectés, tandis que le mode B_{2g} n'apparaît pas. Deux pics d'intensités faibles à environ 500.46 et 544 cm^{-1} sont observées dans les spectres Raman des échantillons C et D. Ils correspondent respectivement aux modes de vibration Raman inactifs A_{2g} et B_{1u} et sont détectés seulement sur SnO_2 en couches minces [10]. L'apparition de ces pics peut être une conséquence de l'activation du désordre, la présence de sites d'oxygène

vacants ou des états de défauts qui induisent une activité Raman (chap.1.5). Un effet quelque peu similaire a été rapporté pour CuO_2 [43]. Cependant le pic à 544 cm^{-1} est identifiée en référence [69] comme un mode de surface interdit aux modes Raman et IR. En plus des modes actifs et inactifs Raman, quatre autres pics à environ 245, 294, 600 et 705 sont également observés et qui semblent correspondre aux modes actifs IR E_u (TO) et A_{2u} (LO) (TO et LO désignent respectivement les modes de phonons optiques transversaux et les modes des phonons optiques longitudinaux). Les mêmes pics actifs IR dans les spectres Raman ont été signalés en références [71,72]. La position des modes Raman, modes IR et les modes additionnels non identifiés sont énumérés avec ceux de la littérature dans le tableau 3.3. On peut remarquer que les positions du mode actif A_{1g} des échantillons C et D sont décalées d'environ de 2.5 cm^{-1} . La position de ce mode évolue vers une fréquence supérieure lorsque le flux d'oxygène augmente de 7ml/min à 9ml/min. Quant aux autres modes, leur position ne change pas en fonction du flux d'oxygène.

Le spectre Raman de l'échantillon C présente un pic de faible intensité à 211 cm^{-1} qui peut correspondre au mode A_{1g} de la phase SnO [74]. Ce résultat est compatible avec la présence de pic additionnel dans le spectre DRX (fig.3.10c).

De nombreux pics supplémentaires de faible intensité non identifiés sont également présents dans les spectres Raman des échantillons C et D. Selon la littérature, plusieurs explications peuvent être avancées. Parmi elles, on peut citer la morphologie, les sites d'oxygène vacants et les modes de vibration en surface.

Les facteurs liés à la morphologie sont essentiellement l'épaisseur de la couche mince, la rugosité en surface, la forme et la taille des grains. Pour observer l'effet de la rugosité et la taille des grains sur le spectre Raman, nous avons représenté le spectre Raman dans différentes de fréquences (fig.3.15b-c).

La figure 3.15b illustre l'évolution du spectre Raman dans la gamme de fréquence $610 - 680 \text{ cm}^{-1}$ où est localisés le pic intense du spectre Raman de l'échantillon C. La rugosité et la taille D_m des grains des échantillons C et D calculées à partir des images AFM (tableau3.2) sont indiquées sur chacun des deux spectres. Il est clair que le pic intense de l'échantillon D est fortement atténué en comparaison avec le pic intense de l'échantillon C

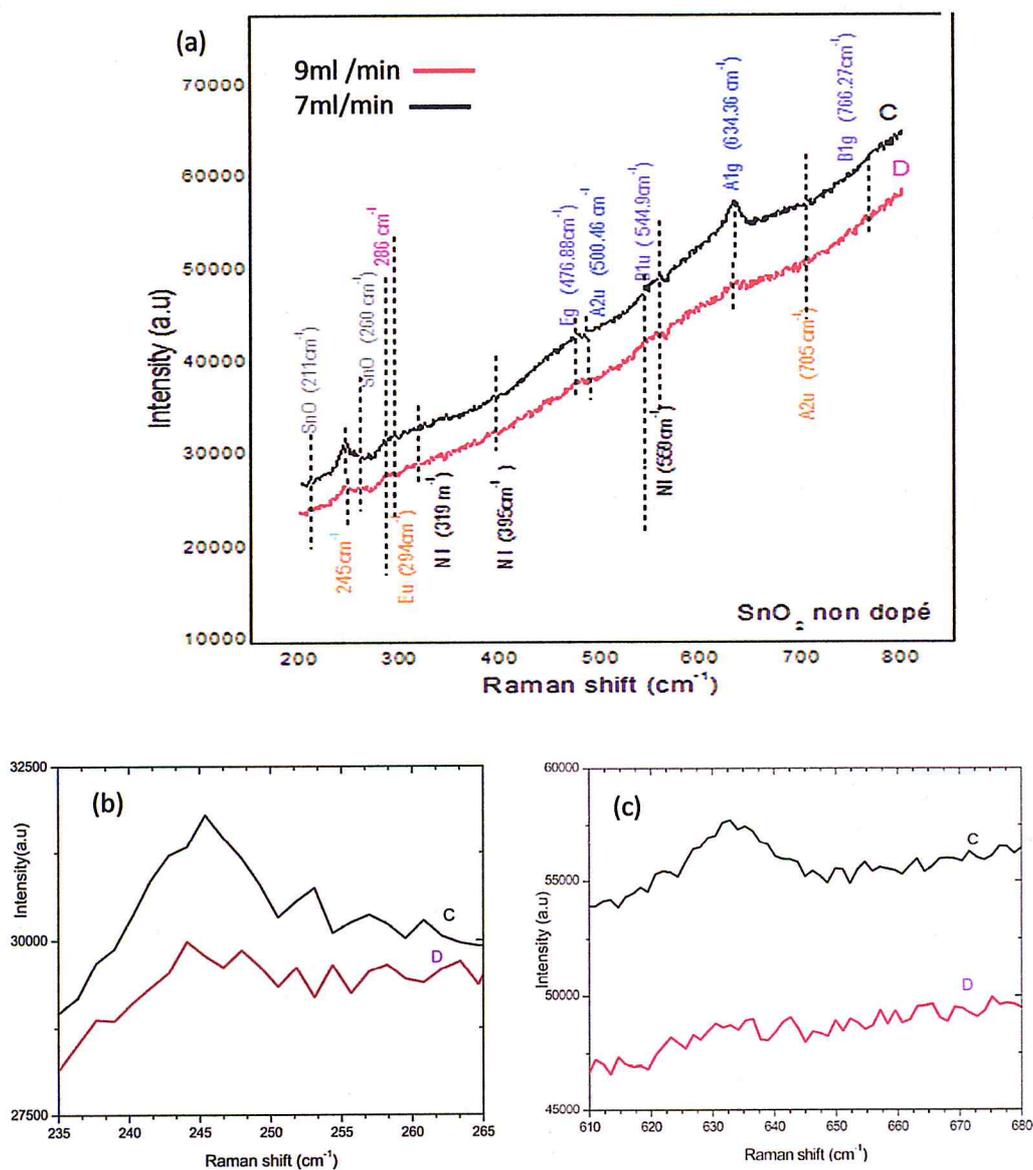


Fig.3.16: spectres Raman de dépôts SnO₂ en couches minces déposé sur des substrats en verre dans la gamme de fréquence (a) 200-800 cm⁻¹, (b) 235-300 cm⁻¹ et (c) 610-680 cm⁻¹

Tableau3.3a : fréquences des modes de vibration Raman de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO₂ non dopé en couches minces

SnO ₂ Nanostructures	Modes Raman						Réfs.
	Actifs				Inactifs		
	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g	A _{2g}	B _{1u}	
Couche mince	627	766	473	500	544	[74]
	636.3	780.9	474.1	[69]
	634	782	476	[75]
	627	766	473	[76]
	638	633	[77]
	638	762	105	470	366	585	[78]
	646	752	100	441	398	505	[74]
	638	782	121	476			[74]
	637	781	119	476			[80]
	636	777		475			[80]
Echantillon C	634.11	780.51	476.88	500.46	544	Nos résultats
Echantillon D	636.541	780.51	476.88	500.46	544.906	
bulk SnO ₂	638	782		476			[81]

Tableau3.3b: fréquences des modes de vibration Raman de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO₂ non dopé en couches minces.

SnO ₂ Nanostructures	Modes Raman						Refs.
	Actifs				Inactifs		
	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g	A _{2g}	B _{1u}	
Nano-particules	638, 634	782, 776	140, 505	476 , 475	[82]
	631.96	772.12	123.77	477.16	[83]
	632	774	474	[84]
	630	773	472	[84]
	633.9	776.2	479.6	[85]
	636	779		477			[86]
Nano-poudre	638	782	100*	476	398*	140* ; 505*	[87]
	634	776	123	475	[87]
	635	775			[88]

Ainsi le mode B_{2g} a tendance à disparaître lorsque le flux d'oxygène passe de 7 à 9ml/min. Il en est de même du mode actif IR E_u dans la gamme de fréquence 235-30 cm⁻¹ (fig.3.16c). Cela est peut due à la rugosité de la surface ou à la taille des grains qui sont importantes dans le cas de l'échantillon D en comparaison avec celle de l'échantillon C. Cependant cette explication nécessite d'autres mesures complémentaires sur un nombre plus important d'échantillon préparés avec différentes conditions de dépôts. Parmi les mesures complémentaires, on peut citer la mesure du constant diélectrique complexe, sensible à la distribution et à la fréquence du champ électromagnétique local dans l'échantillon.

Tableau 3.4a: fréquences des modes de vibration IR de la littérature et celles observées dans les spectres Raman des dépôts C et D de SnO₂ non dopé en couches minces

SnO ₂ Nanostructures	Modes actifs IR				Réfs.
	A _{2u} (cm ⁻¹)		E _u (cm ⁻¹)		
	TO	LO	TO	LO	
Couche mince	477	705	244	276	[89]
	465	704	293	366	
	499	690	618	710	
			243	273	
			284	368	
			605	757	
			239		
			307		
			552		
			243		
			320		
Echantillon C	705		245, 294, 600		Nos résultats
Echantillon D	705		245, 294, 600		
Nano particules	461		615		[87]
	512		651		
	477		618		
			286		
			297		
			293		
Poudre	477	705	244	272	[90]
			293	366	
			618	710	
	465	704	243	273	
			284	368	
			605	757	

Elle est souvent explorée pour obtenir des informations sur les modifications structurales, les mécanismes de transport et le comportement des défauts d'un matériau solide.

Conclusion :

SnO₂ poly cristallin en couche mince déposé sur des substrats en verre a été élaboré par la technique CVD. La diffraction des rayons X a montré que les dépôts sont de phase cristalline de structure rutile. L'analyse détaillée en utilisant l'AFM a révélé que la morphologie de nos échantillons de SnO₂ dépend du flux d'oxygène. Seuls trois modes de vibration Raman A_{1g}, B_{2g} et E_g et deux modes de vibration IR A_{2u} et E_u sont détectés dans le spectre Raman.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons déposé de l'oxyde d'étain en couches minces sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur (APCVD), et examiner les propriétés structurales, morphologique et de spectroscopie Raman

Nous avons étudié les propriétés structurales par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) pour différents flux d'oxygène. Pour analyser les spectres DRX, nous avons utilisé le logiciel X powder. Les résultats d'analyse des spectres DRX montrent que nos dépôts de SnO₂ sont poly cristallins, de structure rutile, caractérisé par un degré de cristallinité élevé et une orientation préférentielle (110).

Nous avons examiné l'évolution en fonction du flux d'oxygène de la morphologie de la surface en utilisant un microscope à force atomique (AFM). Les images AFM montrent que la rugosité de la surface de nos dépôts de SnO₂ est importante. Nous avons estimé la taille moyenne des grains par le logiciel Gwyddion et nous avons observé que celle-ci dépend fortement du flux d'oxygène.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour déterminer les modes de vibration de nos dépôts. Sur la base de l'analyse comparative avec de nombreux travaux, nous avons pu identifier quatre sortes de modes de vibration : modes Raman de SnO₂ rutile, modes additionnels infrarouges, modes additionnels de surface et des modes additionnels non identifiés.

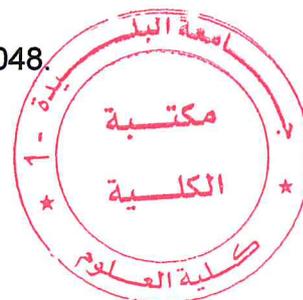
Nous avons établi clairement l'effet du flux d'oxygène, de la morphologie et de la taille des grains sur la finesse et l'intensité des modes de vibration Raman. Il ressort de l'analyse de ces effets, le rôle important des sites d'oxygène vacants dans le contrôle du degré de cristallinité et des modes de vibration de nos dépôts de SnO₂ en couches minces. Toutefois l'absence de bases de données propres aux spectres Raman de SnO₂ nanostructures comme dans le cas des spectres DRX nécessite des analyses complémentaires pour déterminer le rôle exact de la présence des sites d'oxygène vacants. Les récents développements de codes de calcul nous donne au moins l'opportunité de calculé et ainsi de prédire les intensités Raman pour une meilleure identification expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Robertson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 4767
- [2] Ph. Barbarat et al. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2547
- [3] Ph. Barbarat, S. F. Matar, *Comput. Mater. Sci.* 10 (1998) 368
- [4] K. Wetchakun et al. *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 580-591
- [5] J. Ma et al. *Sensors and Actuators B* 216 (2015) 72-79
- [6] Z.W. Chen et al. *Progress in Materials Sciences* 56 (2011) 901-1029
- [7] S. Das, V. Jayaraman *Progress in Mat. Science* 66 (2014) 112–255
- [8] Comini et al. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1869-1871
- [9] Xu C et al. *Sens. Actuat. B chem.* 3 (1991) 147-155
- [10] Min B-K , Choi S-D *Sens. Actuat. B chem.* 98 (2004) 239-246
- [11] Chappel et al. *Langmuir* 18 (2002) 3336-3342
- [12] Green ANM et al. *J. Phys. Chem B* 109 (2005) 12525-12533
- [13] Gorrn P. et al. *Adv. Mater* 18 (2006) 738-741
- [14] Martin-Palma RJ et al. *Sol. Energ. Mat. Sol C* 53 (1998) 55-66
- [15] M. Batzill, U. Diebold *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47–154
- [16] S. Y.Huang et al. *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 141108
- [17] Y. D. Wang et al. *Sens. Actuators B* 145 (2010) 847-853
- [18] A. Boumeddiene et al. *Applied Surface Science* 284 (2013) 581–587
- [19] X. Q. Liu et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* 12 (1996) 130-134

- [41] Gupta et al. J. Chem. Phys. 132 (2010) 194702
- [42] Sanjay D. Gupta J. Raman Spectrosc. 44 (2013) 926-933
- [43] Renaud Schleck Thèse de doctorat Univ. Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010
- [44] R. S. Katiyar et al. Journal of Physics C: Solid State Phys. volume 4 N°15 (1971)
- [45] F. Gervais and Kress Phys. Rev. B Condens Matter 15, 31(8) (1985) 4809
- [46] H. Richter et al. Solid State Commun. 39 (1981) 625-629
- [47] A. Azam et al. Journal of Alloys and Compounds 523 (2012) 83-87
- [48] L. P. Chikhale et al. Mat. Sci. in Semiconductor Processing 27 (2014) 121-129
- [49] L.P. Chikhale et al. Ceramics International 40 (2014) 2179–2186
- [50] H.T. Feng et al. Physica E 41 (2009) 1640–1644
- [51] S. Mehraj et al. Physica E 65 (2015) 84–92
- [52] Y.M. Lu et al. Thin Solid Films xxx (2015) xxx–xxx (in press)
- [53] L. Sangaletti et al. Journal of the European Ceramic Soc. 19 (1999) 2073-2077
- [54] Frank-Van der Merwe J. Physique Lett. Vol 39,16(1978) 283-286
- [55] B. Laville Saint Martin Thin Solid Films 6 (1970) 359-377
- [56] P. Miiller , R. Kern Applied Surface Science 102 (1996) 6-11
- [57] S. Haireche Thèse de Doctorat en Physique Univ. Blida1 (2013)
- [58] M Barrière et al Nucl Instr and Meth in Phys Research A 741 (2014) 47–56
- [59] Elem of X-Ray Diffr. B. D. Cullity. Addison-Wesley Publi Company, INC.1978.
- [60] W. L. Bragg. 1942 Nature. 149. 511.
- [61] Olivier Pietrement Thèse de Doctorat Univ. de Reims Champagne-Ardenne(2000)

- [20] J. Ma. et al. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 503
- [21] T. S. Itoh et al. *Sens. Actuators B* 187 (2013) 135-141
- [22] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* 121 (1928), p. 3048.
- [23] G. Wolff *Z. Kristallogr. Mineral.* 34 (1901) 449
- [24] A. Beltra'n et al. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 635.
- [25] J. Oviedo, M.J. Gillan *Surf. Sci.* 463 (2000) 93
- [26] P.A. Mulheran. J.H. Harding *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 1 (1992) 39
- [27] B. Slater et al. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10644.
- [28] W. Bergermayer I. Tanaka *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 909
- [29] M. Batzill, A.M. Chaka, U. Diebold, *Europhys. Lett.* 65 (2004) 61
- [30] S. Mehraj et al. *Thin Solid Films* 589 (2015) 57–65
- [31] Y.M. Lu et al. *Vacuum xxx* (2015) 1-6 (in press)
- [32] S.H. Sun et al. *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 103–107
- [33] L. Li. *Materials Letters* 98 (2013) 146–148
- [34] P. Sangeetha et al. *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1634-1639
- [35] V. Agrahari et al. *Journal of Alloys and Compounds* 622 (2015)48–53
- [36] V. Bonu et al. DOI 10.1002 / jrs. 4747 *J. Raman Spectrosc.* (2015)
- [37] B. Cheng et al. *Materials Chem. and Phys.* 129 (2011) 713–717
- [38] Z. R. Dai et al. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1274-1279
- [39] I. Erdem et al. *Journal of Alloys and Compounds* 633 (2015) 272-279
- [40] R. A. Casali et al. *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 135404



- [62] Jenő Solyom Fundamentals of the Physics of Solids Volume I Structure and Dynamics Springer Berlin Heidelberg New York
- [63] S. Haireche Thèse de Magister Univ. Blida1 (2003)
- [64] J. Daniel Martin a soft Pac for Powder X-RAY Diff analyse Vers 2004.82
- [65] American Society for Testing and Materials Cliché de Debye-Scherer
- [66] The Rietveld Method. Ed. By R. A. Young Oxford University Press (1993)
- [67] gwyddion –user-guide-xhtml-en.tar.gz
- [68] J. Geurts, S. Rau et al. Thin Solid Films, 121 (1984) 217-225
- [69] K Parlinski and Kawasoe, Y 2000 Eur .phys.J.B 13 679
- [70] Z.W. Chen et al. Progress in Materials Science 56 (2011) 901–1029
- [71] H. Goncharov et al. J. phys.Rev (2003) B 67 174 110
- [72] Baochang cheng et al. Materials chemistry and physics 129(2011)713-717
- [73] Z.W. Chen et al .Progress in Materials Science 56 (2011) 901–1029
- [74] Parlinski K and Kawasoe. Eur .phys. J.B (2000)13 679
- [75] Z.W. Chen et al. Progress in Materials Science 56 (2011) 901–1029
- [76] Sumaira Mehraj et al. Thin Solid Films 589 (2015) 57–65
- [77] Y.M. Lu et al. Thin Solid Films xxx (2015) xxx–xxx
- [78] J.geurts, S. Rau et al. Thin Solid Films, 121 (1984) 217-225
- [79] Parlinski K and Kawasoe Y 2000 Eur .phys.J.B 13 679
- [80] H.Goncharov et al. J.2003 phys.Rev B 67 174110
- [81] J.Geurts et al.thin solid films 121(1984)217-225

- [82] B. Thangaraju, thin solid films 402(2002)71-78
- [83] R. Summit, J. Appl. phys 39 (1968)3762
- [84] A. Diéguez et al. J. Appl. Phys. 90 (2001) 1550
- [85] Chang –yeaul, Kim Doh-Hyung Riu Materials chemistry and phys 148(2014)810-817
- [86] Mira Risti et Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 270–280
- [87] M. Ocafia, C.J. Serna et al. Solid States Ionics 63-65 (1993) 170-177
- [88] Baochang cheng et al./ Materials chemistry and physics 129(2011)713-717
- [89] P. S. Peercy and B. Morosin, Phys. Rev. B 7, 2779 (1973)
- [90] Z. Liua Applied Surface Science 347 (2015) 265–268