

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique des matériaux

Thème :

**Etude de la corrélation entre les modes de vibrations de
SnO₂ non dopé et dopé à l'Antimoine (Sb)**

Présenté par :

SADAoui RYMA

Laboratoire : LASICOM

M ^{me} S.Ouir	MCB	USB1	Président
M ^s A.Boumeddiene	MCB	USB1	Encadreur
M ^s Boutahraoui	MCB	USB1	Examineur

Blida, septembre 2018

الطبيقي لثنائي أكسيد القصدير SnO_2 غير المطعم أو المطعم بالانتيموان (Sb) زجاج باستعمال طريقة التفاعل الكيميائي في وسط غازي CVD, الشرائح المتحصل عليها تم معاينتها بواسطة تقنيات دراسة الاهتزازات المطيافية Raman IR. الترددات الاهتزازية الملاحظة في الأطياف تحت الحمراء والرم , تم تعيين أنماطها الاهتزازية الأساسية LO TO المكافئة لها المعطاة عن طريق نظرية المجموعات وأيضا م الأنماط الاهتزازية الإضافية .

الترددات الموافقة للأنماط الأساسية تم حسابها باستعمال طريقة الدورية SCF-LCAO-DFT قة بينها وبين الأنماط الأساسية ل SnO_2 الروتيل والجزئ المعزول الكلمات المفتاحية:ثنائي أكسيد القصدير, التفاعل الكيميائي في وسط غازي, التطعيم, دراسة الاهتزازات المطيافية ,الصفائح الرفيعة, DFT.

Résumé :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé à l'antimoine (Sb) (ATO) en couches minces a été déposé sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par des mesures de spectroscopie infrarouge (IR) et Raman. Les fréquences observées dans les spectres IR et Raman de l'ATO sont assignées aux modes de vibration fondamentaux TO et LO établis par la théorie des groupes et à différentes sortes de modes additionnels. Les fréquences assignés aux modes fondamentaux de l'ATO sont calculés par la méthode SCF-LCAO-DFT/ (LDA, B3LYP, BLYP, B3PW, PWGGA) périodique et corrélés aux modes de vibration de SnO_2 rutilé et aux modes de la molécule SnO_2 isolée.

Mots clés : Dioxyde d'étain, Déposition chimique en phase vapeur, dopage, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, couches minces, DFT, tenseur de la constante diélectrique, corrélation

Abstract:

Tin dioxide (SnO_2) and antimony doped tin dioxide (ATO) thin layers were grown on glass substrates by chemical vapor deposition technic. Infrared and Raman spectroscopy were used to characterize the deposited thin layers. The observed frequencies in the IR and Raman spectrum of the ATO were assigned to the fundamental TO and LO mode which are done by group theory and other additional modes. The assigned frequencies to the fundamental mode of the ATO are calculated by the periodic SCF-LCAO-DFT/ (LDA, B3LYP, BLYP, B3PW, PWGGA) method and correlate to the vibrational mode of the rutile SnO_2 and to the vibrational mode of the isolated SnO_2 molecule.

Keywords: Tin dioxide, Chemical vapore deposition, doping Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, Thin layers, DFT, Dielectric tensor, correlation

Remerciements

A la fin de ce chemin orné d'un master en physique des matériaux, je tiens à exprimer tous mes reconnaissances au grand DIEU qui m'offre cette réussite.

J'exprime ensuite tous mes remerciements à monsieur le docteur A.BOUMEDDIENE qui m'a encadré durant ce travail et m'a enseigné pendant mes études et je reconnais tous ses efforts et ses conseils pleines de sagesse.

Un très grand remerciement à monsieur le directeur de LASICOM le professeur M.DERBAL pour tous ses efforts qui nous ont facilité nos travaux dans ce laboratoire.

Un remerciement à M^s BOUTAHRAOUI et M^{Me} S.OUIR membres de l'équipe de LASICOM qui m'ont honoré de leur présence comme jury de soutenance.

Un remerciement spécial à madame H.OULDARAB qui m'a soutenu pendant mes études expérimentales au laboratoire.

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM : monsieur le docteur REKIK BRAHIM, madame F.Bouamra .

Un grand remerciement aussi à M^{lle} N.BOUCHELAGEM qui m'a donné son temps et son aide pendant ce travail et à tous mes collègues de promotion et je profite de leur souhaiter tous le succès et le bonheur et à tous ceux qui ont participé à ce travail.

Dédicaces

« *Aucun rêveur n'est trop modeste, aucun rêve n'est trop grand* »

*Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Nous prions Dieu que cette soutenance Fera signe de
persévérance
Et que nous serions enchantés Par notre travail honoré
Je dédie ce mémoire a....*

*A mes parents, Pour l'éducation pour leurs patiences et
leurs sacrifices.*

A mon frère et à ma sœur ;

A mes chères tentes ;

A tous mes proches ;

A tous mes ami(e)s ;

A tous ceux que j'aime.

Table des matières

Introduction.....	13
Chapitre(1) :Etat de l'art.....	15
1. Introduction.....	15
2. Propriétés structurales de SnO ₂	15
3. Techniques de dépôts et microstructure de SnO ₂ en couches mince.....	20
4. Méthodes de caractérisation structurale classique de SnO ₂ en couche mince.....	22
4.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB) et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX)	22
4.2 Microscope Electronique à Transmission (MET).....	22
4.3 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	22
4.4 Diffraction de Rayons X (DRX).....	22
4.5. Diffraction des électrons lents (LEED).....	22
4.6. Diffraction des électrons rapides (RHEED).....	23
4.7. Spectroscopie IR et Raman.....	23
5. Propriétés électriques et optiques uv-visible.....	23
5.1 Intrinsèques.....	23
5.2 Extrinsèques.....	24
6. Propriétés vibrationnelles.....	24
6.1 Microstructure.....	24
6.2 Spectre de phonons.....	25
6.3 Spectroscopie Raman de SnO ₂ rutile.....	25
6.4. Dopage.....	26
Chapitre2 : Matériel et méthodologie.....	27
1. Introduction.....	27
2. Dépôts de SnO ₂ en couches minces par la technique CVD.....	28

3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR).....	29
3.1 Théorie de la vibration du réseau cristallin	30
3.2 Informations fournies par la spectroscopie IR.....	34
3.3 Technique de spectroscopie optique infrarouge (IR).....	35
4. Spectroscopie vibrationnelle optique Raman.....	36
4.1 Informations fournies par la spectroscopie Raman.....	36
4.2 Spectre Raman.....	36
4.3 Approche classique de la diffusion élastique et inélastique	38
4.4 Règles de sélection des transitions vibrationnelles	40
4.5 Technique de mesure et appareillage	40
5. Méthodes de calcul ab-initio.....	41
5.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	43
5.2. Approximation de Hartree-Fock.....	43
5.3. Théorie de la fonctionnelle de densité	44
5.3.1. Méthode de Hohenberg et Kohn	45
5.3.2. Approche de Kohn-Sham	46
6. Potentiel d'échange et de corrélation.....	47
6.1. Approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation)	48
6.2. Approximation de gradient généralisé (GGA :Generalized Gradient Approximations).....	48
6.3.Fonctionnelle hybride (B3LYP).....	49
7.Les bases de fonctions orbitales atomiques.....	49
8. Code de calcul CRYSTAL.....	50
Chapitre 3 : Résultats et discussions.....	51
1. Introduction.....	51
2. Propriétés structurales de SnO ₂ en couches minces non dopé et dopé Sb	51

2.1	Technique de dépôt et conditions expérimentales	51
2.2	Epaisseur et paramètres optiques	52
2.3	Propriétés structurales	52
3.	Spectres optiques IR et Raman des dépôts de SnO ₂ en couches minces.....	54
3.1	Description des modes vibration des cristaux	54
3.2	Modes IR et Raman fondamentaux de SnO ₂ rutile	55
3.3.	Mesure des spectres optiques IR et Raman	56
3.4.	Méthode Analyse expérimentale des spectres IR et Raman	57
3.5	Attribution des fréquences IR et Raman aux modes de vibration fondamentaux et additionnels	59
4.	Modèle géométrique, détails et méthode de calcul	67
4.1	Modèles géométriques	67
4.2	Méthode et code de calcul	69
4.3	Bases de fonctions orbitales atomiques	69
4.4	Paramètres de calcul	71
5.	Résultats et discussions	71
5.1	Tenseur de la constante diélectrique	71
5.2	Assignement des fréquences aux modes de vibration TO et LO - comparaison avec l'assignement expérimental	72
5.3	Corrélation entre les modes de SnO ₂ non dopé, dopé Sb et de la molécule SnO ₂	76
5.3.1	Corrélation à partir des tables de caractère.....	77
5.3.2	Corrélation expérimentale entre les spectres.....	79
5.3.3	Corrélation entre déplacements des atomes	79

Liste des figures

Fig. 1.1 : Cellule unité de (a) l'oxyde stanneux et (b) l'oxyde stannic.....	15
Fig.1.2 a : morphologie de SnO ₂ nanostructure (a) SnO ₂ film mince [30], (b) SnO ₂ nano spiral, (c) SnO ₂ nanowire , (d) SnO ₂ nanowire sous forme de tube vertical, (e) SnO ₂ nanobelts et (f) SnO ₂ nanoribbon.....	17
Fig.1.2 b : morphologie de SnO ₂ nanostructure (g) SnO ₂ nanozigzag, (h) SnO ₂ nanorod, (i) SnO ₂ nanotube, (j) SnO ₂ nanooctaèdre, (k) SnO ₂ nanocube et (l) SnO ₂ nanosphère.....	18
Fig.1.3 : structures cristallines polymorphes de SnO ₂ . (a) rutile ($P_{4/m}$) et de type CaCl ₂ (F_m), (b) type β -PbO ₂ (P_b), (c) type pyrite ($P_{u\bar{3}}$), (d) type ZrO ₂ (P_b), (e) type fluorine ($F_{m\bar{3}m}$) et (f) type cotunnite (F_{ni}).....	19
Fig.1.4 : Spectres DRX (a) de SnO ₂ rutile et polymorphes en fonction de la pression dans la gamme 10-80 Gpa.....	20
Fig.1.5 : Images AFM de SnO ₂ en couche mince préparé par les techniques (a) spray pyrolysis sur substrat en verre à T=400°C [1.45], (b) L-CVD [1.45] (c) spray pyrolysis sous atmosphère air [1.47] et (d) sol-gel technique sur substrat en verre.....	21
Fig.1.6 : Structure de bandes de SnO ₂ (a) et spectre de transmittance dans uv-visible (b) de SnO ₂ non dopé et dopé Sb en couches minces	24
Fig.1.7: courbes de dispersion de SnO ₂ polymorphes dans les structures (a) rutile (Pression ambiante), (b) Cacl ₂ (7.07GPa), (c) type β -PbO ₂ (9.75GPa), (d) type Pyrite(15GPa),.....	25
Fig.2.1: Dispositif expérimental de la technique CVD.....	28
Fig.2.2 : structure cristalline unidimensionnelle diatomique.....	31
Fig.2.3 : courbes de dispersion des phonons (a) dans la première zone de Brillouin et (b) un exemple de dispersion des phonons optique et acoustique suivant la direction réticulaire.....	32

Fig.2.4 : spectres des énergies vibrationnelle (a) et rotationnelle (b) des états stationnaires, et transitions entre les niveaux correspondants.....	34
Fig.2.5 : Spectre (a) de vibration harmonique et (b) mécanismes de transitions vibrationnelles.....	37
Fig.2.6: Mécanismes de diffusion dans le phénomène Raman.....	38
Fig.2.7: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	41
Fig.3.1 : Spectre DRX et cellule unité de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats de verre par la technique CVD.....	53
Fig.3.2 : Nomenclature des modes de vibration moléculaires.....	54
Fig.3.3: Spectres d'absorbance IR et Raman de SnO ₂ polycristallin non dopé et dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats de verre par la technique CVD.....	57
Fig.3.4 : Modèles de super cellules utilisés pour le calcul des modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ (a) non dopé, (b) dopé Sb et (c) du tenseur de la constante diélectrique de SnO ₂ dopé Sb avec un rapport de concentration atomique Sb/Sn = 6.66%.....	68
Fig.3.5a: Corrélation des modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ rutile (D _{4h}) non dopé, dopé Sb (D _{2h}) et des molécules isolées de symétrie ponctuelle respective D _{2h} et C _{2v}	80
Fig.3.5b: Corrélation des modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ rutile (D _{4h}) non dopé, dopé Sb (D _{2h}) et des molécules isolées de symétrie ponctuelle respective D _{2h} et C _{2v}	81

Liste des tableaux

Tableau 1.3 : fréquences des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin de SnO ₂ rutile.....	26
Tableau 3.1 : Conditions expérimentales optimales de dépôt de SnO ₂ non dopé et dopé Sb en couches minces par la technique CVD.....	52
Tableau 3.2 : Paramètres du réseau cristallin de (a) SnO ₂ monocristallin rutilés et (b) SnO ₂ poly cristallin en couches minces non dopé et dopé Sb déposés sur des substrats en verre par la technique CVD.....	53
Tableau 3.3 : Description des modes de vibration fondamentaux établis par la théorie des groupes.....	55
Tableau 3.4a: Modes de vibration Raman et modes IR observés dans le spectre Raman(a) fondamentaux et (b) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic. L'unité est cm ⁻¹	61
Tableau 3.4b: Modes de vibration Raman et modes IR observés dans le spectre Raman(a) fondamentaux et (b) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic. L'unité est cm ⁻¹	62
Tableau 3.5a: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.....	63
Tableau 3.5b: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.....	64
Tableau 3.5c: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.....	64

Tableau 3.5d: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.....	65
Tableau 3.5f: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.....	66
Tableau 3.6: Tenseur de la constante diélectrique (a) de SnO ₂ non dopé et (b) SnO ₂ dopé Sb.....	71
Tableau 3.7a : Calcul LDA des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO ₂ non dopé et dopé Sb.....	73
Tableau 3.7b : Calcul BLYP des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO ₂ non dopé et dopé Sb.....	74
Tableau 3.7c : Calcul B3LYP des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO ₂ non dopé et dopé Sb.....	75
Tableau 3.7 : tables de caractère (a) du groupe D_4^1 de SnO ₂ bulk de réseau cristallin tétragonal P, (b) du groupe de site occupé par l'atome Sb et (c) du groupe ponctuel de la molécule isolée SnO ₂	78
Tableau 3.8 : Corrélation entre les modes de vibration de Sn ₂ O ₄ , SnSbO ₄ et la molécule SnO ₂ isolée.....	79

INTRODUCTION

Le dioxyde d'étain (SnO_2) non dopé est un matériau semi-conducteur appartenant à la classe des oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui combinent la conductivité électrique avec la transparence optique. Le dioxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) appartient aussi à la famille des matériaux transparents et conducteurs (TCO). Il montre une forte stabilité thermique et chimique, une bonne résistance à l'humidité, une durabilité mécanique et produit à faible coût. SnO_2 ou l'ATO sous forme de couches minces, de poudre ou nanostructure sont utilisés dans les cellules photovoltaïques, les phototransistors, l'affichage à cristaux liquides, les capteurs optiques, les capteurs de gaz, les électrodes transparentes, les réflecteurs infrarouges et autres dispositifs optoélectroniques [1].

SnO_2 et l'ATO sont produits par divers procédés chimique et physique sous forme monocristallin, polycristallin et nano cristaux [2]. Outre leurs propriétés électriques et optiques intéressantes, c'est cette capacité de pouvoir manipuler leur forme et leur taille qui les rendent très attractifs dans divers domaine de la nanotechnologie. A l'échelle nanométrique, les propriétés de l'ATO sont mal connues, d'où l'intérêt que lui portent plusieurs disciplines de la recherche scientifique sur les nanomatériaux.

L'étude des propriétés vibrationnelles de L'ATO nanocristallin ou en couches minces, déposé sur des substrats divers tels que les verres, les métaux et les oxydes est un sujet d'intérêt pour de nombreux travaux de recherche. La littérature abondante et d'actualité traitant de ce sujet on est témoin de cet intérêt. Comprendre la relation qui existe entre la microstructure, la concentration du dopant Sb, les sites d'oxygène vacants, les vibrations de la surface et les propriétés vibrationnelles des ATO est un sujet de recherche non encore résolu.

La spectroscopie infrarouge (IR) et Raman est une technique de caractérisation optique qui est régulièrement utilisée pour examiner les propriétés vibrationnelles de l'ATO. La mesure du spectre de transmittance ou de la réflectance en fonction de la fréquence excitatrice IR permet de visualiser les différents modes de vibrations au sein de l'ATO. Les techniques d'IR peuvent aussi révéler des

informations sur la formation des liaisons entre atomes et la structurale cristalline locale de l'ATO.

Le présent travail consiste à mesurer et analyser les spectres optiques infrarouges (IR) et Raman de dépôts d'ATO en couches minces sur des substrats en verre. Les dépôts sont réalisés par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD).

L'analyse porte essentiellement sur l'assignement aux modes de vibration des fréquences observées dans les spectres expérimentaux IR et Raman des dépôts d'ATO en les corrélant aux modes de SnO_2 rutile non dopé. Les fréquences sont assignées aux modes de vibration de l'ATO par comparaison aux fréquences des modes de vibration de SnO_2 monocristallin, poly cristallin, de dimension réduite, non dopé et dopé avec des espèces métalliques de la littérature. L'assignement des fréquences aux modes de vibration fondamentaux de l'ATO est examiné par le calcul ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT).

Le manuscrit contenant cette étude est structuré trois chapitres :

Le premier chapitre comprend l'état de l'art des propriétés structurales et vibrationnelles de SnO_2 non dopé et dopés avec des espèces métalliques entre autres Sb. Le second chapitre est consacré à la description de la technique CVD, des méthodes de caractérisation optique infrarouge et Raman et méthodes de calcul ab-initio. Dans le chapitre trois, nous présentons les résultats et discussion de l'assignement des fréquences observées dans les spectres IR et Raman aux modes de vibration de l'ATO et leur corrélation aux modes de vibration de SnO_2 non dopé et aux modes de vibration de la molécule SnO_2 isolée. Nous terminons par une conclusion générale ou sont rappelés les résultats remarquables de ce travail et perspectives.

CHAPITRE1 : ETAT DE L'ART

1. Introduction

Le présent chapitre est une synthèse d'un grand nombre de travaux sur L'oxyde d'étain. Il est orienté essentiellement vers les propriétés qui nous servent de support d'analyse dans le présent travail à savoir les propriétés spectroscopiques et vibrationnelles de L'oxyde d'étain monocristallin et nanocristallin. 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. Il est largement utilisé dans les capteurs de gaz, les cellules solaires, comme électrodes transparentes dans les panneaux d'affichage et autres revêtements de fenêtre architecturaux . SnO_2 nanostructures tels que SnO_2 nano poudre, SnO_2 nano fil, SnO_2 rubans ont été largement étudiés. Comparées à SnO_2 monocristallin ou en couches minces. Ils ont de nombreux avantages :excellente réactivité chimique, rapport surface/volume très grand, dopage par divers métaux de transition, ...

2. Propriétés structurales de SnO_2

IL existe deux phases stables de l'oxyde d'étain [3] : L'oxyde stannique de formule SnO_2 et l'oxyde stanneux SnO (fig.1.1).Les deux phases sont possibles grâce à la double valence de l'étain et sont déterminées par le taux d'oxygène présent dans la structure. L'oxyde stannique, plus stable que l'oxyde stanneux, a fait du premier un matériau plus intéressant sur le plan applications et recherche scientifique.

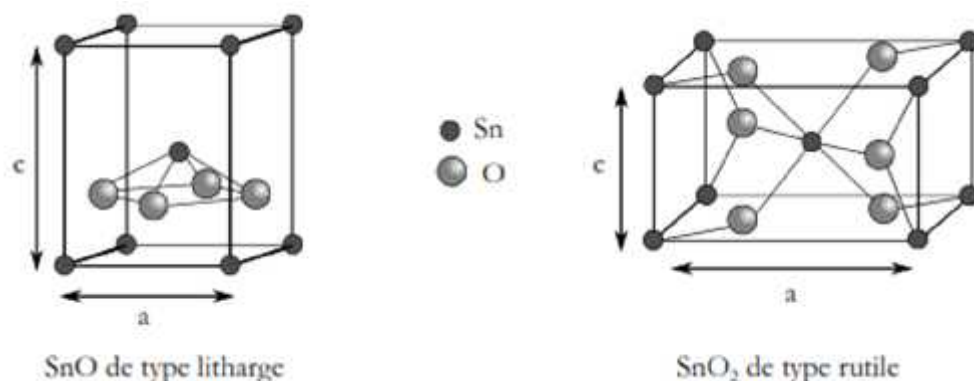


Fig. 1.1 : Cellule unité de (a) l'oxyde stanneux et (b) l'oxyde stannique

SnO₂ de dimensions nanométriques présente une large fraction d'atomes de surface par unité de volume. Il en résulte qu'à cette échelle, la présence des défauts et contraintes de surfaces deviennent importante qu'en volume. Les propriétés physiques de SnO₂ seront alors gérées essentiellement par celles de la surface[4]

Un aperçu sur la littérature révèle que la tendance générale de la morphologie de SnO₂ nanostructure est répartie en trois grandes familles (fig1.2) :

a - Nanorods ; nanofils ; nanobelts ; nanotubes alignés et nanotubes aléatoires.

b - Nanosphères ; nanocubes creux et nanocubes denses

c – Nanopyramides ; nanotétrapodes ; nanopaillettes et nanofeuillets

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_4^1 (P_4/m). 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 faussées 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 SnO₂ possède aussi plusieurs autres formes polymorphes qu'on obtient à partir de la phase SnO₂ rutile lorsque celle-ci est soumise à une pression mécanique élevée (fig.1.3b-f) [4].

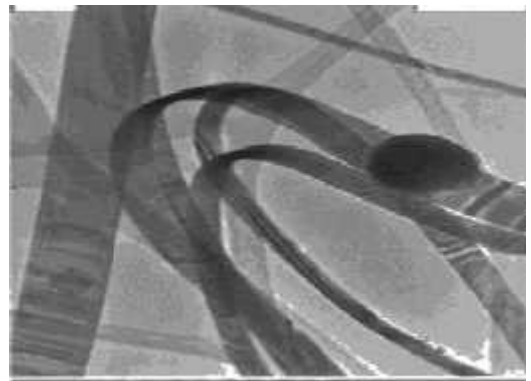
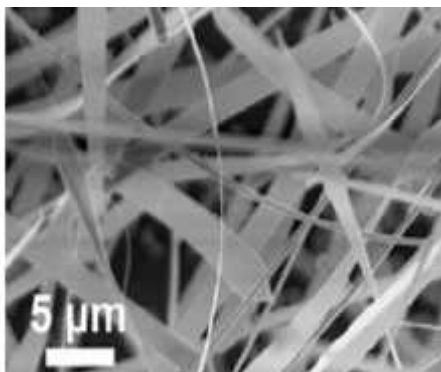
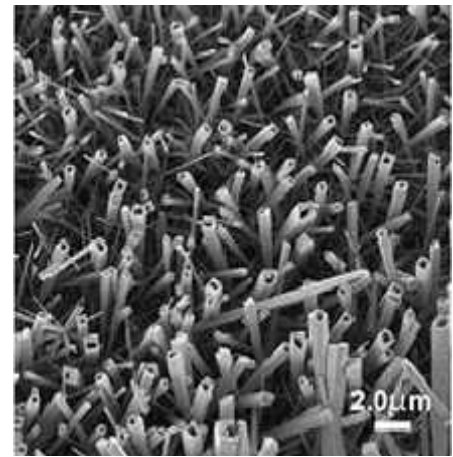
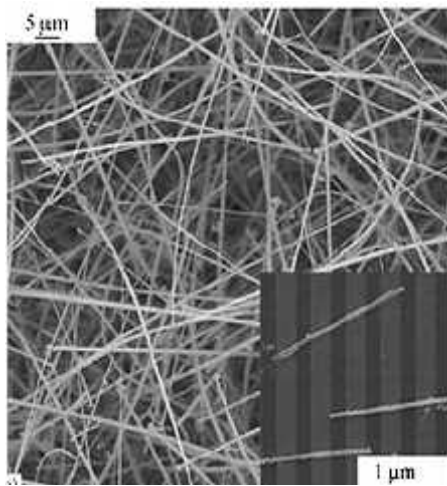
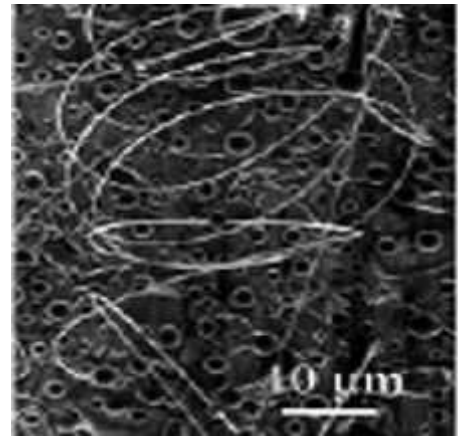
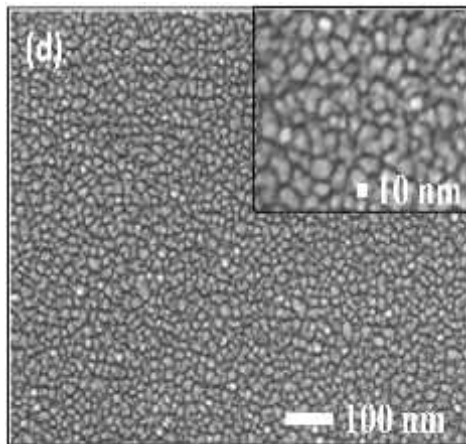


Fig.1.2 a : morphologie de SnO₂ nanostructure (a) SnO₂ film mince [5], (b) SnO₂ nano spiral, (c) SnO₂ nanowire, (d) SnO₂ nanowire sous forme de tube vertical, (e) SnO₂ nanobelts et (f) SnO₂ nanoribbon[4]

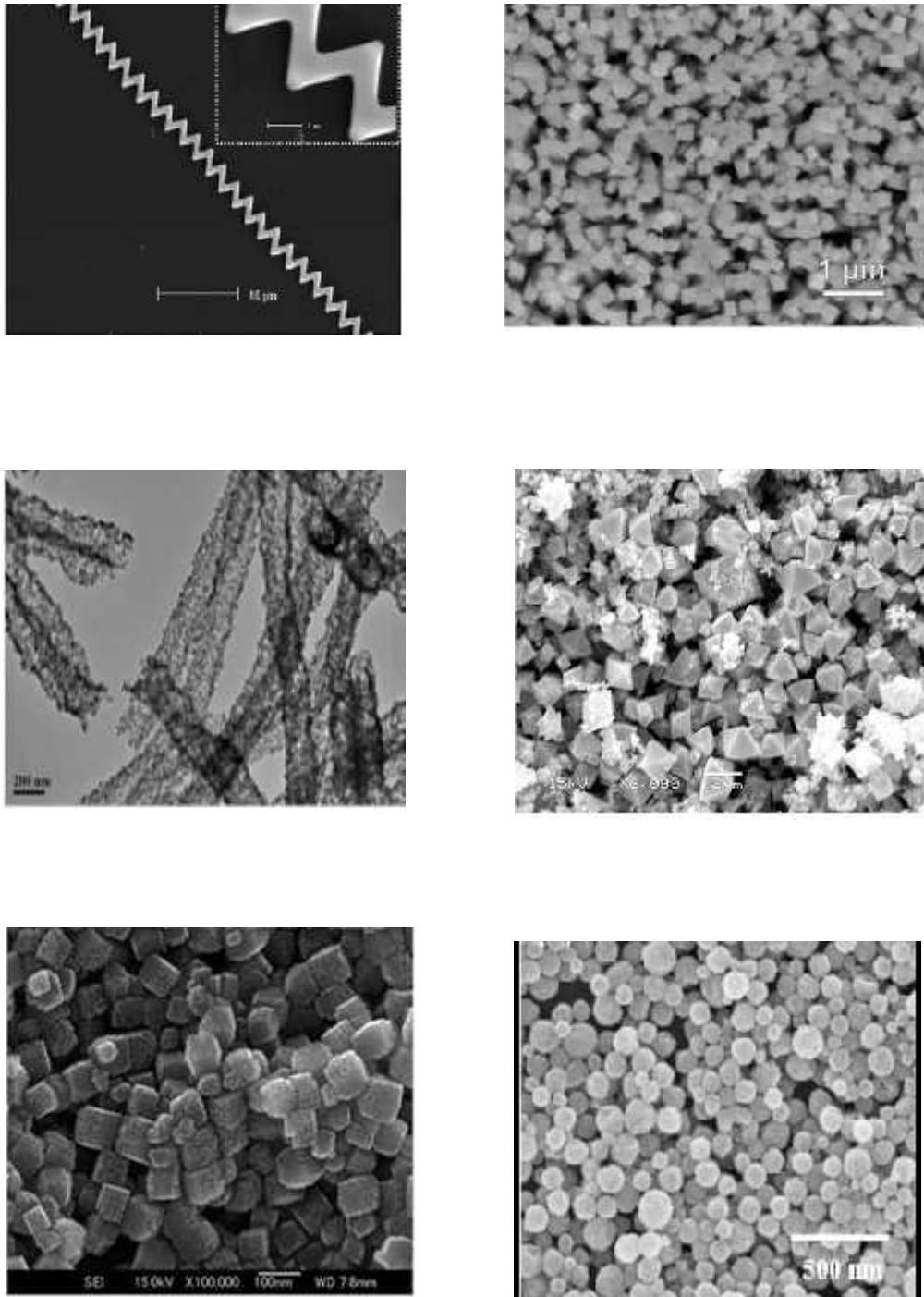


Fig.1.2 b : morphologie de SnO₂ nanostructure (g) SnO₂ nanozigzag (h) SnO₂nanorod (i) SnO₂ nanotube (j) SnO₂nanooctaèdre (k) SnO₂ nanocubeet (l) SnO₂ nanosphère [4]

L 'effet de la pression sur SnO₂ 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.1.3). Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) correspondant est représenté en figure 1.4 [4]

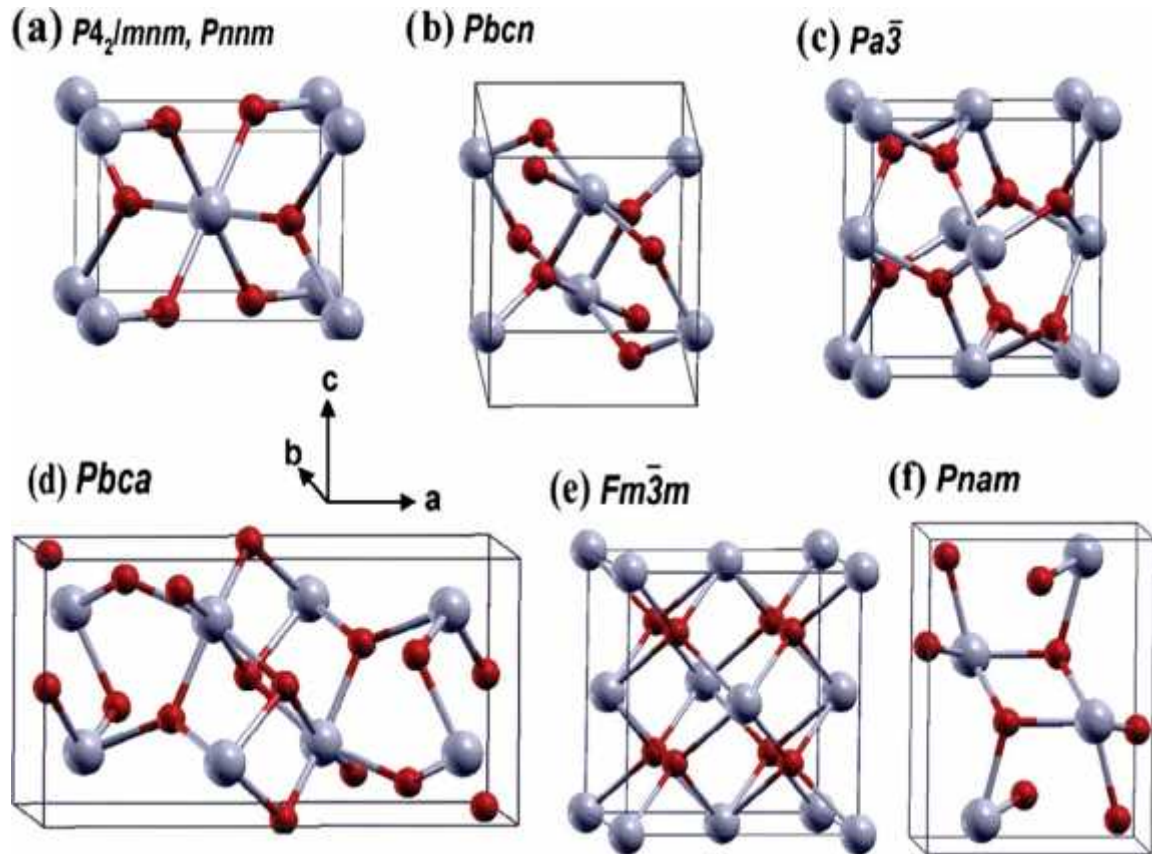


Fig.1.3 : structures cristallines polymorphes de SnO₂. (a) rutile ($P4_2/mnm$) et de type CaCl₂ ($Pnnm$), (b) type -PbO₂ ($Pbcn$), (c) type pyrite ($Pa\bar{3}$), (d) type ZrO₂ ($Pbca$), (e) type fluorine ($Fm\bar{3}m$) et (f) type cotunnite ($Pnam$)

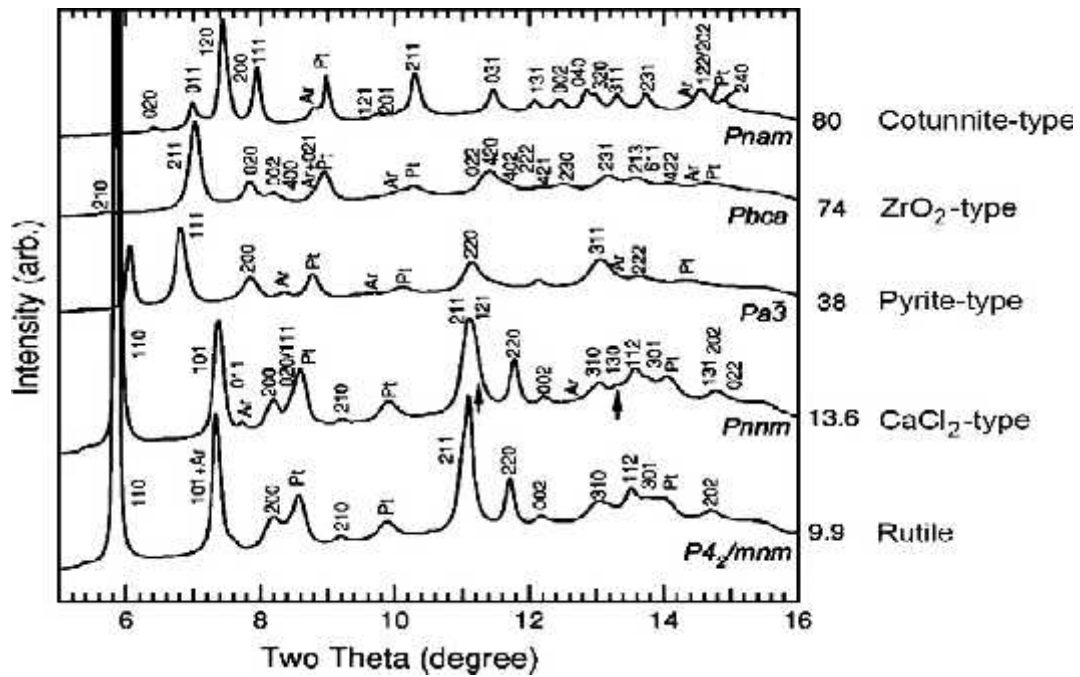


Fig.1.4 : Spectres DRX (a) de SnO₂ rutile et polymorphes en fonction de la pression dans la gamme 10-80 Gpa

3. Techniques de dépôts et microstructure de SnO₂ en couches minces

Il existe plusieurs méthodes pour produire SnO₂ en couche mince. Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt atomique de la couche, le dépôt par laser pulsé, l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), spray pyrolyse, oxydation électrolytique plasma, pulvérisation de faisceau ionique, dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD), sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [6,7], SILAR, etc... 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 et stœchiométrique sur des substrats complexes, donc appropriés pour l'exploitation commerciale. Plusieurs études ont utilisé la technique CVD pour produire des films minces de SnO₂ en utilisant différents types de précurseurs.

Les propriétés microstructurales sont la taille des cristallites, la forme des cristallites, la rugosité en surface et l'homogénéité de la distribution des cristallites.

Elles sont fréquemment étudiées en raison de leur influence sur les propriétés électriques, optiques, vibrationnelles de SnO₂ en couche mince. La microstructure de SnO₂ en couches minces dépend de la technique, de la nature du substrat sur lequel on dépose SnO₂ et des conditions de dépôts. La figure 1.5 illustre différentes morphologies de SnO₂ en couches minces obtenues par différentes techniques[8-10].

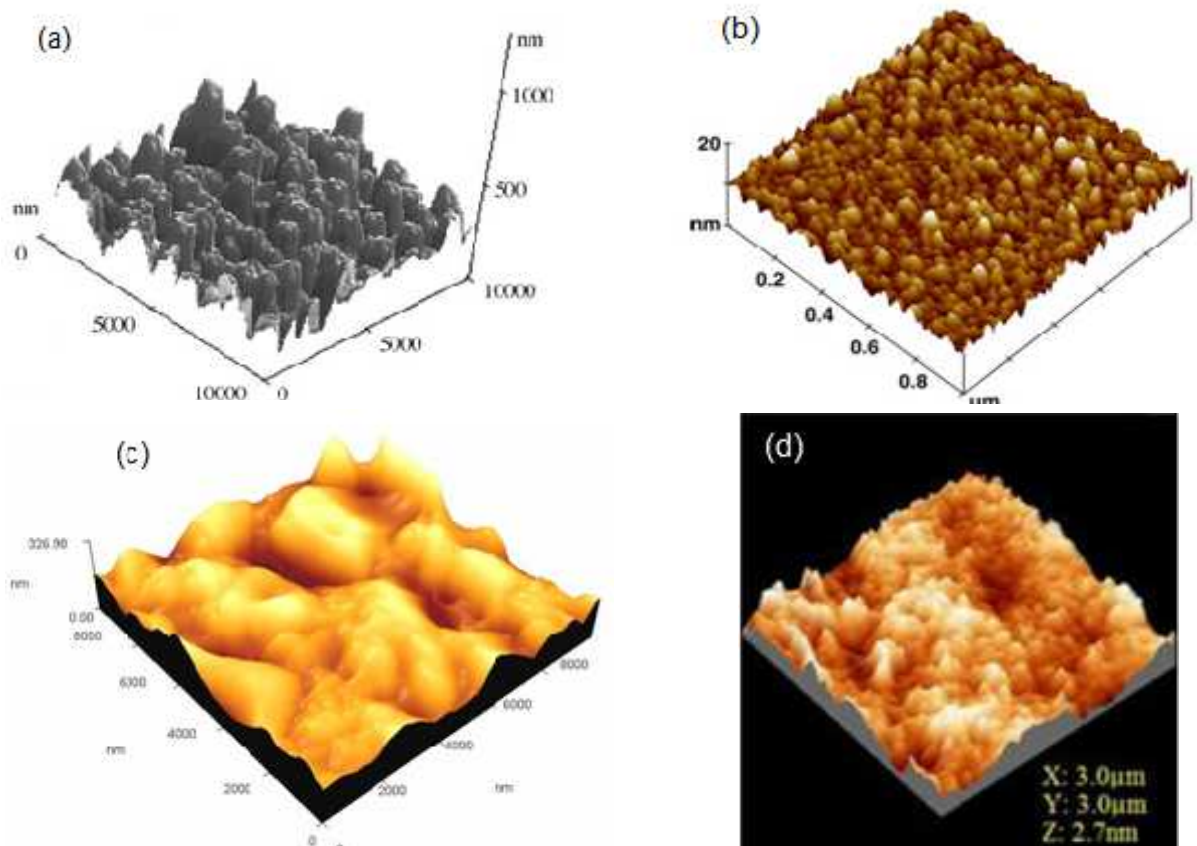


Fig.1.5 : Images AFM de SnO₂ en couche mince préparé par les techniques (a) spray pyrolysis sur substrat en verre à T=400°C, (b) L-CVD (c) spray pyrolysis sous atmosphère air et (d) sol-gel technique sur substrat en verre

4. Méthodes de caractérisation structurale classique de SnO₂ en couches minces

4.1. Microscopie Electronique à Balayage

(MEB) et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des cristallites), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence de défauts.

4.2. Microscopie électronique à Transmission (MET)

Permet d'étudier les échantillons au niveau atomique. Elle permet de déterminer la taille et l'allure des cristallites.

4.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces. Elle donne des informations sur les propriétés de surface:

propriétés viscoélastiques, forces d'adhésion, imager les composantes magnétiques et électriques.

4.4. Diffraction de Rayons X (DRX)

Elle permet l'identification de composition (l'analyse qualitative), de déterminer les paramètres de maille du réseau, les changements de phase, etc...

Cette méthode est utilisée aussi pour l'analyse quantitative, afin de déterminer la taille des cristallites par la formule de Scherrer.

4.5. Diffraction des électrons lents (LEED)

La diffraction des électrons à faible énergie cinétique ($50\text{eV} < E < 100\text{eV}$) (Low Energy Electron Diffraction) (LEED)

est la principale technique pour la détermination de la structure cristalline des surfaces.

Elle donne des informations sur la taille, la symétrie et la position des atomes dans la cellule élémentaire à partir du spectre de

l'intensité diffractée en fonction de l'énergie du faisceau d'électron incident.

4.6. Diffraction des électrons rapides (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie (RHEED) ($E > 1 \text{ keV}$) (Reflexion High Energy Electron Diffraction) est une technique adaptée à l'étude de la structure de surface et à l'étude des transitions de phase. Elle est très sensible aux modifications de surface causées par un changement de structure ou par l'adsorption. L'analyse du spectre de diffraction d'un faisceau d'électrons permet de déterminer la structure cristalline de la surface et les paramètres du réseau.

4.7. Spectroscopie IR et Raman

C'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. Les informations fournies par cette technique sont de nature différente : identification de phases, l'identification de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la cristallinité des solides amorphes et cristallins.

5. Propriétés électriques et optiques uv-visible

5.1 Intrinsèques

L'oxyde d'étain SnO_2 cassitérite avec une conductivité électrique intrinsèque faible de type n due au déficit en oxygène. IL présente un large gap optique ($E_g = 3,6 \text{ eV}$), une transparence optique élevée (90%) dans le domaine de la lumière visible et une bonne stabilité chimique. SnO_2 non dopé peut avoir une densité de porteurs de charge libres (supérieure à 10^{20} cm^{-3}) comparable à celle des semi-métaux. La figure 1.6 illustre la structure de bande d'énergie et la transmittance de SnO_2 non dopé et dopé Sb [11].

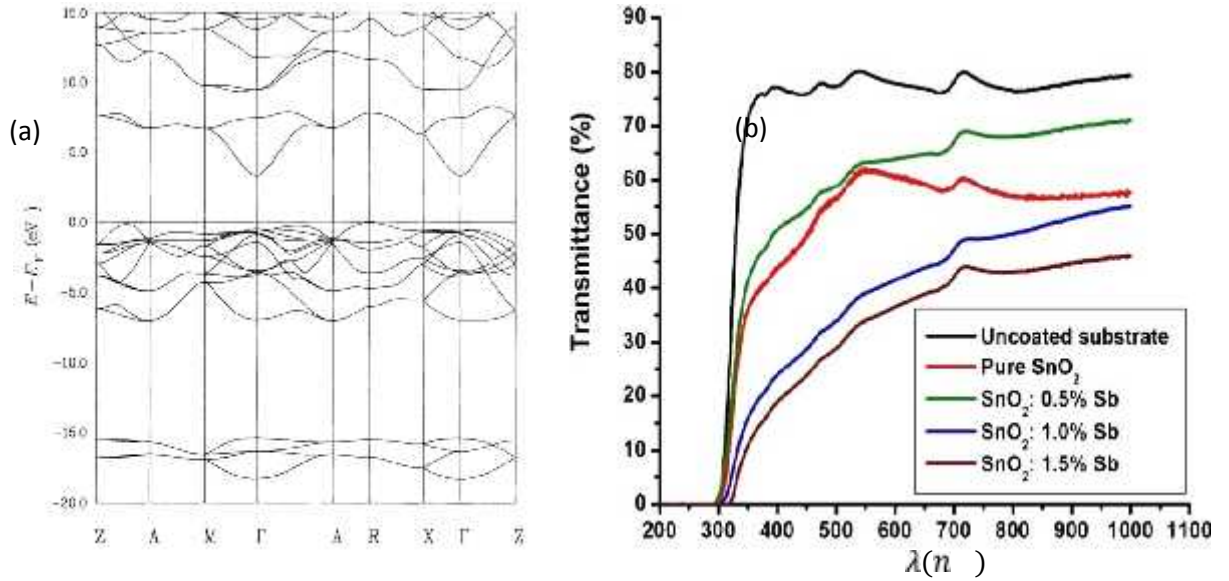


Fig.1.6 : (a) Structure de bandes de SnO₂ (b) spectre de transmittance dans uv-visible et (b) de SnO₂ non dopé et dopé Sb en couches minces

5.2 Extrinsicèques

Le dopage de SnO₂ par des d'espèces métalliques appropriées permet de modifier ses propriétés physiques intrinsèques entre autres ses propriétés électriques et optiques et vibrationnelles.

6. Propriétés vibrationnelles

6.1. Microstructure

La microstructure des matériaux nanostructures jouent un rôle crucial. Elle affecte 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. 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. 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.

6.1. Spectre de phonons

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 en particulier les modes de vibration. La figure 1.7 illustre un exemple de l'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 [12].

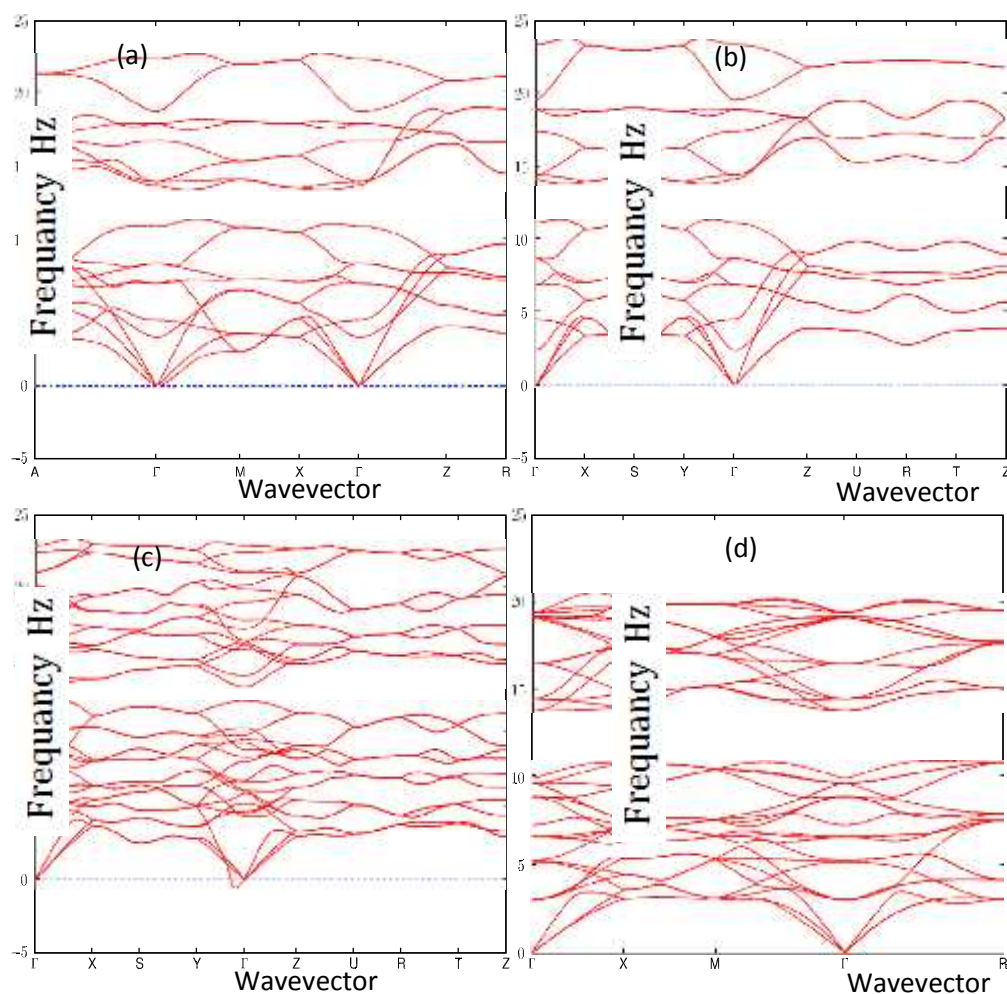


Fig.1.7: courbes de dispersion de SnO₂ polymorphes dans les structures (a) rutile (Pression ambiante) (b) CaCl₂ (7.07GPa), (c) type -PbO₂ (9.75GPa) (d) type Pyrite (15GPa)[12]

6.3. Spectroscopie Raman de SnO₂ rutile

On trouve dans la littérature une étude détaillée de la dynamique du réseau de la phase rutile basse pression de SnO₂ dans les travaux de R. S. Katiyar. Dans laquelle, il mesure le spectre Raman à partir des données de paramètres diélectriques et calcul les fréquences des phonons optiquement actifs et d'autres paramètres optiques [13].

Tableau 1.1 : fréquences des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin de SnO₂ rutile

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

6.4. Dopage

De nombreux travaux ont observés que l'addition d'espèces métalliques dans SnO₂ nanostructures fait apparaître 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. 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. 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.

Chapitre2 : Matériel et méthodologie

1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de la technique de dépôt de SnO_2 en couches mince, les méthodes de caractérisation optique infrarouge et Raman, et les méthodes de calcul ab-initio périodiques que nous avons utilisé dans la réalisation de ce travail.

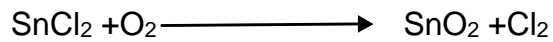
Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser SnO_2 en couches minces. Elles sont classées en deux catégories : les méthodes physiques PVD (physical vapor deposition) et les méthodes chimiques. Ces dernières sont souvent préférées dans l'industrie aux méthodes physiques en raison de leur faible coût de production de films minces de SnO_2 de meilleure qualité. La déposition chimique en phase vapeur (CVD) appartient à la catégorie des méthodes chimiques. Le mécanisme de croissance, le dispositif expérimental et les conditions de dépôt qui gèrent cette technique sont présentés brièvement dans la première partie de ce chapitre.

La spectroscopie optique infrarouge (IR) et Raman sont des techniques d'analyse non destructives. La première permet d'identifier les liaisons et des modes de vibration dans le spectre infrarouge et peut aussi révéler des informations structurales locales d'échantillons amorphes et mal cristallisés. La seconde technique, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique du type Laser. Elle permet l'identification de phases, l'identification de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la cristallinité des solides amorphes et cristallins. Le principe de ces deux techniques et un résumé sur la théorie de la vibration du réseau cristallin et l'interaction rayonnement matière sur lesquelles repose l'analyse des spectres IR et Raman sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

Les méthodes de calcul ab-initio, la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) les modèles de potentiel d'échange et de corrélation et le code de calcul CRYSTAL sont présentés dans la dernière partie du chapitre.

2. Dépôts de SnO₂ en couches minces par la technique CVD

La technique CVD « déposition chimique a phase vapeur » est une méthode qui permet tous les dépôts de tous les types de matériaux sous formes poly ou monocristallin. C'est un procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse. Il consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés du matériau à déposer avec la surface à recouvrir de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide et stable. C'est une méthode chimique simple et peu coûteuse, elle est considérée comme une méthode conventionnelle de la croissance cristalline de SnO₂ en couches minces d'épaisseur de l'ordre du micromètre et nanomètre à partir de réactifs gazeux provenant de l'évaporation de d'un précurseur suite à la réaction chimique de base :



La figure 2.1 illustre le dispositif expérimental de dépôt de SnO₂ en couches minces sur des substrats en verre au laboratoire LASICOM. Il est composé de sources d'alimentation en oxygène et produit réactifs, un four tubulaire horizontal à trois zones muni d'un tube en quartz servant de conduit de la vapeur à déposer, chambre de réaction et de porte substrat.

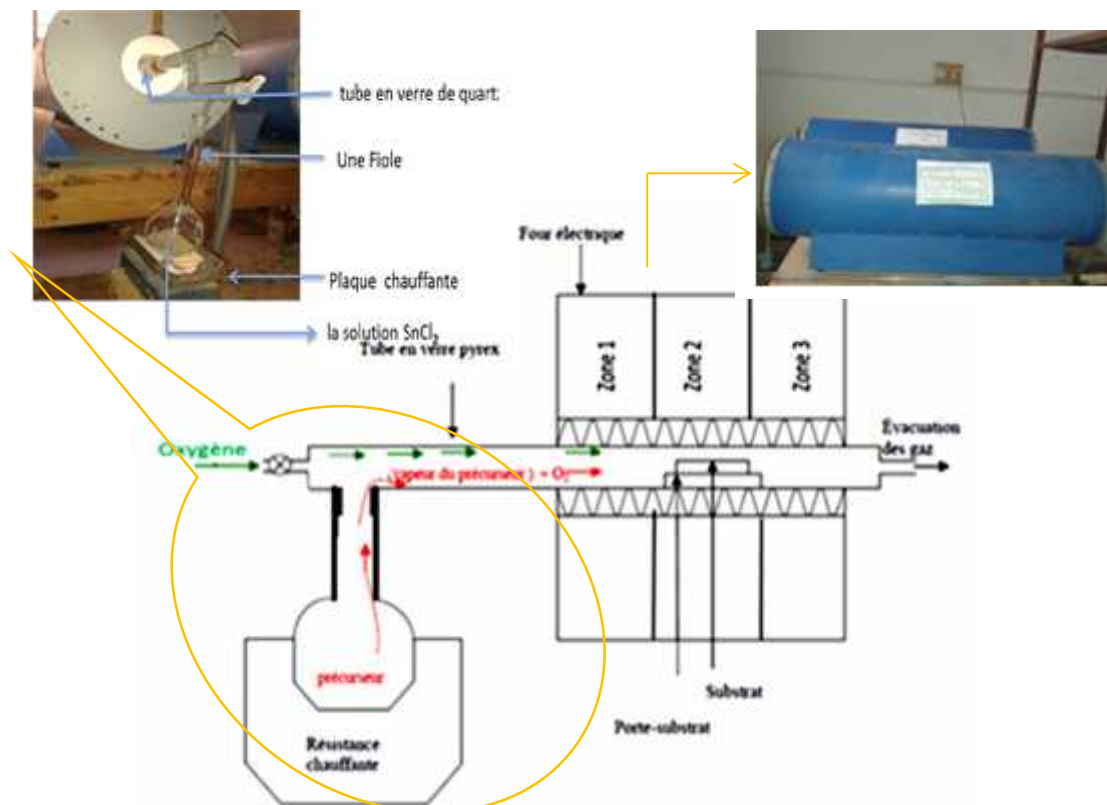


Fig.2.1: Dispositif expérimental de la technique CVD

La croissance de SnO₂ en couches minces est réalisée sur des substrats en verre pyrex. L'adhérence et l'uniformité des dépôts de SnO₂ en couches minces dépendent de la propreté et de l'état de la surface des substrats. Le nettoyage des substrats est alors important si on veut obtenir des dépôts homogènes qui adhèrent fortement à la surface du substrat.

Les vapeurs de SnCl₂ mélangées au gaz d'oxygène sont portés par des conduits à la hauteur des substrats ou se produit la réaction chimique de dépôt. Notons que le contrôle de la durée de la réaction chimique, donc du temps de déposition affecte fortement la morphologie de la couche déposée d'où il est impératif de procéder à son optimisation.

Les paramètres des dépôts de SnO₂ en couches minces par la technique CVD sont l'épaisseur et l'indice d'extinction. A titre d'exemple, le comportement électrique de la couche mince d'un capteur de gaz à base d'oxyde est défini par son épaisseur :

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

Les propriétés optiques et spectroscopiques des matériaux en couche mince 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 : $N = n - jk$

3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR)

La spectroscopie optique infrarouge est infiniment liée à la thermodynamique de vibration des matériaux à basse et haute températures. Les interactions entre phonons ou autres excitations contribuent elles aussi par le biais du facteur température aux propriétés de spectroscopie optiques.

Le couplage entre phonons dans la thermodynamique de vibration à basses températures est négligeable et la vibration du réseau cristallin est traitée dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique indépendant. À l'inverse, le couplage entre phonons est plus important dans la thermodynamique à haute température et ne peut être négligeable. L'emploi du modèle de l'oscillateur anharmonique s'impose alors dans l'étude des vibrations du réseau cristallin en interaction.

3.1 Théorie de la vibration du réseau cristallin

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

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

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

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

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

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par le réseau cristallin en tant qu'énergie de vibration. la réponse du réseau cristallin est représenté par le spectre de dispersion des phonons.

La dispersion des phonons est traitée dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique classique et illustrée dans cet exemple par la vibration de réseau cristallin avec une base cristalline diatomique de masse M_1 et M_2 qui sont supposées reliées entre elles par des ressorts de même constante de raideur (c). Le mouvement vibratoire des deux atomes représenté par les déplacements $u_s(t)$ et $v_s(t)$ est supposé harmonique (fig.2.12).

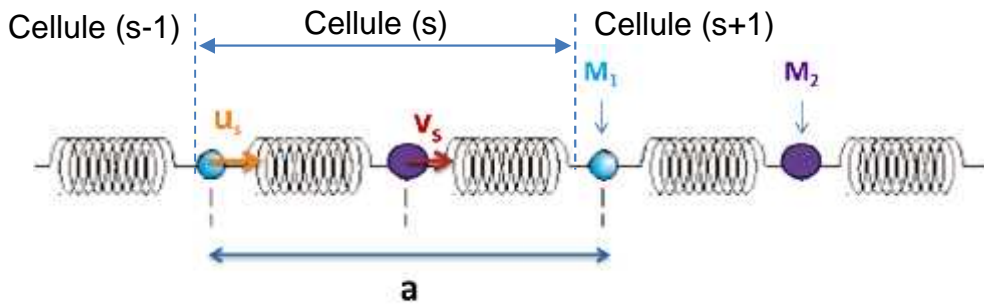


Fig.2.2 : structure cristalline unidimensionnelle diatomique

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

$$M_1 \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = c(v_s(t) + v_{s-1}(t) - 2u_s(t)) \quad (2.1)$$

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

On montre dans l'hypothèse des oscillations harmoniques de fréquences que la solution du système d'équation (2.1) est :

$$\omega_{\pm}(k) = \left[\frac{2c(M_1 + M_2) \pm \left(2c(M_1 + M_2) - \frac{M_1 M_2 c k^2 a^2}{(M_1 M_2)} \right)^{\frac{1}{2}}}{2M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

La relation (2.2) est appelée relation dispersion des phonons. La courbe correspondante est illustrée en figure 2.2. Celle-ci montre l'existence de deux branches associées chacune à la nature de l'excitation qui est à l'origine de la vibration des masses M_1 et M_2 . La branche inférieure est dite acoustique en raison de la relation linéaire entre ω et k pour de faibles valeurs de k , la relation linéaire entre ω et k étant une caractéristique des ondes sonores, d'où l'appellation de cette branche de branche acoustique. La branche supérieure est dite optique car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques. Le nombre de branche est déterminé par le nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive.

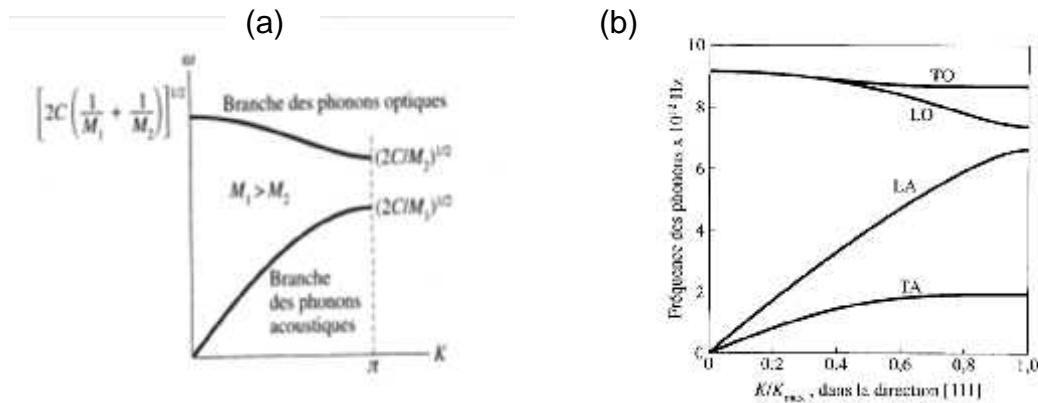


Fig.2.3 : courbes de dispersion des phonons (a) dans la première zone de Brillouin et (b) un exemple de dispersion des phonons optique et acoustique suivant la direction réticulaire [111]

Les modes de vibrations associés aux deux branches sont désignés par la même appellation à savoir modes de vibration optique et modes de vibration acoustique. Ce sont les modes de vibrations optiques dans l'infrarouge qui nous intéressent dans le présent travail. Sur la figure 2.2, nous constatons que seuls ces modes sont présents en $\vec{K} = \vec{0}$ i.e. dans la gamme des grandes longueurs d'onde. Leur nombre est déterminé par la théorie des groupes (§3.3). Selon la polarisation de la radiation et la direction réticulaire $[uvw]$ de propagation de la vibration, un mode de vibration optique peut être longitudinal (LA) ou transversal (TA). La fréquence de vibration des modes optiques est calculée à partir de la relation (2.2) en $K = 0$

$$\omega = \left[\frac{2c(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

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

$$H\psi = E \quad (2.4)$$

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

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.5)$$

$$H_N \psi_N = E_N \psi_N \quad (2.6)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 \hat{x}^2 \quad (2.7) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \end{aligned}$$

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

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

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.8)$$

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

L'expression (2.8) montre que l'énergie de vibration des phonons est quantifiée. Sous excitation électromagnétique de longueurs d'onde appropriée, des transitions entre niveaux vibrationnels de la structure cristalline sont alors possibles (fig.2.3).

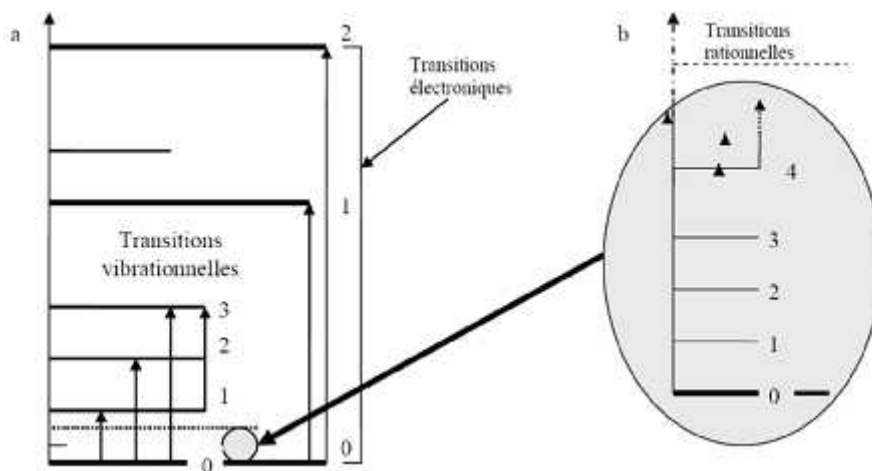


Fig.2.4 : spectres des énergies vibrationnelle (a) et rotationnelle (b) des états stationnaires, et transitions entre les niveaux correspondants

3.2 Informations fournies par la spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition chimique d'un échantillon.

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

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions :

- L'infrarouge lointain, allant approximativement 400 à 10 cm^{-1} ($1000 - 30\ \mu\text{m}$), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques.
- L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} ($30 - 1,4\ \mu\text{m}$) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée.
- Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} ($1,4 - 0,8\ \mu\text{m}$) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

3.3 Technique de spectroscopie optique infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (comprise entre $2,5$ et $25\ \mu\text{m}$ soit γ compris entre $0,04$ et $0,4\text{ cm}^{-1}$). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations des atomes de la base cristalline. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption. Le spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T , l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$ en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde [46].

4. Spectroscopie vibrationnelle optique Raman

4.1 Informations fournies par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection d'ondes photoniques diffusées 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. 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 . 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.

4.2 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. La

figure 2.4b illustre les mécanismes de transition entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et niveaux d'énergie virtuels dans la diffusion Raman. En effet, lorsque cristal ou

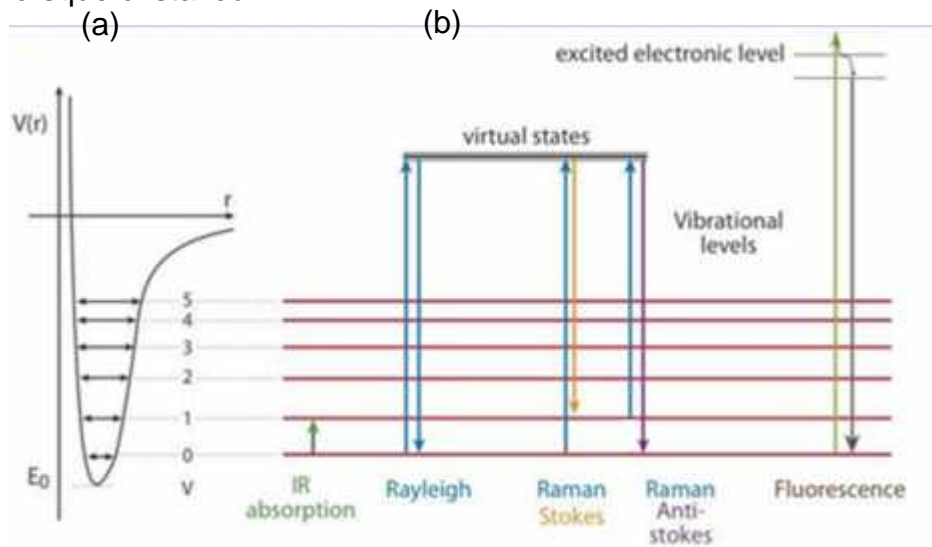


Fig.2.5 : Spectre (a) de vibration harmonique et (b) mécanismes de transitions vibrationnelles

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.2.5). 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}).

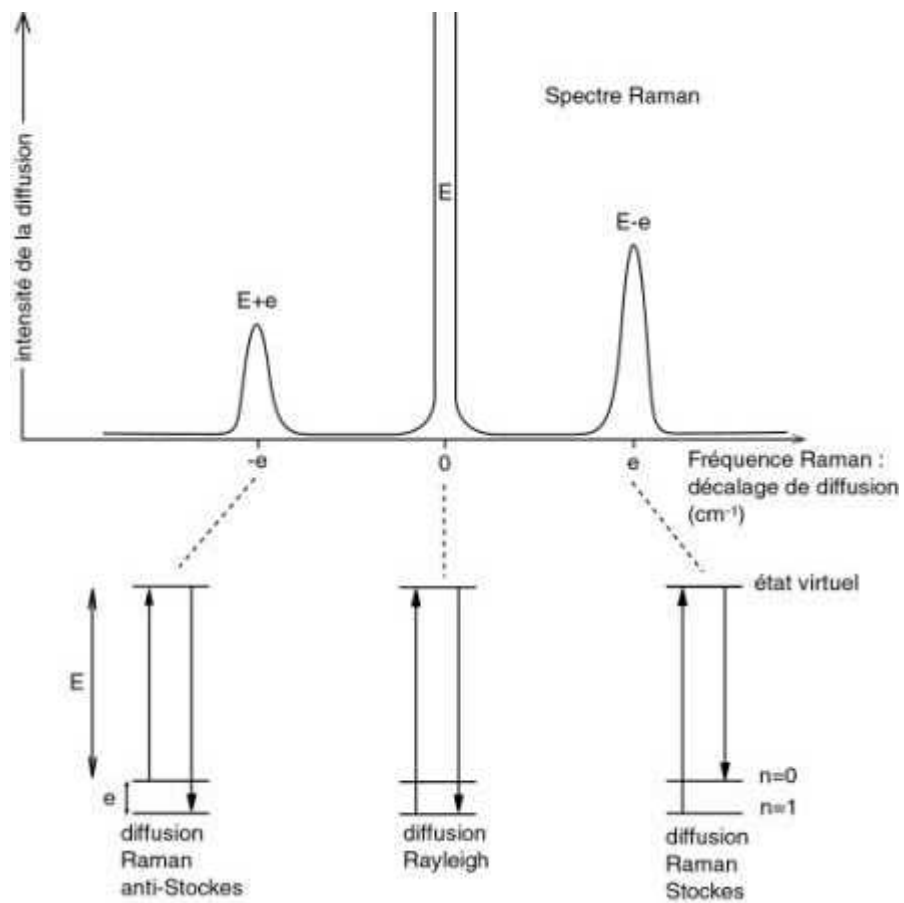


Fig.2.6: Mécanismes de diffusion dans le phénomène Raman

4.3 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. En diffusion Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un rayonnement électromagnétique excitateur. 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} = [\] \times \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.9)$$

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

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_x & \alpha_x & \alpha_x \\ \alpha_y & \alpha_y & \alpha_y \\ \alpha_z & \alpha_z & \alpha_z \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Les composantes de la polarisabilité s'obtiennent par substitution de la relation (2.10) dans (2.9) :

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_x E_x + \alpha_x E_y + \alpha_x E_z \\ \mu_y &= \alpha_y E_x + \alpha_y E_y + \alpha_y E_z \\ \mu_z &= \alpha_z E_x + \alpha_z E_y + \alpha_z E_z \end{aligned} \quad (2.11)$$

La relation (2.11) montre que les composantes du moment dipolaire induit dépendent de la polarisation de la lumière excitatrice.

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

$$\alpha_i = (\alpha_i)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q}\right)_0 Q \quad (2.12)$$

Avec la coordonnée normale $Q = Q_0 c_1 \omega_v t$ (2.13)

$$\mu = (\alpha_i)_0 E_0 c_1 \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 [c_1 (\omega_0 + \omega_v) t + c_1 (\omega_0 - \omega_v) t] \quad (2.14)$$

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 :

$$d = \frac{d}{4\pi\epsilon^3} \sin^2 \theta |\dot{\vec{\mu}}|^2 \quad (2.15)$$

Par intégration des relations (2.14) et (2.15), l'intensité de la lumière diffusée par unité d'angle solide est donnée par :

$$I = \left(\alpha_{\parallel} \right)_0^2 \omega_0^4 E_0^2 \cos^2 \omega_0 t + \frac{1}{4} E_0^2 \left(\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial \nu} \right)_0^2 Q_0^2 [(\omega_0 - \omega_{\nu})^4 \cos^2 (\omega_0 - \omega_{\nu}) t + (\omega_0 + \omega_{\nu})^4 \cos^2 (\omega_0 + \omega_{\nu}) t] \quad (2.16)$$

L'expression (2.16) de l'intensité I diffusée comporte les trois termes dont le premier en α_{\parallel} , $\omega_0 t$ 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 $\omega_0 - \omega_{\nu}$ et $\omega_0 + \omega_{\nu}$ différentes de la fréquence ω_0 de l'onde électromagnétique incidente. Il s'agit de diffusion inélastique ou diffusion Raman anti-Stokes et Stokes. Notons que seuls les modes de vibrations responsables d'une variation de la polarisabilité sont actifs en Raman.

4.4 Règles de sélection des transitions vibrationnelles :

Les transitions vibrationnelles obéissent à des règles de sélection. Seules les transitions $\nu = \pm 1$ sont autorisées dans le cas de l'approximation harmonique. La transition de $\nu = 0$ vers $\nu = 1$ ($\nu = +1$) est appelée transition fondamentale. Les autres transitions sont appelées overtone (terme anglais).

4.5 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 $E_{\nu=0}$ et E_{ν} . Cela résulte de l'absorption de lumière infrarouge. Les longueurs d'onde correspondantes sont dans la gamme 0-4000 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. La figure 2.6 illustre le schéma de principe d'un spectromètre Raman. Il est composé des éléments de base :

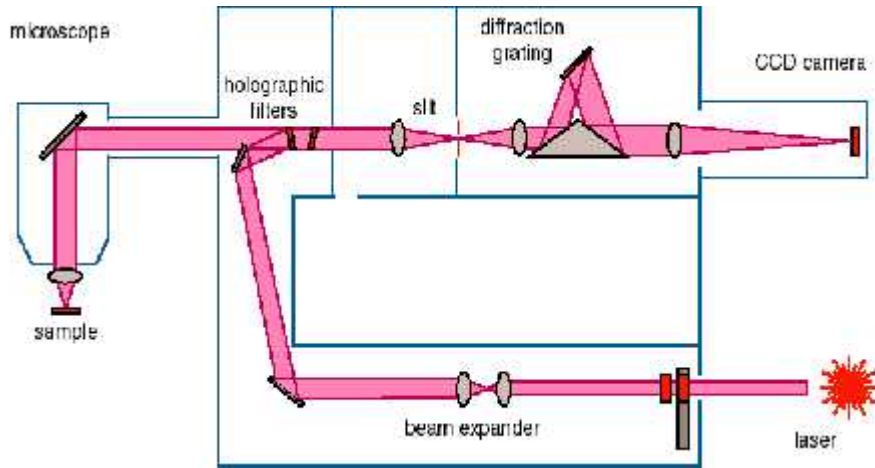


Fig.2.7: Schéma de principe d'un spectromètre Raman

- 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 infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.
- Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites du plasma et se trouve 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. Méthodes de calcul ab-initio

Les calculs ab-initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique. Ces formalismes reposent sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. La résolution de l'équation de Schrödinger non

relativiste est la base des études des systèmes à N noyaux en interaction coulombienne, elle s'écrit comme suit :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (2.17)$$

H est l'Hamiltonien du système :

$$\begin{aligned} H &= T_e + T_N + V_N + V_e + V_N \quad (2.18) \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \sum_A \frac{\partial^2}{\partial M_A R_A^2} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned}$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances (noyau-électron), (électron-électron), (noyau-noyau).

$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$ est l'énergie cinétique des électrons,

$T_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\partial^2}{\partial M_A R_A^2}$ est l'énergie cinétique des noyaux,

$V_N = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'énergie d'attraction noyaux-électrons,

$V_e = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'énergie de répulsion électrons-électrons,

$V_N = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'énergie de répulsion noyaux-noyaux.

$\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$: est la fonction d'onde totale de système, elle dépend des variables de l'espace ou l'ensemble (\vec{r}_i) décrit les variables des électrons et (\vec{R}_n) décrit les variables des noyaux, et au nombre quantique n associé au niveau d'énergie E_n .

Puisque la résolution de l'équation de Schrödinger analytiquement n'est possible que pour des systèmes à un seul électron. Pour les solides contenant un nombre n d'électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de

spin. La solution n'est possible qu'on faisant appelle aux approximations suivantes :

5.1. Approximation de Born-Oppenheimer [14]

Les noyaux ont une masse plus grande que celle des des électrons, ce qui permet de séparé les mouvements des noyaux et des électrons. . L'équation de Schrödinger peut être simplifié en deux équations, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons:

$$\text{Equation de Schrödinger électronique : } H_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.18)$$

$$\text{Equation de Schrödinger nucléaire : } H_n \Psi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_n \Psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.19)$$

Ou la fonction d'onde du système est décrite par le produit :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.20)$$

5.2. Approximation de Hartree-Fock [15-16]

Cette approximation a été proposée par Hartree en 1927 lorsqu'il a proposé la méthode de champ self consistent. Il a remplacé l'interaction de chaque électron de noyaux avec les autres électrons par un champ moyen créé par le noyau et la totalité des autres électrons. Le potentiel de répulsion bi électronique entre deux électrons est alors remplacé par un potentiel mono-électronique moyen U. La fonction d'onde électronique est écrite sous la forme de produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_n(n) \quad (2.21)$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree n'obéit pas au principe de Pauli et l'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique d'après le principe d'exécution de Pauli, d'où la méthode de Hartree-Fock. La fonction d'onde poly-électronique Ψ_H est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi_H = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(i) & \Phi_2(i) & \dots & \Phi_n(i) \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

$\frac{1}{n!}$: Facteur de normalisation.

Ψ_H : La fonction d'onde totale de système.

$\Phi_i(i)$: Les fonctions d'ondes mono-électroniques, i désigne les coordonnées de spin et d'espace de l'électron i . Les fonctions $\Phi_i(i)$ sont solutions de l'équation monoélectronique de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\Phi_i(i) = \varepsilon_i \Phi_i(i) \quad (2.23)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock. Il est défini pour un électron par:

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_N(1) + \sum_i (J_i(1) - K_i(1)) \quad (2.24)$$

$J_i(1)$ et $K_i(1)$ sont les termes de Coulomb et d'échange respectivement. Ils sont définis par les intégrales :

$$J_i(1) = \int \Phi_i(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \Phi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

$$K_i(1)\Phi_i(1) = \int \Phi_i(1) \Phi_i(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \Phi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (2.26)$$

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait d'une manière itérative dite la méthode de champ auto-cohérent. Le calcul itératif se fait en fonction des $\Phi_i(i)$ jusqu'à atteindre la convergence de l'énergie et de la fonction d'onde.

La normalisation de la fonction d'onde totale exprimée sous forme de déterminant de Slater permet de déterminer l'énergie de Hartree-Fock.

5.3. Théorie de la fonctionnelle de densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps en 1964 par Hohenberg et Kohn puis en 1965 par Kohn et Sham [17,18]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les

interactions dans le système sur la base de postulats de gaz d'électrons homogène de Tomasi et Fermi en 1927. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles de la densité électronique.

Le problème de n électrons doit être simplifié pour pouvoir être résolu, pour cela on cherche à substituer l'inconnue du problème $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ par la variable $\rho(r)$. Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z) . Cette quantité s'annule à l'infini; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons n :

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 0 \\ \int \rho(r) d\tau &= n \end{aligned} \quad (2.27)$$

5.3.1. Méthode de Hohenberg et Kohn [17]:

La théorie de Hohenberg-Kohn repose sur les théorèmes suivants :

Théorème 1 :

Pour un système de n particules en interaction dans un potentiel extérieur V_e , Hohenberg et Kohn ont montré que les propriétés physiques de système, en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont des fonctionnelles unique de la densité électronique $\rho(r)$.

Ainsi pour un système donné l'énergie peut donc être écrit comme une fonction de la variable $\rho(r)$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Sachant que :

$F_H[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn indépendante du potentiel extérieur V_e dont la forme explicite n'est pas.

$V_e[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_e(\vec{r}) d\vec{r}$ est le potentiel d'interaction entre la densité électronique $\rho(r)$ et les noyaux de système.

En substituant les expressions précédentes dans (2.28), on obtient :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_H[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_e(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.29)$$

Théorème 2 :

Il existe une fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe V_e , dont l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho(\vec{r})$ correspondant est la densité exact de l'état fondamental.

Pour que la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ admet un minimum une dérivée fonctionnelle qui s'annule, elle doit vérifier la condition :

$$\delta E[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) = 0 \quad (2.30)$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique pour la résolution de l'équation de Schrödinger en déclarant la densité électronique comme variable unique. En revanche, ils ont introduit une fonctionnelle fondamentale $F_H[\rho(\vec{r})]$ son déterminé sa forme exact ce qui a limité l'application de cette approche.

5.3.2. Approche de Kohn-Sham [18]

Pour pallier au problème de Hohenberg, Kohn et sham ont proposé en 1965 de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes et qui possède une densité électronique identique au système réel et est décrit par la fonction d'onde Ψ_K .

Ce système possède une densité de charge électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2 \quad (2.31)$$

Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique précédente. L'énergie totale s'écrit donc :

$$E(\rho) = T(\rho) + V_e(\rho) + V_{xc}(\rho) \quad (2.32)$$

Chaque électrons de système est décrit par une equation mono-electronique :

$$\hat{h}_K \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.33)$$

avec

$$\hat{h}_K = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_e(\vec{r}) \right] \text{ est l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham.}$$

L'Hamiltonien Kohn-Sham de système s'écrit donc :

$$\hat{H}_K = \sum_{i=1}^n \hat{h}_K = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_e(\vec{r}) \right] \quad (2.34)$$

$$\text{Avec : } V_e(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$

L'énergie et La fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental du système s'écrivent alors sous la forme:

$$\Psi_K = \frac{1}{n!} d[\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n] \quad (2.35)$$

et

$$E[\rho(\vec{r})] = T_K[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] + \int V_e(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

dans laquelle l'interaction coulombienne est donnée par :

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.36)$$

L'approche de Kohn-Sham permet de décrire l'état fondamental du système. La résolution se fait d'une manière dite auto-cohérente. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

6. Potentiel d'échange et de corrélation[19,26]

La DFT donne une bonne description des propriétés de l'état fondamental du système physique. En pratique cette description n'est possible que si on dispose de potentiels d'échange et de corrélation.

6.1. Approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) :

L'idée de cette approximation consiste à traiter un système non homogène comme étant localement homogène on considérant que la densité varie lentement dans l'espace. Elle peut être ainsi supposée constante localement.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est ainsi remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité :

$$E_x^L[\rho(\vec{r})] = \int (\vec{r}) \epsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.37)$$

Ainsi :

$$E_x^L[\rho(\vec{r})] = \int (\vec{r}) \epsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}$$

Dans laquelle les différentes contributions sont définies comme suit :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz uniforme d'électrons de densité } \rho(\vec{r}), \quad (2.38)$$

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \text{ est l'énergie d'échange de Fermi-Dirac-Slater.}$$

$\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est le terme de corrélation

6.2. Approximation de gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations)

Cette approximation tient compte du fait que le système n'est pas vraiment homogène localement contrairement il peut varier très rapidement dans l'espace donc il introduit le taux de variation de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$E_x^G = \int \epsilon_x^G(\rho(\vec{r}), \rho'(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.40)$$

$\epsilon_x^G(\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r}))$: l'énergie d'échange et de corrélation .

La détermination de la formule de l'énergie d'échange et de corrélation est le problème majeur de cette approximation . Pour ce faire, il existe plusieurs choix de ϵ_x^G qui fait la différence entre les différentes formes de GGA .

Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), Parmi les plus connues aussi la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP).

Comparée à l'approximation LDA, la GGA a amélioré nettement les résultats de calcul des énergies totales, des énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, la largeur de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs est sous-estimée.

6.3. Fonctionnelle hybride (B3LYP) :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques qui sont calculés à partir de données expérimentales.

$$E_x^{B3L} = (1 - \alpha_c - \alpha_x)E_x^L + \alpha_0 E_x^H + \alpha_x E_x^{B88} + \alpha_c E_c^L + (1 - \alpha_c)E_c^V \quad (2.41)$$

Avec :

$\alpha_0 = 0.20, \alpha_x = 0.72, \alpha_c = 0.81$ sont des paramètres optimisés à partir de données expérimentales.

La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années. Elle donne des valeurs fiables des énergies d'ionisations, des liaisons entre atomes et des affinités électroniques.

7. Les bases de fonctions orbitales atomiques :

Deux types de bases sont couramment utilisées pour représenter les orbitales atomiques, les fonctions de type Slater et les fonctions gaussiennes [26,28]. Le choix convenable des bases détermine la qualité de la grandeur physique qu'on désire calculer.

Les fonctions de types Slater (STO), donnent une bonne précision mais augmentent le temps de calcul. Elles sont définies par la forme :

$$S(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\xi r} \quad (2.42)$$

ou : N_n : le facteur de normalisation .

ξ : l'exposant orbitalaire .

n, l, m : les nombres quantiques.

Y_l^m : les harmoniques sphériques .

Les fonctions Gaussiennes (GTO) conviennent pour la description des systèmes polyélectroniques :

$$G(\alpha, r) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.43)$$

Elles s'écrivent aussi sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes dites contractées :

$$\chi_p(x, y, z) = \sum_K a_K G_K(x, y, z) \quad (2.44)$$

8. Code de calcul CRYSTAL[29]

Le code CRYSTAL est un code qui permet de réaliser des calculs d'HF-LCAO et DFT-LCAO sur des systèmes 0d, 1d, 2d et 3d. Les systèmes 1d, 2d et 3d sont définis par une supercellule répliquée respectivement à l'infini dans les deux directions d'un modèle géométrique Slab et dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis. Le calcul avec le code CRYSTAL est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n . Pour la visualisation des structures et des densités, le code CRYSTAL est muni d'interface graphique comme Xcrysden (X-Window Crystalline Structure and Densities), Crgra (Crystal graph) et Moldraw.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

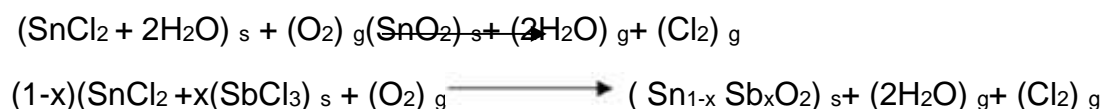
1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre deux méthodes d'analyse des modes de vibration infrarouge (IR) et Raman des matériaux solides cristallins non dopés et dopés avec des espèces métalliques. La première méthode est expérimentale qui consiste à attribuer les fréquences de vibration obtenues par la mesure expérimentale aux modes de vibration qui sont identifiés dans la littérature. La seconde méthode porte sur l'attribution des fréquences obtenues par le calcul ab initio aux modes de vibration établis par la théorie des groupes. La méthode de calcul ab initio utilisée dans le présent travail est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) périodique avec la technique des super cellules. La complémentarité des deux méthodes est également présentée. Comme exemple d'application des deux méthodes, nous avons choisi l'oxyde d'étain (SnO_2) rutile monocristallin, SnO_2 poly-cristallin non dopé en couches minces et SnO_2 rutile poly-cristallin en couches minces dopé à l'antimoine (Sb). La description des modes de vibration de SnO_2 rutile non dopé et dopé Sb est établie par la méthode de corrélation à la nomenclature des modes de vibration moléculaires en comparant les tables de caractères du groupe de symétrie d'espace de SnO_2 rutile, du groupe de site de substitution occupé par l'atome Sb et du groupe de symétrie ponctuelle de la molécule SnO_2 isolée.

2. Propriétés structurales de SnO_2 en couches minces non dopé et dopé Sb :

2.1 Technique de dépôt et conditions expérimentales :

Les échantillons de SnO_2 dopés et dopés Sb en couches minces ont été déposés sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD) (chap.2.2). Les dépôts de SnO_2 non dopé et dopé Sb sont obtenus à partir du sel d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) selon les réactions chimiques suivantes [31] :



Ou x est le rapport de concentration massique (Sb/Sn)

Le processus de dépôt est contrôlé par plusieurs paramètres (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales optimales de dépôt de SnO₂ non dopé et dopé Sb en couches minces par la technique CVD

Température de déposition	400°C
Temps de déposition	10s
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
Débits du flux d'oxygène	5ml/min
Durée de pré-évaporation de SnCl ₂ +H ₂ O	15 min
Pression	Atmosphérique
Rapport de concentration massique (Sb/Sn)	0, 3 et 5%

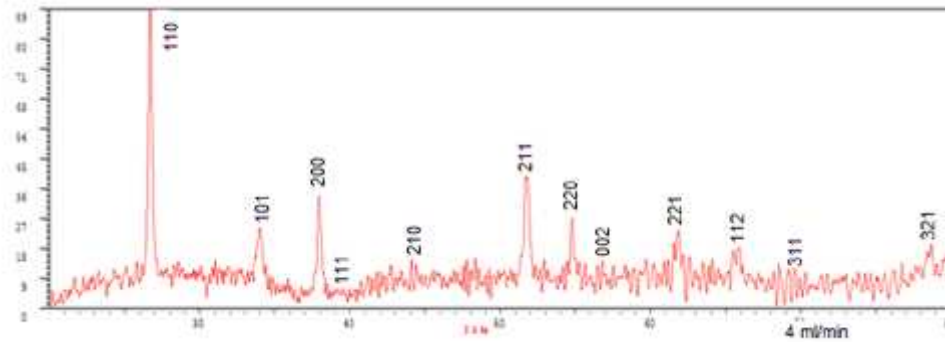
2.2 Epaisseur et paramètres optiques :

Des mesures précédentes au laboratoire LASICOM ont montrées que les couches déposées ont une épaisseur de 100-150 nm, un indice de réfraction voisin de 2 et un coefficient d'extinction de l'ordre de 10⁻⁵ [30].

2.3 Propriétés structurales :

La figure 3.1a représente un exemple le spectre de diffraction des RX (DRX) des échantillons déposés [30]. La présence d'un nombre important de pics de diffraction montre que ces dépôts sont polycristallins. L'analyse des spectres DRX des cristallites qui les composent possède une structure cristalline rutile. La cellule élémentaire correspondante 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) }. (fig.3.1b). Comme on peut le voir à partir du tableau 3.2, la valeur de fraction u dépend du rapport de concentration Sb/Sn.

(a)



(b)

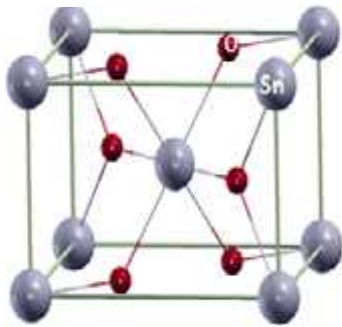


Fig.3.1 : Spectre DRX et cellule unité de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats de verre par la technique CVD.

Les paramètres du réseau cristallin de la structure rutile obtenue avec des rapports de concentration massique Sb/Sn de 3 et 5% sont reportés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres du réseau cristallin de (a) SnO₂ monocristallin rutiles et (b) SnO₂ poly cristallin en couches minces non dopé et dopé Sb déposés sur des substrats en verre par la technique CVD. (*) : Nos calculs

Sb/Sn	0%		3%	5%
	(a)	(b)		
a(Å)	4.734	4.738	4.742	4.719
c(Å)	3.186	3.205	3.190	3.229
U	0.310	0.306(*)	0.324(*)	0.325(*)
c/a	0.673	0.676	0.672	0.684
V (Å ³)	71.400	71.972	71.732	71.935

3. Spectres optiques IR et Raman des dépôts de SnO₂ en couches minces :

3.1 Description des modes vibration des cristaux :

Les modes de vibration fondamentaux des cristaux sont corrélés aux modes de vibration moléculaires (fig 3.3). Les atomes d'une molécule se déplacent tous lorsque la molécule est en vibration. L'ensemble des vecteurs déplacements des atomes en vibration décrivent différents modes de vibration. Pour les distinguer, on leur attribue des appellations spécifiques liées à la nature physique de la déformation qu'ils provoquent. La nomenclature de ces appellations est illustrée en fig.3.2 :

- 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)

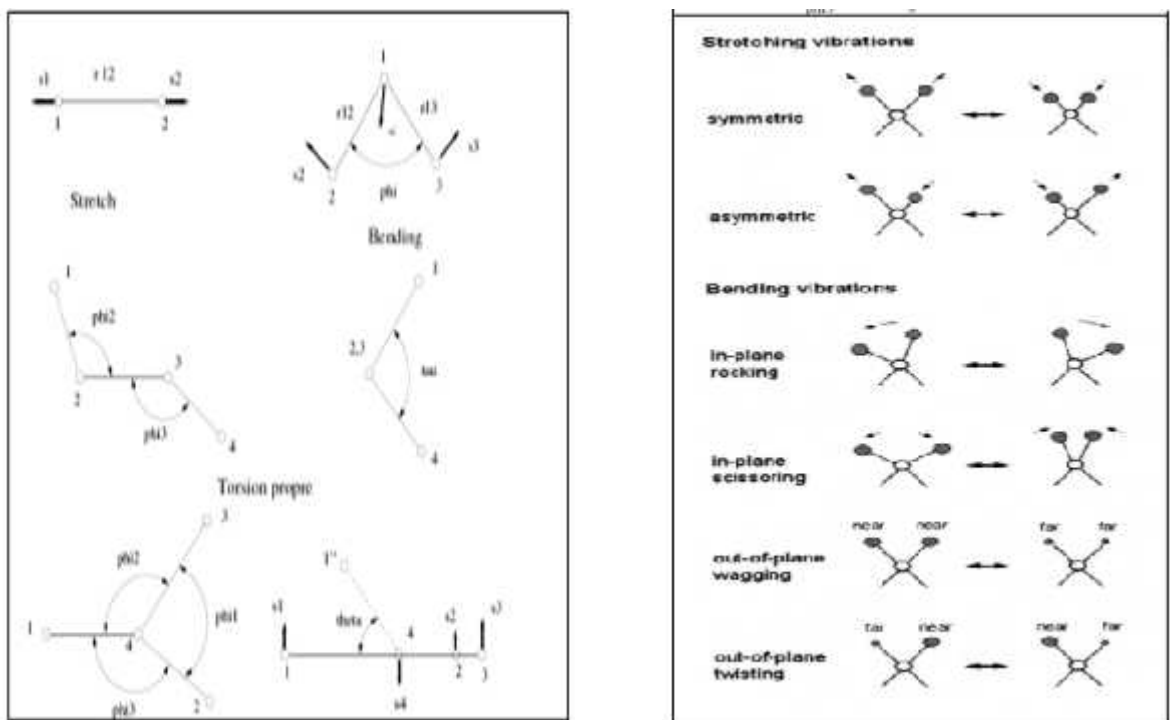


Fig.3.2 : Nomenclature des modes de vibration moléculaires

- Torsion (ou mouvement de rotation autour d'une liaison covalente centrale entre 4 atomes consécutifs) Il existe de plus des couplages entre les modes de vibration : par exemple des couplages entre stretchings, des couplages stretching-bending, ...

- Elongation symétrique : quand la liaison s'étire, le nuage électronique de 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.

3.2 Modes IR et Raman fondamentaux de SnO₂ rutile :

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 SnO₂ contient 6 atomes (2 atomes Sn et 4 atomes O) donne un total de 18 (3x6) modes normaux de vibration.

Tableau 3.3 : Description des modes de vibration fondamentaux établis par la théorie des groupes

Mode	Description selon la nomenclature des modes moléculaires	Directions de déplacement des atomes Sn et O dans les différents modes	Nature du mode
A _{1g}	(S - O)	x	Activated Raman
A _{2g}			inactivated Raman
B _{1g}		x	Activated Raman
B _{2g}	(S - O)	x	Activated Raman
E _g	T' O	z	Activated Raman
B _{1u} ⁽¹⁾	₁ (S - O - S)	z	inactivated Raman
B _{1u} ⁽²⁾	₂ (S - O - S)	z	inactivated Raman
A _{2u} (T)	(T)(S - O)	z	Activatedinfrared
E _u ⁽¹⁾ (T)	₁ (T)(S - O)	x	Activatedinfrared
E _u ⁽²⁾ (T)	₂ (T)(S - O)	x	Activatedinfrared
E _u ⁽³⁾ (T)	₃ (T)(S - O)	x	Activatedinfrared
A _{2u} (L)	(L)(S - O)	z	Activatedinfrared
E _u ⁽¹⁾ (L)	₁ (L)(S - O)	x	Activatedinfrared
E _u ⁽²⁾ (L)	₂ (L)(S - O)	x	Activatedinfrared
E _u ⁽³⁾ (L)	₃ (L)(S - O)	x	Activatedinfrared

Les modes de vibration au centre ($k = 0$) de la première zone de Brillouin de SnO_2 (symétrie d'espace D_4^1) sont établis par la théorie des groupes :

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

La répartition des 18 modes de vibration définis par la relation précédente en modes actifs et inactifs IR et Raman est la suivante :

- 2 modes actifs infrarouges : A_{2u} et E_u (dégénéré 3 fois : $E_u^{(1)}$; $E_u^{(2)}$; $E_u^{(3)}$)
- 4 modes actifs Raman: A_{1g} ; B_{1g} ; B_{2g} et E_g (dégénéré 2 fois : $E_g^{(1)}$; $E_g^{(2)}$)
- 2 modes inactifs Raman : A_{2g} et B_{1u}
- 3 modes acoustiques : 1 mode A_{2u} et 2 modes E_u

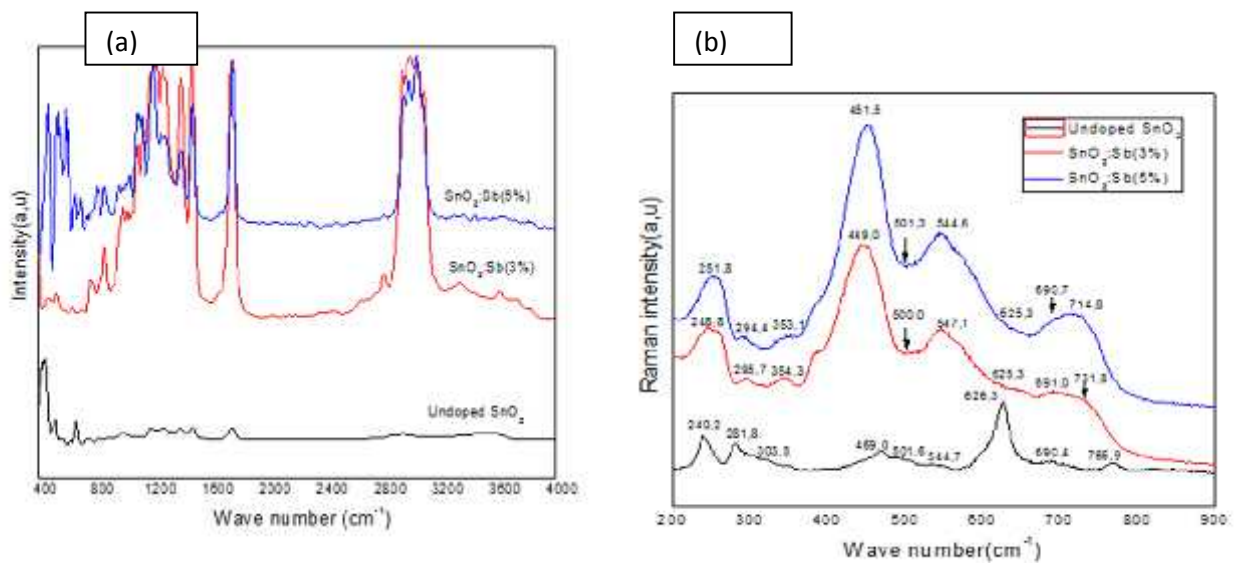
Les figure 3.5 illustre les déplacements des atomes Sn et O dans les différents modes de vibration. Dans les modes actifs Raman les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes Sn sont au repos. Le mode non dégénérée, A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe c, tandis que le mode doublement dégénérées E_g vibre dans la direction de l'axe c. Le mode B_{1g} consiste en une rotation des atomes d'oxygène autour de l'axe c, avec les six atomes d'oxygène de l'octaèdre qui participent à la vibration. En mode infrarouge actif A_{2g} , Sn et les atomes d'oxygène vibrent dans la direction de l'axe c, et dans le mode E_u , Sn et O vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe c. Les modes inactifs correspondent aux vibrations des atomes de Sn et O dans la direction de l'axe c (B_{1u}) ou dans le plan perpendiculaire à cette direction (A_{2g}).

3.3. Mesure des spectres optiques IR et Raman :

La mesure du spectre IR de nos dépôts de SnO_2 en couches minces dopés avec des concentrations différentes de Sb à été réalisé avec un spectrophotomètre de type IRBF au département de chimie de la faculté des sciences de l'université Blida1. Les mesure sont toutes effectuées à la température ambiante dans la gamme de fréquence $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ et une résolution de 1 cm^{-1} . Les spectres Raman sont enregistrés dans la gamme de fréquence $200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ à température

ambiante avec un microscope RenishawinVia au laboratoire de couches minces à l'université Mentouri de Constantine. 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.

La figure 3.3 illustre les spectres d'absorbance IR et Raman en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn des échantillons de SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats en verre avec une pression d'oxygène de 5ml/min par la technique CVD.



Spectre IR

Spectre Raman

Fig.3.3 : Spectres d'absorbance IR et Raman de SnO₂ polycristallin non dopé et dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats de verre par la technique CVD

3.4. Méthode Analyse expérimentale des spectres IR et Raman :

L'identification des liaisons et modes de vibration associés aux différentes fréquences des spectres de la figure 3.3 est faite sur la base de données des résultats expérimentaux de la littérature. Ce qui constitue un handicap majeur de

cette méthode d'analyse en raison de la difficulté d'accès à une large littérature ou parfois inexistante. Ainsi les résultats fournis par cette méthode dépendent de la fiabilité et de la richesse de la base de données établie à partir de la littérature accessible.

La synthèse de nombreux travaux de la littérature montre différents types de modes de vibrations auxquels sont attribuées les fréquences de vibration IR et Raman observées dans les spectres expérimentaux IR et Raman des oxydes de métaux. Parmi lesquels on peut citer ceux des matériaux TCO (SnO_2 , TiO_2 , ZnO , ...) monocristallin, polycristallin ou de dimensions réduites (nanocristaux, poudre, fil, ..) non dopés et dopés dont l'assignement des fréquences aux modes de vibration fait apparaître deux catégories de modes de vibration :

a- Modes fondamentaux (principaux) :

1. Modes de vibration IR et Raman fondamentaux : Ils sont déterminés par la théorie des groupes par la théorie des groupes, donc associés au groupe de symétrie d'espace des cristaux.

b- Modes additionnels :

1. Modes de vibration IR additionnels observés dans les spectres Raman : Ils sont de même type que les modes IR fondamentaux.

2. Modes attribués aux sites d'oxygène vacants (OVs)

3. Modes de surface (SPM) : lorsque la dimension des cristaux est réduite, les modes de surface deviennent importants en raison de la densité atomique surfacique, plus grande que celle en volume.

4. Modes attribués à la morphologie des cristaux : Ils sont associés à la taille et la forme des cristaux de dimensions réduites

5. Modes attribués au désordre structural : Ils proviennent du mécanisme de croissance du matériau.

6. Modes attribués à la présence d'impuretés intrinsèques en volume : Ils sont associés à la réaction chimique de synthèse du l'oxyde, du milieu ou celle-ci est réalisée et des conditions expérimentales de la technique de croissance utilisée.

7. Modes attribués à la présence d'hydroxyles (OH⁻, ...) en surface : ils sont associés à l'adsorption des espèces chimiques qui proviennent du milieu environnant.

8. Modes attribués à la présence de molécule de matière grasse (C₂H₂, ...) en surface : Ils sont associés à la fixation des molécules en surface lors de la manipulation du l'oxyde dans sa forme de croissance finale.

On notera que l'observation des modes de vibration fondamentaux dans le spectre IR ou Raman, au moins un mode, est synonyme de confirmation la structure cristalline déterminée par la méthode DRX. D'autre part, la présence d'un nombre important de modes fondamentaux dans un spectre Raman est une indication de degré élevé de cristallinité de l'oxyde de métal.

La fréquence des modes de vibration peut être modifiée en appliquant une contrainte mécanique extérieure d'intensité appropriée. En pratique, cette propriété est souvent utilisée pour donner à l'oxyde de métal d'autres formes polymorphes.

En général les modes additionnels associés au désordre structural et aux VO_s sont surtout importants en surface, les distingués des SPM n'est alors pas évident. Ainsi dans de nombreuses analyses, ces modes sont souvent pris ensemble avec les SPM dans l'attribution des fréquences de vibration.

Pour ce qui des oxydes des métaux dopés, l'élément dopant peut affecter (ajout, déplacement, extinction, atténuation d'intensité, ...) à la fois les modes fondamentaux et additionnels cités précédemment.

3.5. Attribution des fréquences IR et Raman aux modes de vibration fondamentaux et additionnels :

L'effet de la substitution des atomes Sb aux atomes Sn est remarquable sur l'allure générale des spectres IR et Raman de la figure 3.2. Des pics additionnels larges sont présents dans les deux spectres et sont reproductibles sensiblement à la même position lorsqu'on augmente le rapport Sb/Sn de 3 à 5%. Comme on peut le voir à partir du tableau 3.4, la présence des modes A_{1g} (625.3) et E_g (469.0) dans les dépôts dopés Sb montre que la structure rutile est préservée par la substitution de l'atome Sb à Sn et confirme ainsi l'analyse DRX. Nous constatons aussi que le dopage entraîne un déplacement de la fréquence du mode E_g vers les fréquences faibles et l'extinction du mode B_{2g} . L'observation du mode inactif B_{1u} dans les échantillons dopés et non dopés peut être attribué à aux déformations angulaires des angles de liaison Sn-O-Sn. L'effet de Sb est surtout présent pour les fréquences supérieures à 1000 cm^{-1} (tabl.3.5d). Il est accompagné d'une forte fixation d'hydroxyles Sn-OH. On retiendra que cette méthode permet d'assigner la plupart des fréquences observées dans les spectres IR et Raman de nos dépôts. Pour cela, il suffit d'avoir mis en place une riche et fiable base de données. Cependant certains assignements de fréquences additionnelles de SnO_2 de faibles dimensions dans la littérature restent imprécis ou globales. Souvent on attribue la même fréquence à deux ou trois modes différents, on ne distingue pas la différence entre un mode SPM, un mode due aux VO et un mode due au désordre structurale.

Tableau 3.4a: Modes de vibration Raman et modes IR observés dans le spectre Raman(a) fondamentaux et (b) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic. L'unité est cm⁻¹

(a)

Modes Fondamentaux	Sb/Sn			
	0%	3%5%	Exp. Litterat.	
A ₁	626.2	625.3	625.34	627 [31]
A ₂	----	----	----	476 ^[32]
B ₁	-----	----	----	86 [33]
B ₂	766.9	----	- ----	766 [34]
E _g	469.0	449.0	451.5	466 [35]
B ₁ ⁽¹⁾	544.7	547.1	544.6	544 [36,37]
B ₁ ⁽²⁾	-	-	-	475.5 [38,39]
Modes IR observés dans le spectre Raman				
A ₂ (TO)	501.6	500.1	501.3	501.1 [40]
E _u ⁽¹⁾ (TO)	240.2	248.7	251.8	243 [41]
E _u ⁽²⁾ (TO)	----	-----	----	605 [41]
E _u ⁽³⁾ (TO)	282.0	---	----	285 [41]
A ₂ (LO)	690.4	690.6	690.7	691 [42]
E _u ⁽¹⁾ (LO)	303.5	295.7	294.4	297 [43]
E _u ⁽²⁾ (LO)	354.1	354.3	353.1	353.5 [21]
E _u ⁽³⁾ (LO)	-----	-----.	_____	314 [44]

Tableau 3.4b: Modes de vibration Raman et modes IR observés dans le spectre Raman(a) fondamentaux et (b) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic. L'unité est cm⁻¹

(b)

Modes Additionnels	Sb/Sn							
	0%		3%		5%Exp. Litterat.			
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
SPM	516.9 (p)	490.89(p)	--	487.51(s)	---	544.61 (p) 563.02 (p) ----	521 ^[14]	543 ^[45] 515 ^[46] 491 ^[47] 562 ^[48]
		---	517.1 (s)	517.4(p)	517.0 (s)			
		542.52(p)	---	542.16(p)				
		560.83(p)	---	547.16(p)				
		574.76(p)	---	---				
OVs	---	574.76(p)		---	---		574 ^[49]	
SPM et OVs	---	354.16(p)		354.34(p)		353.17 (p)		576 ^[50]
		534.01(p)		547.12(p)		---		
		574.76(p)		576.42(p)		---		
Autres	----	544.72(p)						687.1 ^[51] 690 ^[52]
		687.2(p)		687.8(s)		687.8 (p)		
Autres: Défauts de surface, désordre structural, nano effet, confinement effet								

Tableau 3.5a: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.

(a)

Fréquences relevées sur spectre IR en cm ⁻¹			Assignement et description des modes et références
Sb/Sn			

0%	3%	5%	
403.9 (s)	403.9(p)	403.2(s)	Symmetric (Sn-O-Sn) stretching (A _{1g}) [54,51]
448.2 (p)	448.8(s)	448.6 (s)	
656.7(p)	656.7(s)	656.7(p)	
516.9(p)	517.1 (s)	517.0 (s)	Antisymmetric (Sn-O-Sn) (B _{2g}) [35,43]
741.8(s)	Not obs.	741.6(p)	
474.3 (s)	465.5(p)	65.7(p)	A _{2u} (TO) vibrational mode [32,45]
572.3(p)	579.4(s)	579.9(s)	Sn-OMode (A ₁) in SnO ₂ nanophase[54]
525.0(s)	524.4(p)	532.2(p)	
911.1(p)	918.7(p)	Not obs.	(Sn-O) _{asym} Mode (B ₂) in SnO ₂ nanophase [55]
610.0(s)	610.3(s)	610.2(s)	E _u (TO) mode [43]
618.0(p)	Extinct.	Extinct.	
687.6(s)	687.8(s)	687.8(p)	Stretchingvibrationofthe (O–Sn–O)bond [56]
Not obs.	Not obs.	803.1(p)	(O–Sn–O)bridgefunctionalgroupofSnO ₂ [57]
695.2(s)	695.3(p)	694.7(s)	IRactiveA _{2u} (LO)modes [58]
760.8(p)	763.7(p)	764.8 (s)	E _u (LO) ($\frac{+}{5}$ (Sn – O) _{xy})[32]

Tableau 3.5b: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.

(b)

Fréquences relevées sur spectre IR en cm ⁻¹ Sb/Sn			Surface Phonon modes (SPM)
0%	3%	5%	
415.4(p)	Extinct.	Extinct.	Stretching asymmetric Sn-O from the surface of SnO [59]
516.9(p)	517.1 (s)	517.0(s)	Surface phonon mode (SPM) [48]
811.1(p) 833.3(s)	833.9(s)	811.0(s)	(O-Sn-O) and (Sn-O) surface cation-oxygen bonds [60]
857.3(s)	857.4(p)	Extinct.	
Not obs.	849.6(s)	849.7(p)	
Not obs.	864.9(s)	864.0 (p)	

Tableau 3.5c: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.

(c)

Fréquences relevées sur spectre IR en cm ⁻¹ Sb/Sn			Modes dues aux impuretés et hydroxylys
0%	3%	5%	
432.0(p)	432.0(p)	Extinct.	Sn-Cl localized mode [61]
Not obs.	1019.8(p)	Not obs.	
Not obs.	Not obs.	587.5(p)	Hydroxyl-tin (Sn-OH) terminal bonds [43]
Not obs.	Not obs.	602.7(p)	
872.6(s)	872.4(s)	872.7(s)	
887.9(s)	887.8(s)	888.4(s)	
Not obs.	965.3(s)	965.5(p)	
1003.7(s)	Not obs.	1003.6(p)	
Not obs.	Not obs.	1034.4(p)	
1080.0(p)	1087.0(p)	1081.2(p)	
Not obs.	Not obs.	1096.4(p)	
1138.6(s)	1127.8(p)	1119.3(p)	
Not obs.	1212.8(p)	Not obs.	
1744.8(p)	1751.3(p)	1751.3(p)	
1822.6(s)	Not obs.	1806.4(s)	
1906.1(p)	1888.6(s)	1898.9(p)	
1976.6(s)	1980.6(s)	1960.2(p)	
2048.7(s)	2030.8(p)	2030.2(p)	
Not obs.	Not obs.	2060.0(p)	

Tableau 3.5d: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.

(d)

Fréquences relevées sur spectre IR en cm ⁻¹			Modes dues aux impuretés et hydroxyls
Sb/Sn			
0%	3%	5%	
Not obs.	2122.0(s)	2118.8(p)	Hydroxyl-tin(Sn–OH)terminal bonds [43]
Not obs.	2143.2(p)	2132.2(s)	
Not obs.	Not obs.	2153.4(p)	
Not obs.	2188.2(p)	2168.4(p)	
Not obs.	Not obs.	2222.4(p)	
Not obs.	2438.8(p)	2442.5(s)	
2580.0(s)	2560.0(s)	2585.2(p)	
Not obs.	2638.3(p)	2654.8(s)	
Not obs.	2681.6(p)	2682.0(p)	
2733.7(p)	2768(s)	2742.2(p)	
Not obs.	2803.1(p)	2803.1(p)	
2863.7 (p)	Not obs.	2837.7(p)	
Not obs.	2986.9(p)	2976.8(p)	
Not obs.	3037.0(p)	3028.5(p)	
Not obs.	3084.2(p)	3071.8(p)	
Not obs	Not obs	3209.4(p)	
Not obs	Not obs	3254.1(p)	
Not obs	Not obs	3271.7(p)	
Not obs	3294.7(s)	3288.7(p)	
Not obs	Not obs	3306.7(p)	
Not obs	3332.1(p)	3324.3(p)	
3371.5(s)	Not obs	3358.2(p)	
3460.7(p)	Not obs	3437.4(p)	
Not obs	3490.7(s)	3498.8(s)	
Not obs	Not obs	3506.7(p)	
Not obs	3600(p)	3611.8(p)	
Not obs	Not obs	3635.4(p)	
Not obs	3642.2(s)	3687.0(p)	
Not obs	Not obs	3704.8(p)	
Not obs	Not obs	3728.8(p)	

Tableau 3.5f: Modes de vibration IR (a) fondamentaux et (b-d) additionnels de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD. Les indices (s) et (p) désignent respectivement épaulement (shoulder) et pic.

(f)

Fréquences relevées sur spectre IR en cm ⁻¹ Sb/Sn			Modes dues à H ₂ O, trace organiques et groupe carboxyle
0%	3%	5%	
1537.4(p)	1553.6(p)	1569.9(p)	OH modes (stretching O-H bond vibrations of H ₂ O absorbed in the surface of SnO ₂): $\delta(O-H)$ ou $\nu(O-H)$ [45]
1624.6(p)	1650.0(s)	1650.2(s)	
1266.2(p)	1258.7(p)	1251.2(p)	(H ₂ O) vibration (vibration of H-O-H from water molecules on the external surface) [62]
1281.3(s)	1281.3(s)	1281.9(p)	
Not obs.	2282.3(p)	2291.3(p)	Stretching vibrations of C-H bonds (C-H vibrations which could be attributed to the organic trace impurities) [63]
Not obs.	2464.3(p)	2473.4(p)	
2926.3 (p)	2933.4(p)	2942.0 (p)	
1319.7(p)	Not obs.	1330.3(p)	Carboxyl group attributed to the absorption of CO ₂ from the ambient atmosphere : (C-O stretching mode) [64]
1466.6(p)	1466.4(p)	1466.8(p)	
1389.6(p)	1389.8(p)	1390.6(p)	Carboxyl group attributed to the absorption of CO ₂ from the ambient atmosphere : stretching vibration of carboxyl group (O-C-O). [65]
Not obs.	2365.8 (p)	2360.5(p)	
Not obs.	2378.3 (p)	2395.3(p)	

4. Modèle géométrique, détails et méthode de calcul :

4.1 Modèles géométriques :

Vu le nombre important des modes de vibration signalés dans l'analyse expérimentale précédente, nous avons parfois des situations ambiguës où la fréquence observée dans un spectre expérimental peut être assignée à plus d'un mode. Pour éclaircir ce type de situation et confirmer l'assignement des autres fréquences obtenu en utilisant cette analyse, celle-ci est souvent complétée par d'autres méthodes dans lesquelles les fréquences de vibrations sont calculées et assignées aux modes de vibration qui sont établis par la théorie des groupes. Ces méthodes permettent de modéliser l'ensemble des modes de vibrations (fondamentaux, SPM, VOs, impuretés intrinsèques, éléments dopants, ...) en utilisant des modèles géométriques de super cellules appropriées. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à un seul type de mode de vibration à savoir le calcul et l'assignement des fréquences des modes fondamentaux et leur comparaison avec celles de l'analyse expérimentale.

Les fréquences des modes de vibration IR et Raman fondamentaux de SnO_2 non sont calculées en utilisant le modèle de l'oscillateur harmonique où les atomes Sn et O sont en mouvement vibratoire harmonique autour de leur position d'équilibre stable dans la cellule unité primitive Sn_2O_4 (fig.3.4a). Pour ce qui est de SnO_2 dopé Sb, nous avons pris en considération le mécanisme de dopage par substitution de l'atome Sb à Sn mentionné dans les différentes techniques de croissance de SnO_2 dopé avec des espèces métalliques entre autres Sb. La figure 3.4b illustre la cellule unité de SnO_2 dopé Sb (SnSbO_4). On notera qu'en théorie des groupes les modes fondamentaux sont déterminés dans la cellule unité primitive du réseau cristallin. La taille des cellules unités Sn_2O_4 et SnSbO_4 représentés en figure 3.4 est alors suffisante pour le calcul des fréquences des modes fondamentaux de SnO_2 non dopé et dopé Sb.

Deux sortes de modes de vibration sont définies par la nature de polarisation du rayonnement IR incident à savoir les modes longitudinaux (LO) et les modes transversaux (TO) (chap.2). L'évaluation des fréquences des modes LO nécessite comme paramètre de calcul le tenseur de la constante diélectrique. La valeur de celui-ci est donnée par la mesure expérimentale quand elle est accessible ou

calculée avec un maximum paramètres structuraux du matériau (paramètres du réseau cristallin, coordonnées des atomes de la cellule unité, concentration de l'élément dopant, désordre, ...) pour qu'elle puisse être fiable. Ceci est possible en utilisant la technique des super cellules larges, particulièrement quand il s'agit de calculer le tenseur diélectrique de SnO₂ dopé Sb dans les rapports de concentration faible Si pour SnO₂ monocristallin rutile non dopé, la valeur expérimentale du tenseur diélectrique est accessible dans la littérature, celle de SnO₂poly cristallin, de taille réduite ou dopé Sb ne l'est pas.

Ainsi pour déterminer les modes de vibration TO de SnO₂ dopé Sb, nous avons calculé le tenseur de la constante diélectrique avec les rapports Sb/Sn = 0%, 14.28%, 6.66%, 4.34% et 3.22%. Lesquels sont réalisés dans les supercellules respectives Sn₂O₄, Sn₁₄O₃₂Sb₂, Sn₁₅O₃₂Sb, Sn₂₃O₄₈Sb et Sn₃₁O₆₄Sb. La figure 3.4c illustre un exemple de supercellules utilisée pour le calcul du tenseur de la constante diélectrique.

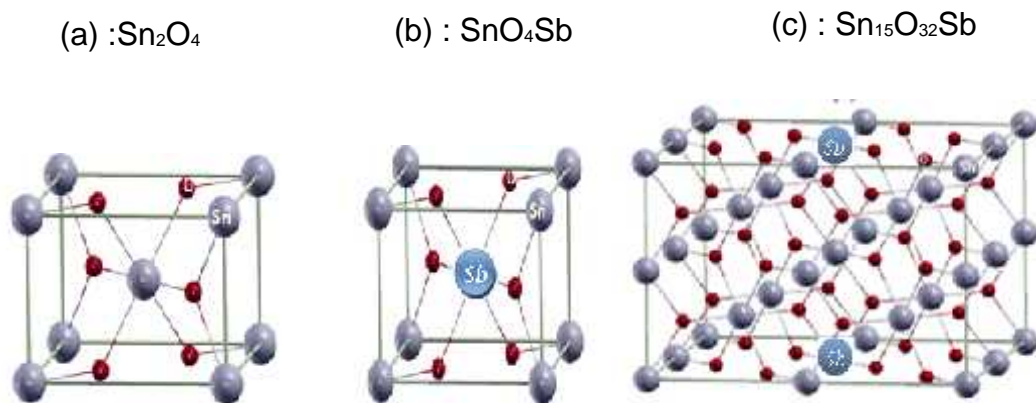


Fig.3.4 : Modèles de super cellules utilisés pour le calcul des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ (a) non dopé, (b) dopé Sb et (c) du tenseur de la constante diélectrique de SnO₂ dopé Sb avec un rapport de concentration atomique Sb/Sn = 6.66%

4.2 Méthode et code de calcul :

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF) dans laquelle les fonctions d'ondes électroniques sont écrites sous forme de combinaison linéaire de fonctions orbitales atomiques (LCAO). Le code de calcul utilisé est CRYSTAL09 [65]. La structure géométrique d'équilibre de SnO₂ non dopé et dopé Sb est obtenue en optimisant les modèles géométriques des supercellules représentées (fig.3.4). Une fois la structure d'équilibre déterminée, on calcul les fréquences des modes de vibration fondamentaux on faisant déplacer les atomes au voisinage de leur position d'équilibre. L'optimisation géométrique est réalisée avec le seuil de convergence sur l'énergie totale de l'optimisation géométrique (TOLDEE) et de convergence SCF sur l'énergie totale (TOLDEESCF) 10^{-8} a.u. La méthode de calcul abinitio utilisée dans le présent travail est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) périodique avec les potentiels d'échange et corrélation : LDA, BLYP, B3LYP, B3PW, PBE0 et PWGGA [chap.2].

4.3 Bases de fonctions orbitales atomiques :

Les fonctions d'ondes électroniques du système physique à étudier étant construites à partir d'une base formée d'un nombre fini de fonctions orbitales atomiques linéairement indépendantes, elles ne sont pas exactes. Il en résulte qu'indépendamment de la méthode de calcul utilisée, la valeur de l'énergie totale de l'état d'équilibre du système qu'on obtient en résolvant l'équation de Schrödinger ne peut être exacte. Ainsi, si on veut s'approcher le plus possible de l'état (fonction d'onde électronique) et de l'énergie totale qui le caractérise, il convient en premier de choisir les bases de fonctions orbitales atomique qui engendrent la description la plus exacte possible de la fonction d'onde électronique. On trouve dans la littérature et dans la bibliothèque des codes de calcul la plupart des bases dont on a besoin. Pour un élément chimique unique, un nombre considérable de bases nous sont proposés par différents auteurs. Cependant, leur utilisation exige dans la plupart des cas, pour qu'elles soient adaptées au traitement d'un système physique donnée, une optimisation partielle des exposants et coefficients des orbitales atomiques de valence. Dans nos calculs, les bases des atomes Sn, O et Sb sont sélectionnées à partir de la littérature :

Sn{DURAND-21G,3-21G, STO-3G, Sn_ECP28MDF-411(51d)G_baranek_2013 }

O{3-21G, 6-31G, 6-31Gd1 Gatti-1994, 6-311G*, 8-411_muscat, 8-411d11G, 6-31d1_corno_2006, 8-411d1_bredow_2006, 8-411d1_cora_2006, 6-2111d1G_2012, , 8-411d11f_mahmoud_2013, m-6-311G(d)_Heyd_2005, , 8-411(d11)_Heiffts_2013 }

Sb{3-21G (6s, 5p, 2d) ; STO-3G (5s, 4p, 2d), Sb m-pVDZ-PP_Heyd 2005 (free bs), mdt26}

Notons que toutes les bases sont faites pour une distribution de tous les électrons atomiques " basis set all electrons".

Parmi cette liste, nous avons retenu les bases de Sn et O qui vérifie les critères suivants :

- Cellule unité de test : Sn₂O₄
- Méthode de calcul du test : LDA
- Energie totale optimale
- Valeurs des fréquences IR et Raman attribuées aux modes LO soient très proches de celles de SnO₂ monocristallin des autres calculs de la littérature

Une fois les bases de Sn et O choisies, nous procédons à la sélection de la base de Sb. Celle-ci, testée dans la cellule unité SnSbO₄ avec les bases de Sn et O retenues, doit vérifier le critère de l'énergie totale optimale.

On notera aussi que les coefficients et exposant des couches externes des bases qui répondent à ces critères sont également optimisés.

Suite à ces différents tests et optimisation, nous avons sélectionné les bases : Sn {3-21G}, O { m-6-311G(d)_Heyd_2005} et Sb{mdt26 optimisée}

4.4 Paramètres de calcul :

Comme pour les bases, les paramètres de calcul ont été déterminés en effectuant des tests d'optimisation de l'énergie totale et des fréquences des modes LO des cellules unités Sn_2O_4 et SnSbO_4 . Après plusieurs tests, nous avons retenu les paramètres suivants :

- Coefficients de Monkhost (SHRINK) : 6 6
- Seuil de convergence de l'énergie totale de 10^{-8} u.a. (TOLDEE: 8)
- Tolérance de calcul des intégrales d'interactions de Coulomb et d'échange mono et bi électroniques (TOLINTEG : 7 7 7 7 14)

5. Résultats et discussions :

5.1 Tenseur de la constante diélectrique :

Nos calculs LDA du tenseur du constant diélectrique de nos dépôts de SnO_2 non dopé sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques (tableau3.6). Ceci confirme notre choix convenable des critères et méthodes de calcul de la constante diélectrique. Pour ce qui du calcul du tenseur de la constante diélectrique des dépôts de SnO_2 dopé Sb, la situation est différente en raison de la non disponibilité de données de comparaison dans la littérature à laquelle nous avons pu accéder. Pour surmonter ce handicap, nous avons gardé la méthode de calcul (LDA), utilisé les paramètres du réseau cristallin des dépôts dopé Sb (3% et 5%), décroître le rapport Sb/Sn de 50% à 3% jusqu'à ce que la valeur de la constante diélectrique converge vers celle calculée pour SnO_2 non dopé.

Tableau 3.6: Tenseur de la constante diélectrique (a) de SnO₂ non dopé et (b) SnO₂ dopé Sb

(a)

Sn ₂ O ₄	(ϵ)	LDA	B3LYP	BLYP	PWGGA	B3PW	PBE0	Exp ^[66]	LDA ^[66]
Monocrist (a)	ϵ^{abc}	3.910 ⁽¹⁾ 3.966 ⁽²⁾ 4.317 ⁽³⁾	3.090 ⁽¹⁾ 3.117 ⁽²⁾ 3.353 ⁽³⁾	3.665 ⁽¹⁾ 3.726 ⁽²⁾ 5.857 ⁽³⁾				3.785	4.175
	ϵ^{cc}	4.305 ⁽¹⁾ 4.346 ⁽²⁾ 4.535 ⁽³⁾	3.582 ⁽¹⁾ 3.585 ⁽²⁾ 3.843 ⁽³⁾	4.134 ⁽¹⁾ 4.173 ⁽²⁾ 5.138 ⁽³⁾				4.175	4.507
Nos dépôts (b)	ϵ^{abc}	4.056 ⁽²⁾	3.137 ⁽²⁾	3.783 ⁽²⁾	3.484 ⁽²⁾	3.074 ⁽²⁾	3.095 ⁽²⁾		
	ϵ^{cc}	4.399 ⁽²⁾	3.620 ⁽²⁾	4.218 ⁽²⁾	3.736 ⁽²⁾	3.381 ⁽²⁾	3.551 ⁽²⁾		

Les exposants (1), (2) et (3) désignent dans l'ordre sans optimisation, optimisation des coordonnées et optimisation des paramètres du réseau et des coordonnées atomiques.

(b)

Constante diélectrique (ϵ)	Sb/Sn			
	3.22%	4.34%	6.66%	14.28%
ϵ^{aa}	3.485	3.584	6.346	5.458
ϵ^{bb}	3.474	3.567	5.719	5.284
ϵ^{cc}	3.474	3.844	3.104	4.004

5.2 Assignement des fréquences aux modes de vibration TO et LO - comparaison avec l'assignement expérimental :

Tableau 3.7a : Calcul LDA des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO₂ non dopé et dopé Sb

Sb/Sn = 0% (D _{4h})										Sb/Sn = 3% (D _{2h})			Sb/Sn = 5%		
Mode	Exp.	(a)	LDA		Calc. ^[b]	Calc. ^[c]	Exp. ^[d]	Exp. ^[e]	Exp. ^[f]	Mode	Exp.	LDA	Exp.	LDA	
			(b)	Calc. ^[a]											
A _{1g}	626.2	665.1	680.1	677	604.0	643.7	638	634	--	A _g	625.3	742.6	625.3	746.3	
												940.4			939.0
A _{2g}	---	364.0	365.7	372	339.9	298.2	--	--	--	B _{1g}		155.9		160.0	
												515.8			513.2
B _{1g}	---	94.6	79.3	110	98.0	144.0	--	123	---						
B _{2g}	766.9	778.7	797.7	785	742.8	741.5	782	776	--						
E _g	469.0	490.4	506.6	500	474.9	486.6	476	476	--	B _{2g}	449.0	482.9	451.5	460.8	
E _{1u} ⁽¹⁾	---	156.6	155.8	160	147.1	131.0	--	--	--	B _{3g}	547.1	474.1	544.6	474.0	
E _{1u} ⁽²⁾	544.7	588.7	606.0	501	474.9	582.7	--	--	--						
A _{2u} ⁽¹⁾ (I)	501.6	490.5	511.4	510	460.9	474.6	477	--	465	B _{1u} (TO)	500.1	168.4	501.3	168.5	
												384.8			378.8
												643.6			627.6
E _{1u} ⁽¹⁾ (I)	240.2	232.7	232.7	226	225.1	178.1	244	--	243	B _{2u} (TO)	248.7	277.4	251.8	271.8	
												468.2			469.0
												853.5			857.3
E _{1u} ⁽²⁾ (I)	---	297.2	301.4	301	280.8	272.1	293	--	284	B _{3u} (TO)		252.8		265.8	
												291.3			290.4
												505.1			496.3
E _{1u} ⁽²⁾ (I)	282.0	640.2	661.8	646	566.0	608.4	618	--	605						
A _{2u} ⁽¹⁾ (L)	690.4	684.1	750.4	--	637.1	474.2	705	--	704	B _{1u} (LO)	690.6	169.5	690.7	169.6	
												591.7			745.1
												731.5			591.7
E _{1u} ⁽¹⁾ (L)	303.5	350.4	355.6	--	353.9	272.1	276	--	273	B _{2u} (LO)	295.7	306.5	294.4	301.2	
												567.0			560.3
												1010.1			1008.7
E _{1u} ⁽²⁾ (L)	354.1	278.6	284.9	--	266.8	272.1	366	--	368	B _{3u} (LO)	354.3	272.7	353.1	276.3	
												291.3			290.9
												825.2			806.3
E _{1u} ⁽²⁾ (L)	---	753.6	780.4	--	720.1	608.4	770	--	757						

Mode correlation (D_{4h} D_{2h}) : A_{1g} A_g; A_{2g} B_{1g}; A_{2u} B_{1u}; E_g B_{2g} + B_{3g}; E_u B_{2u} + B_{3u};

[a] :[67],[b] :[43],[c] :[68],[d] :[69],[e] :[31]

Tableau 3.7b : Calcul BLYP des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO₂ non dopé et dopé Sb

Sb/Sn = 0% (D _{4h})									Sb/Sn = 3% (D _{2h})			Sb/Sn = 5%	
Mode	Exp.	BLYP		Calc. ^[a]	Calc. ^[b]	Exp. ^[c]	Exp. ^[d]	Exp. ^[e]	Mode	Exp.	BLYP	Exp.	BLYP
		(a)	(b)										
A _{1g}	626.2	601.1	704.08	677	643.7	638	634	--	A _g	625.3	762.4 961.5	625. 3	763.1 961.1
A _{2g}	---	373.1	388.86	372	298.2	--	--	--	B _{1g}		124.7 530.9		131.6 529.8
B _{1g}	---	123.2	----	110	144.0	--	123	--					
B _{2g}	766.9	711.1	827.02	785	741.5	782	776	--					
E _g	469.0	448.1	520.14	500	486.6	476	476	--	B _{2g}	449.0	495.4	451. 5	472.4
B ₁ ⁽¹⁾	544.7	151.4	155.34	160	131.0	--	---	--	B _{3g}	547.1	491.2	544. 6	491.7
B ₁ ⁽²⁾	---	539.8	623.96	501	582.7	--		--					
A ₂ (TO)	501.6	442.1	523.67	510	474.6	477	---	465	B _{1u} (TO)	500.1	170.5 403.0 654.7	501. 3	171.3 396.9 638.6
E _u ⁽¹⁾ (TO)	240.2	236.1	230.34	226	178.1	244	---	243	B _{2u} (TO)	248.7	282.4 468.4 873.1	251. 8	276.7 470.1 875.6
E _u ⁽²⁾ (TO)	---	274.0	309.06	301	272.1	293	---	284	B _{3u} (TO)		247.0 301.7 533.6		251.4 298.8 523.2
E _u ⁽³⁾ (TO)	282.0	569.3	692.61	646	608.4	618	---	605					
A ₂ (LO)	690.4	646.7	713.11	--	474.2	705	---	704	B _{1u} (LO)	690.6	170.9 603.7 739.2	690. 7	171.8 752.2 604.9
E _u ⁽¹⁾ (LO)	303.5	257.9	359.89	--	272.1	276	--	273	B _{2u} (LO)	295.7	311.9 569.2 1022.6	294. 4	306.6 565.8 1019.0
E _u ⁽²⁾ (LO)	354.1	350.5	292.94	--	272.1	366	--	368	B _{3u} (LO)	354.3	270.8 301.8 840.0	353. 1	274.8 299.7 824.8
E _u ⁽³⁾ (LO)	---	700.3	803.76	--	608.4	770	---	757					
Mode corrélation (D _{4h} D _{2h}) : A _{1g} A _g ; A _{2g} B _{1g} ; A _{2u} B _{1u} ; E _g B _{2g} + B _{3g} ; E _u B _{2u} + B _{3u}													

[a] :[67],[b] :[68],[c] :[69],[d] :[31]

Tableau 3.7c : Calcul B3LYP des fréquences, assignement et comparaison des modes LO et TO de SnO₂ non dopé et dopé Sb

(D _{4h}) Mode	Sb/Sn = 0%								Sb/Sn = 3%			Sb/Sn = 5%		
	Exp.	B3LYP		Calc. ^[a]		Exp. ^[a]		Exp. ^[b]		(D _{2h}) Mode	Exp.	B3LYP	Exp.	B3LYP
A _{1g}	626.2	638.3	699.58	677	643.77	638	634	--		A _g	625.3	759.5 975.5	625.3	760.2 968.0
A _{2g}	---	414.7	423.24	372	298.20	--	--	--		B _{1g}		153.6 546.5		154.9 543.1
B _{1g}	---	142.5	94.10	110	144.09	--	123	--						
B _{2g}	766.9	770.3	836.66	785	741.51	782	776	--						
E _g	469.0	480.9	525.31	500	486.66	476	476	--		B _{2g}	449.0	497.5	451.5	491.7
E _{1u} ^(I)	544.7	163.1	166.40	160	131.09	--	---	--		B _{3g}	547.1	493.8	544.6	492.1
E _{1u} ^(II)	---	581.5	632.08	501	582.73	--		--						
A _{2u} ^(I) (T)	501.6	477.0	527.26	510	474.66	477	---	465		B _{1u} (TO)	500.1	173.6 397.1 654.6	501.3	176.6 394.8 652.3
E _u ^(I) (T)	240.2	259.9	259.93	226	178.12	244	---	243		B _{2u} (TO)	248.7	284.5 482.0 871.4	251.8	277.7 484.7 869.5
E _u ^(II) (T)	---	300.3	318.18	301	272.18	293	---	284		B _{3u} (TO)		268.5 305.1 515.2		259.8 302.9 505.8
E _u ^(III) (T)	282.0	616.8	689.02	646	608.42	618	---	605						
A _{2u} ^(I) (L)	690.4	672.4	711.65	--	474.32	705	---	704		B _{1u} (LO)	690.6	174.6 595.4 735.8	690.7	177.6 759.8 614.8
E _u ^(I) (L)	303.5	278.7	298.79	--	272.18	276	--	273		B _{2u} (LO)	295.7	314.1 580.0 1019.4	294.4	308.5 576.9 1013.3
E _u ^(II) (L)	354.1	388.6	390.65	--	272.18	366	--	368		B _{3u} (LO)	354.3	290.7 305.2 822.4	353.1	279.2 303.5 811.8
E _u ^(III) (L)	---	733.5	795.37	--	608.42	770	---	757						

Mode correlation(D_{4h} D_{2h}) : A_{1g} A_g; A_{2g} B_{1g}; A_{2u} B_{1u}; E_g B_{2g} + B_{3g}; E_u B_{2u} + B_{3u};

[a] :[70],[b] :[67],[c] :[69],[d] :[13],

Pour calculer les fréquences des modes de vibration de nos dépôts non dopés dont les paramètres sont différents, il fallait avoir des conditions de calcul similaire à ceux utilisées dans la littérature. Ce qui nous a emmenés en premier à définir ces critères puis appliquer ces mêmes critères pour le calcul des fréquences de vibration de nos dépôts. Dans cette étape de calcul, nous avons utilisé cinq modèles de potentiel d'échange et de corrélation (LDA, BLYP, B3LYP, B3PW, PWGGA) et un nombre important de combinaison de base de fonctions orbitales atomiques (§4) avec différents critères de calcul. La colonne (a) du tableau 3-7(a-c) illustre les fréquences calculées et attribuées aux modes de vibration IR et Raman. Comme on peut le voir, ces fréquences sont en bon accord avec d'autres calculs de la littérature reportés dans le tableau 3-7. Les fréquences des modes de vibration de nos dépôts non dopés et dopés Sb sont calculées avec les mêmes conditions de la colonne (a). L'écart observé entre les fréquences de la colonne (a) et de la colonne (b) s'explique par la différence entre les paramètres des réseaux cristallins de SnO₂ monocristallin parfait et ceux de nos dépôts. Cette explication peut justifier aussi l'écart entre les fréquences des dépôts non dopés et dopés Sb (tableau 3.7).

On peut voir clairement à partir du tableau 3.7 que la substitution de Sb à l'atome Sn donne lieu à une fréquence additionnelle (LDA) de 1010-1008 cm⁻¹ assignée aux modes B_{2u}(LO). Cependant, l'analyse expérimentale montre que cette gamme de fréquence est plutôt assignée aux modes additionnels hydroxyles d'étain Sn-OH. On pense que pour expliquer les deux assignements, il est nécessaire d'examiner d'abord par le calcul les modes de vibration de l'adsorption des hydroxyles de H₂O sur la surface de SnO₂.

5.3 Corrélation entre les modes de SnO₂ non dopé, dopé Sb et de la molécule SnO₂ :

La corrélation permet en plus de la description des modes de vibration des cristaux à partir des modes de vibration moléculaires d'étudier la décomposition

des modes de vibration lors de l'addition d'un élément dopant ou d'un changement de stœchiométrie par la présence de sites d'oxygène vacants.

5.3.1 Corrélation à partir des tables de caractère :

La substitution de l'atome Sb à Sn provoque un changement du groupe d'espace cristallin D_{4h} de SnO_2 rutile. On est emmené si on désire décrire physiquement les modes de vibration de Sb à déterminer le groupe de site qu'il occupe et à le corrélérer au groupe moléculaire C_{2v} de la molécule SnO_2 . Le groupe de site est déterminé à partir des tables internationales de cristallographie. Il est corrélé dans ces tables à l'un des 32 groupes moléculaires. Dans le cas de la substitution de Sb à Sn de coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$ dans la cellule unité, on lit le groupe moléculaire D_{2h} .

Tableau 3.7 : tables de caractère (a) du groupe D_4^1 de SnO_2 bulk de réseau cristallin tétragonal P, (b) du groupe de site occupé par l'atome Sb et (c) du groupe ponctuel de la molécule isolée SnO_2

(a) D_4^1	E	$2(C_4)$	C_2	$2(C_2')$	$2(C_2'')$	i	$2i(C_4)$	$i(C_2)$	$2i(C_2')$	$2i(C_2'')$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1		1	1	-1	-1
A_{3g}	1	-1	1	1	-1	2	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	3	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	3	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_{2u}	2	0	-2	0	0	-1	0	2	0	0

(b)

D_{2h}	<i>E</i>	<i>C₂</i>	2(<i>C₂'</i>)	2(<i>C₂''</i>)	<i>i</i>	<i>i</i> (<i>C₂</i>)	2 <i>i</i> (<i>C₂'</i>)	2 <i>i</i> (<i>C₂''</i>)
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

(c)

<i>C_{2v}</i>	<i>E</i>	<i>C_{2z}</i>	<i>m_v</i> (<i>x</i>)	<i>m_v</i> (<i>y</i>)
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

La comparaison des caractères des tables de caractères des groupes D_{4h}, D_{2h} et C_{2v} permet d'établir la corrélation entre les représentations illustré par le tableau 3.8

Tableau 3.8 : Corrélation entre les modes de vibration de Sn₂O₄, SnSbO₄ et la molécule SnO₂ isolée

D _{4h}	D _{2h}	C _{2v}
A _{1g}	A _g	A ₁
A _{2g}	B _{1g}	A ₂
A _{2u}	B _{1u}	
E	B _{2g} + B _{3g}	
E _u	B _{2u} + B _{3u}	

5.3.2 Corrélation expérimentale entre les spectres :

Il s'agit de suivre la décomposition d'un pic en deux ou plus d'un spectre IR ou Raman suite à des modifications structurales provoquées par le dopage, les impuretés intrinsèques, la morphologie ou des contraintes mécaniques. Physiquement cette décomposition correspond à une levée de dégénérescence d'un niveau d'énergie en plusieurs niveaux suite à la réduction de la symétrie de la structure sociométrique. A titre d'exemple, on peut observer sur un spectre expérimental de SnO₂ dopé Sb, deux fréquences voisines présentant entre elles un écart très faible qui sont assignées à deux modes distincts comme elles peuvent être associées de la décomposition d'un pic unique de SnO₂ non dopé. Cette question, souvent posée dans la littérature, peut être résolue par l'emploi de spectrophotomètre à résolution élevée ou par des mesures complémentaires.

5.3.3 Corrélation entre déplacements des atomes :

La figure 3.5 illustre la corrélation entre les modes de vibration de SnO₂ non dopé, SnO₂ dopé Sb et la molécule

SnO₂ à travers les déplacements des atomes de la cellule unité. On peut observer sur la figure 3.5a que les modes A_{1g}, A_{2g} et A_{2u} de SnO₂ non dopé sont corrélés aux modes respectifs A_g, B_{1g} et B_{1u} de SnO₂ dopé Sb. Cette corrélation s'accorde avec celle déterminée par la comparaison des tables de caractère (tableau 3.8). Concernant les modes E_g et E_u, ils sont décomposés en deux modes chacun comme l'indique le tableau 3.8. Cependant la corrélation entre sens des déplacements d'atomes dans les deux modes avant et après décomposition suite à la substitution de Sb à Sn modes nécessite une analyse plus approfondie.

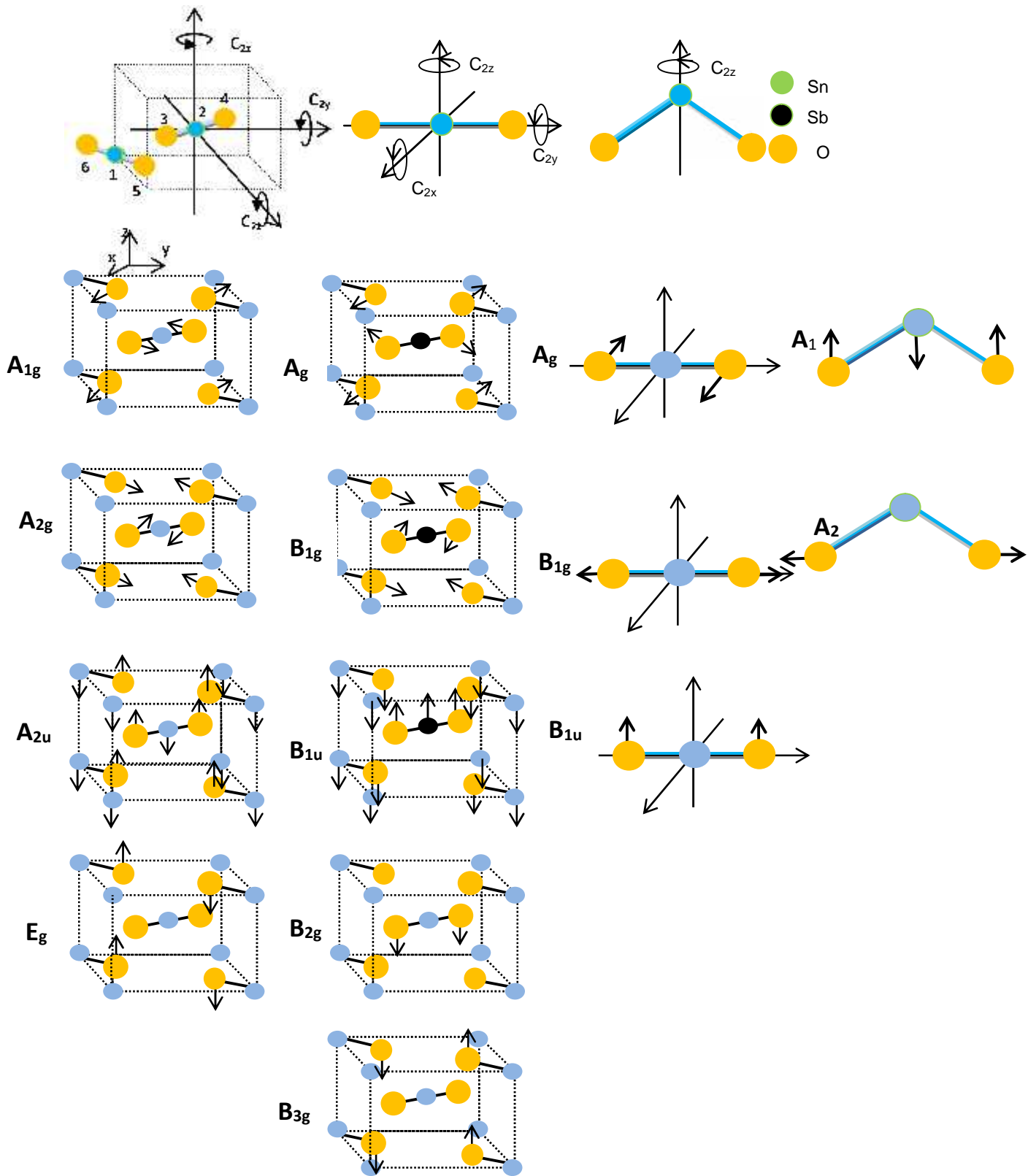


Fig.3.5a: Corrélation des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ rutile (D_{4h}) non dopé, dopé Sb (D_{2h}) et des molécules isolées de symétrie ponctuelle respective D_{2h} et C_{2v}

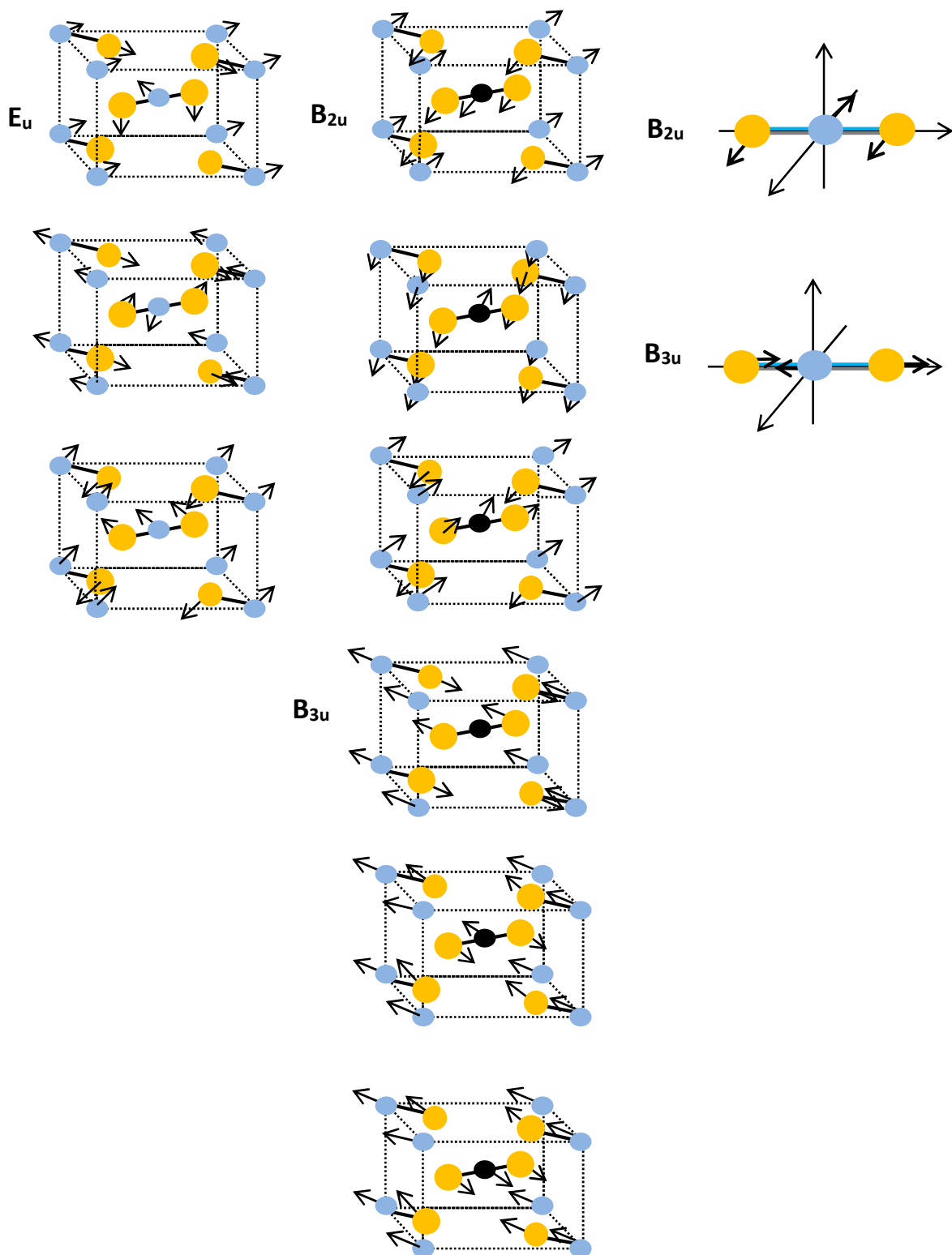


Fig.3.5b: Corrélation des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ rutile (D_{4h}) non dopé, dopé Sb (D_{2h}) et des molécules isolées de symétrie ponctuelle respective D_{2h} et C_{2v}

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons déposé l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé à l'antimoine (Sb) en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD en utilisant les conditions de dépôt optimisés dans des travaux précédents au laboratoire LASICOM.

Nous avons assigné les fréquences observées dans les spectres mesurés aux modes de vibration en utilisant deux méthodes d'analyse :

La première méthode consiste à assigner les fréquences aux modes de vibration de nos dépôts en les comparant à celles de la littérature. Les résultats de cette analyse montrent que nos dépôts présentent différents types de modes de vibration :

- Modes de vibration IR et Raman fondamentaux
- Modes de vibration IR additionnels observés dans les spectres Raman
- Modes attribués aux sites d'oxygène vacants (OVs)
- Modes de surface (SPM)
- Modes attribués à la morphologie des cristaux :
- Modes attribués au désordre structural :
- Modes attribués à la présence d'impuretés intrinsèques en volume :
- Modes attribués à la présence d'hydroxyles (OH^- , ...) en surface :
- Modes attribués à la présence de molécule de matière grasse (C_2H_2 , ...) en surface

La seconde méthode qui constitue l'essentiel de notre travail porte sur le calcul des fréquences de vibration l'assignement des modes de vibration fondamentaux IR et Raman établis par la théorie des groupes. Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) périodique et la technique des super cellules. Les calculs sont réalisés avec le code de CRYSTAL09.

Nous avons calculé le tenseur de la constante diélectrique des dépôts de SnO_2 non dopé et dopé Sb avec des rapports de concentration atomique Sb/Sn comparable à celle de l'expérimental.

Nous avons montré que le calcul LDA des fréquences de vibration et leur assignement aux des modes de vibration TO et LO s'accorde avec d'autres calculs de la littérature et l'assignement de l'analyse expérimentale.

Nous avons donné une description des modes de vibration fondamentaux de SnO₂ dopé Sb en utilisant la méthode de corrélation aux modes fondamentaux de SnO₂ non dopé et à ceux de la molécule SnO₂ isolée. Cependant la description par la méthode de la corrélation des modes dégénérés et l'orientation des déplacements d'atomes qui les caractérisent exige une étude plus approfondie.

On retient du présent travail que l'assignement par le calcul des fréquences attribuées aux modes fondamentaux observées dans les spectres IR et Raman des dépôts de SnO₂ non seulement il confirme celui de l'analyse expérimentale mais il peut aussi le compléter. Il serait alors intéressant de l'appliquer pour les autres fréquences qui sont assignées aux modes additionnels (SPM, Vos, hydroxyles OH, impuretés intrinsèques, matière grasse et autres désordre structurale) qui sont signalés par l'analyse expérimentale

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ph. Barbarat, S. F. Matar, *Comput. Mater. Sci.* 10 (1998) 368
- [2] J. Ma et al. *Sensors and Actuators B* 216 (2015) 72-79
- [3] M. Batzill, U. Diebold *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47–154
- [4] S. Das, V. Jayaraman *Progress in Mat. Science* 66 (2014) 112–255
- [5] S. Mehraj et al. *Thin Solid Films* 589 (2015) 57-65
- [6] M. Ristov, GJ. Sinadinovski, *Thin Solid Films* 123 (1985) 63-67.
- [7] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara. *Vacuum* 66 (2002) 365-371.
- [8] E. Elangovan, K. Ramamurthi *Applied Surface Science* 249 (2005) 183–196
- [9] K. Hudheir, A. Mishji, et al., *Journal of Electron Devices*, Vol. 14, 2012, pp. 1170-1177
- [10] S. S. Lekshmy et al. *Applied Surface Science* 274 (2013) 95–100
- [11]. K. C. Mishra, et al *Phys. Rev. B* Vol. 51 N.20 (1995) 13972.
- [12] I. Erdem et al. *Journal of Alloys and Compounds* 633 (2015) 272-279
- [13] R. S. Katiyar et al. *Journal of Physics C: Solid State Phys.* volume 4 (1971)
- [14] M. Boen, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457
- [15] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 89, 111 (1928)
- [16] V. Fock *Z. Physik*, vol. 61, p. 126 (1930)
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864
- [18] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133
- [19] T. Ziegler. *Chem Review A*, N91, (1991) 651-667
- [20] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* V88, N2, (1988) 1053-1062
- [21] A.D. Becke. *Phys. Review A*, V38, N6, (1988) 3098-3100
- [22] J. P. Perdew, et al. *Phys. Review B*, V46, N11, (1992) 6671-6687
- [23] J. P. Perdew, and Y. Wang. *Phys. Review B*, V45, N23 (1992) 13244
- [24] J.P. Perdew. *Phys. Review B*, V33, N12, (1986) 8822-8824
- [25] M. D. Towler, et al. *Computer Physics Communication*. V98, (1996) 181.
- [26] J.K. Labanowski and J.W. Andzelm. *Density Functional Method in Chemistry*, Springer-Verlag, New-York (1991).
- [27] T. M Klapotke and A. Schulz. *Quantum chemical methods in main-group chemistry*, Jhon Wiley & sons (1998).

- [28] K. O. Ohata, H. Taketa and S. Hunzina. Journal of the Physical Society of Japan, V 21, N11 (1966) 2306-2313
- [29] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL03 User's Manual, University of Torino, 2003.
- [30] S. Haireche Thèse de Doctorat en Physique Univ. Blida1 (2013)
- [31] : Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO_2 . P. S. Peercy and B. Morosin Physical Review B Volume 7, Number 6 15 March 1973
- [32] : Infrared Absorption in Single-Crystal Stannic Oxide: Optical Lattice-Vibration Modes ROBERT SUMMITT JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 39,8 (1968)3762
- [33]: Dependence of nanocrystalline SnO_2 particle size on synthesis route Mira Ristić et al Journal of Non-Crystalline Solids 303(2002)270–280
- [34] : Annealed SnO_2 thin films: Structural, electrical and their magnetic properties Sumaira Mehraj et al Thin Solid Films 589(2015)57–65
- [35] : Low level NO_2 detection under humid background and associated sensing mechanism from porous SnO_2 , Adelina Stanoiu et al. Sensors and Actuators B 231(2016)166–174
- [36] : Room Temperature Ionic Liquids Assisted Green Synthesis of Nanocrystalline Porous SnO_2 and Their Gas Sensor Behaviors Le-Le Li et al Crystal Growth & Design, Vol.8, No.11, 2008
- [37]: Invoking forbidden modes in SnO_2 nanoparticles using tip-enhanced Raman spectroscopy Venkataramana Bonu et al J. Raman Spectrosc. (2015) (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jrs.4747
- [38]: Optical identification of oxygen vacancy types in SnO_2 nanocrystals L.Z. Liu, et al. Appl. Phys. Lett. 102, 031916 (2013)
- [39] : Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO_2 nanocrystals L.Z. Liu, J. Raman Spectrosc. 2012, 43, 1423–1426
- [40]: Growth of Aligned Square-Shaped SnO_2 Tube Arrays By Ying Liu and Meilin Liu Adv. Funct. Mater. 2005, 75, No. 1, January

- [41]: Structural and luminescence characteristics of SnO₂:Eu and SnO₂:Eu,Sbnanophosphorsupon annealing a thigh temperatures ValterKiiskMaterialsChemistryandPhysics130(2011)293–298
- [42]: Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires J.X.Zhou et al Solid State Communications 138(2006)242–246
- [43]: Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized state seffect in Sb-doped SnO₂based Sol-gel thin films A.Ammari et al ThinSolidFilms
DOI:10.1016/j.tsf.2017.02.060
- [44]: Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders S.H.Sun, G.W.Meng, G.X.Zhang, T.Gao, B.Y.Geng, L.D.Zhang,J.ZuoChemicalPhysicsLetters376(2003)103–107
- [45]: Growth and lattice dynamics of single-crystalline SnO₂ nanowires prepared by annealing agel precursor BaochangChenget al Materials Chemistry and Physics 129(2011)713–717
- [46]:Vibrational and defect states in SnO_x nanoparticlesCedrik Meier et al. JOURNALOFAPPLIEDPHYSICS99,113108(2006)
- [47]: Synthesis and characterization of Gd-doped SnO₂ nanostructures and theirenhanced gas sensing properties Gurpre et Singh,Ceramics International (2016)
- [48]:Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior rof terbium-doped SnO₂ nanoparticlesG.Singhetal ./Ceramics International 42(2016)4323–4332
- [49]: Structural and photoluminescence properties of evaporated SnO₂ thin films doped with rare earths
- [50]: EFFECT OF OXYGEN DEFICIENCY ON THE RAMAN SPECTRA AND HYPER FINEINTE RATIONS OF NANOMETER SnO₂ C.H.Shek,et al.NanoStructuredMaterials,Vol.11,No.7,pp.831–835,1999
- [51]: Facile synthesis of flower-like hierarchical architecture of SnO₂ nano arrays Fan Gao et al Journal of Alloys and Compounds703(2017)354-360
- [52]: Structural Features of SnO₂ Nanowires and Raman Spectroscopy Analysis Adrianus Leonardy,Wen-ZhongHung,Dah-ShyangTsai,Chen-

ChiaChou,andYing-ShengHuang Crystal Growth and Design,Vol.9,No.9,2009
3959

[53]: Electrochemical capacitance of nano structured ruthenium-doped tin oxide $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ by the microemulsion method Ramana than SARASWATHY Front. Mater. Sci.

[54]: Preparation and characterizations of SnO_2 nano powder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations A. Ayeshamariam et al Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118(2014)1135–1143

[55]: Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO_2 nanoparticles V. Agrahari et al. / Journal of Alloys and Compounds 622(2015)48–53

[56]: Synthesis, structural and optical properties of Fe-doped nanocrystalline SnO_2 L.P. Chikhale et al. J Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-017-7018z

[57]: Structural, morphological and gas sensing properties of undoped and Lanthanum doped nanocrystalline SnO_2 L.P. Chikhale et al. Ceramics International 40(2014)2179–2186

[58] Polycrystalline SnO_2 films grown by chemical vapor deposition on quartz glass Y.M. Lu et al Vacuum xxx(2015)1- 6

[59]: Structural, chemical and optical properties of SnO_2 NPs obtained by three different synthesis routes Elzbieta Drzymala et al *Journal of Physical and Chemistry of Solids*

[60]: Structure design and photo catalytic properties of one-dimensional SnO_2 - TiO_2 composites Yuan Chen et al Chen et al. Nanoscale Research Letters (2015)10:200

[61]: A vibrational study of uniform SnO_2 powders of various morphologies M. Ocana, C.J. Serna et al Solid State Ionics 63-65(1993) 170-177 North-Holland

[62]: Infrared studies on SnO_2 and Pd / SnO_2 D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz Catalysis Today 70(2001)139–154

[63]: Nano particle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy K. Vijayarangamuthu et al Journal of Alloys and Compounds 610(2014)706–712

- [64] : Structural , optical and morphological properties of La,Cu-co-doped SnO₂ nanocrystals by co-precipitation method S. Nilavazhagan et al *Optical Materials* 37(2014)425–432
- [65] Effect of Mn doping on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticles AmeerAzam et al. *Journal of Alloys and Compounds* 523(2012)83–87
- [66] : A.Mighio et al. *Optical Materials* 38(2014)161-166
- [67]: First principles lattice dynamics study of SnO₂ polymorphs. Erdemetal ./ *Journal of Alloys and Compounds* 633(2015)272–279
- [68] Effect of size on structural ,optical and magnetic properties of SnO₂ nanoparticles ET hamarai Selvi and S Meenakshi Sundar *Mater.Res.Express* 4(2017)075903
- [69] Dynamics of the rutile structure. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂ R.S.KATIYAR et al *J.Phys.C:SolidSt.Phys.*, 1971,Vol.4.
- [70]: First principles lattice dynamics study of SnO₂ polymorphs. Erdemetal./ *Journal of Alloys and Compounds* 633(2015)272–279