



MEMOIRE DE MASTER

En Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Thème

**Caractérisation optique Infrarouge et Raman de SnO_2
dopé l'antimoine (Sb) en couches minces**

Par :

BARKAT Khadidja

Devant le jury composé de:

Mr. M. Derbal	Professeur, Univ. Blida 1	Président
Mr. A. Benhaffaf	Maitre Assistant, Univ. Blida 1	Examineur
Mr. A. Boumeddiene	Maitre de conférences B, Univ. Blida 1	Rapporteur

المخلص

في هذا العمل, قمنا بدراسة تأثير المنشطات الأنتيمون (Sb) للعينات rutile SnO₂ بتركيزات ذرية ضمن المجال 0-5%. باستخدام طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ورامان. طبقات SnO₂ الرقيقة تم إيداعها على ركائز الزجاج بواسطة تقنية CVD. تحليل الاطياف الامتصاصية IR و Raman للعينات يكشف وجود الأنماط الأساسية لل IR و Raman. من جهة أخرى يظهر التحليل نفسه أن Sb هو سبب ظهور نطاقات التردد الجديدة في أطياف rutile SnO₂. الكلمات المفتاحية: الثنائي اكسيد القصدير; الانتيمون; التفاعل الكيميائي في وسط غازي الاشعة تحت الحمراء, , سبكتروسكوب رامان, الدراسة الموغفولوجية, الطبقات الرقيقة.

Résumé

Dans ce travail, nous avons examiné l'effet du dopage à l'antimoine (Sb) des échantillons de SnO₂ rutile dans la gamme des concentrations atomiques 0-5%. En utilisant les méthodes de spectroscopies Infrarouge et Raman.

SnO₂ en couches minces à été déposé sur des substrats en verre par la technique CVD. L'analyse des spectres d'absorbance IR et Raman des échantillons révèle la présence des modes fondamentaux IR et Raman.

Par ailleurs, la même analyse montre que Sb serait à l'origine de l'apparition de bandes de fréquences nouvelles dans les spectres de SnO₂ rutile.

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

ABSTRACT

In this work, we examined the effect of doping with antimony (Sb) samples of rutile SnO₂ in the range of 0-5 %atomic concentrations. Using the methods of spectroscopy Infrared and Raman.

SnO₂ thin film deposited on glass substrates by the CVD technique. The analysis of the IR absorbance spectra and Raman samples revealed the presence of the fundamental modes IR and Raman.

Moreover, the same analysis shows that Sb is the cause of the appearance of new frequency bands in the spectra of rutile SnO₂.

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

Remerciement

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

Je remercie tout d'abord le bon Dieu de m'avoir aidé et donné la patience et le courage afin d'achever ce modeste travail.

A l'issue de ce mémoire de fin d'études, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toute personne qui m'a aidé, encouragé, soutenu pour l'accomplissement de ce travail.

Le grand remerciement va pour mon promoteur Mr A. BOUMEDDIENE pour ses encouragements et son soutien pendant toute la période de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier Mr. M. DERBAL, Professeur et directeur du Laboratoire LASICOM à l'université Blida1 de m'avoir accepté dans son laboratoire afin de mener à terminer et d'examiner mon travail.

Comme je suis aussi très reconnaissante à Mr. A. BENHAFFAF d'avoir honoré le jury en qualité d'examineur.

Je suis très reconnaissant envers Mr. BOULAHOUACHE Professeur et directeur de laboratoire du département de chimie de la faculté des sciences à l'université Blida (1) pour m'avoir reçu dans son laboratoire afin de concrétiser le présent travail.

Je tiens vivement à remercier l'ensemble du service laboratoire de LASICOM l'université de BLIDA(1).

Et bien sûr sans oublier ma famille et tous mes amis qui m'ont aidé et encouragé.

A tous un grand merci

DEDICACE

La vie est un parcours dur, une succession d'évènements et de souvenirs, parfois bons et toutefois très touchant, mais elle reste toujours ce parcours qui nous identifie.

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect :

- *A mes deux perles rares qui rayonnent dans ma vie, à mes chers parents pour tous ce qui m'ont donné, j'avoue que je ne pourrais jamais les remercier assez.*
- *A mes deux frères ;*
- *A mes sœurs ;*
- *A toute ma famille ;*
- *A tous mes enseignants et mes amis sans exception.*

TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale 1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1. Introduction.....	3
2. Techniques de dépôts de SnO ₂ en couches minces par la technique CVD.....	3
2.1. Dépôt physique en phase vapeur	4
2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	4
3. Propriétés structurales et morphologie de SnO ₂	5
3.1 Morphologie de SnO ₂	5
3.2 Surface de SnO ₂ nanocristallin.....	5
3.3 SnO ₂ rutile.....	6
4. Propriétés électroniques.....	7
5. Propriétés optiques uv-visible	7
6. Propriétés vibrationnelles.....	8
7. Dispersion des phonons.....	8
8. Spectre Infrarouge de SnO ₂	9
8.1. SnO ₂ non dopé	9
8.2. SnO ₂ dopé avec des éléments métalliques	11
9. Spectre Raman de SnO ₂	12
9.1. SnO ₂ non dopé	12
9.2. SnO ₂ dopé avec des éléments métalliques.....	13
10. Effet des sites d'oxygène vacants sur le spectres Infrarouge et Raman de SnO ₂	14
11. Modes de vibration de Sb ₂ O ₃	15

12. Conclusion.....	16
---------------------	----

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODOLOGIE

1. Introduction.....	17
2. Spectroscopie optique Infrarouge	17
2.1 Absorbance Infrarouge	18
2.2 Technique de mesure IR.....	18
3. Spectroscopie optique Raman.....	19
3.1 Intensité Raman.....	19
3.2 Principe de la spectroscopie Raman.....	20
3.3 Technique de mesure Raman.....	21
3.4. Informations fournies par la spectroscopie Raman.....	22
4. Dispersion des phonons et modes de vibration.....	23
4.1 Modes de vibration.....	23
4.2 Nomenclature des modes de vibration.....	24
5. Conclusion.....	26

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction.....	27
2. Propriétés microstructurales et morphologiques des dépôts SnO ₂ dopés Sb.....	27
3. Caractérisation spectroscopique optique Infrarouge (IR) et Raman.....	30
3.1 Spectrophotomètre de mesure IR et Raman.....	30
3.2 Tests de mesures préliminaires.....	30
3.2.1 Oxydation des échantillons.....	30
3.2.2 Identification des fréquences des modes de vibration du substrat verre.....	32
4. Spectres et modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ :Sb en couches minces.....	32
4.1 Modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ rutile.....	32
4.2 Méthode d'analyse des spectres IR et Raman.....	34
4.3 Analyse des spectres IR.....	35
4.4 Modes de vibration IR.....	38
4.5 Analyse des spectres Raman.....	41

4.6 Modes de vibration Raman.....	44
5. Conclusion.....	49
Conclusion générale.....	50

Liste de Figures

Fig.1.1: Classification des méthodes de préparation de SnO ₂ non dopé et dopé avec des espèces métalliques en couches minces.....	3
Fig.1.2: Morphologie de SnO ₂ nanostructure (a) SnO ₂ film mince, (b) SnO ₂ nanospiral, (c) SnO ₂ nanowire ,(d) SnO ₂ nanowire sous forme de tube vertical, (e) SnO ₂ nanobelts et (f) SnO ₂ nanoribbon[4]	5
Fig.1.3: Cellule élémentaire tétragonale de l'oxyde d'étain SnO ₂ rutile.....	6
Fig.1.4: Spectre DRX de la fiche ASTM de SnO ₂ rutile contenu la base de données du logiciel d'analyse X Powder [10]	7
Fig.1.5: Spectre de transmittance dans uv-visible de SnO ₂ dopé Sb en couches minces en fonction de la concentration atomique Sb/Sn (%)......	7
Fig.1.6: Courbe de dispersion des phonons de SnO ₂ rutile tracée dans la première zone de Brillouin (b) du réseau cristallin tétragonal.....	8
Fig.1.7: Spectre Infrarouge de SnO ₂ non dopé en couches minces déposées sur des substrats en verre par la technique CVD [18]	9
Fig.1.8 : Spectres de transmission Infrarouge de SnO ₂ (a) nanocristal, (b) nanoparticule de diamètre moyen de 5.0 nm et (c) nanoparticules de diamètre moyen de 9.0 nm[20].....	10
Fig.1.9: Modes de vibration Infrarouge s de SnO ₂ dopé V en fonction de la concentration atomique de V.....	11
Fig.1.10: Spectres Raman de (a) SnO ₂ nanoparticules dopé Mn [28], (b) SnO ₂ nanowires dopés Sb [21] et (c) SnO ₂ nano poudre dopé V [29].....	13
Fig.2.1: Principe de la spectroscopie IR (a) et (b) schéma d'un spectromètre IR.....	18

Fig.2.2: Les trois types de diffusion en Raman (a-b) et (c) schéma de diffusion de lumière et réponse Raman.....	20
Fig.2.3: Schéma d'un spectromètre Raman.....	21
Fig.2.4: Informations contenues dans une bande de fréquence Raman.....	22
Fig.2.5: (a) représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons et b) modes de vibration des atomes (b) en des points caractéristiques de la première zone de Brillouin de la structure cristalline unidimensionnelle monoatomique	24
Fig.2.6: Définitions des modes de vibration stretching, bending et torsion.....	25
Fig.3.1: Morphologie de SnO ₂ en couches minces déposées sur des substrats verre avec un temps de dépôt de 10 min, une température de dépôt de 400°C et une pression d'oxygène de 9ml/min.....	28
Fig.3.2: Spectres (a) Infrarouge et (b) Raman de SnO ₂ non dopé en couches minces déposé sur des substrats en verre par la technique CVD [18].....	29
Fig.3.3 : (a) un spectrophotomètre IR de type IRBF, (b) microscope Renishaw inVia Raman	30
Fig.3.4: Spectres de SnO ₂ en couches minces non dopé (a) absorbance IR et de ATR.....	31
Fig.3.5: Comparaison des spectres IR du substrat verre seul et du dépôt de SnO ₂ non dopé en couches minces avec le substrat verre.....	32
Fig.3.6: Modèle de vibration harmonique de la cellule élémentaire de SnO ₂ rutile (a) , (b) modes de vibration Raman et (c) modes de vibration IR actifs.....	33

Fig.3.7: Spectre d'absorbance IR de SnO₂ et de SnO₂ :Sb en couches minces déposés sur des substrats en verre en fonction de la concentration atomique de Sb.....35

Fig.3.8: Spectres Raman de SnO₂ non dopé et dopé Sb en couches minces déposées sur des substrats en verre en fonction de la concentration atomique de Sb.....41

Liste de Tableaux

Tableau1.1: Fréquences des modes de vibration IR de la littérature observées dans les spectres Raman de SnO ₂ non dopé en couches minces.....	10
Tableau1.2: Modes de vibration Infrarouge de SnO ₂ nanocristallin dopé Sb.....	11
Tableau.1.3: Bandes de fréquences des modes de vibration Raman de la littérature observées dans les spectres Raman de SnO ₂ non dopé en couches minces.....	12
Tableau.1.4: Fréquences des modes Raman de SnO ₂ nanocristallin dopé avec des éléments métalliques.....	14
Tableau.1.5: Gamme de fréquences d'observation des modes de vibration Infrarouge et Raman de Sb ₂ O ₃	15
Tableau.3.1: Conditions expérimentales optimales de dépôt de SnO ₂ non dopé et dopé Sb en couches minces par la technique CVD.....	28
Tableau.3.2: Bandes de fréquences (ω), intensité maximale (I_{Max}) et largeur des bandes $\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$ du spectre IR de SnO ₂ non dopé et dopé Sb en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn%.....	37
Tableau.3.3.a: Fréquences et intensités des modes de vibration IR dans la gamme de fréquences 400-900 cm^{-1} de SnO ₂ non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	39
Tableau.3.3.b: Fréquences et intensités des modes de vibration IR dans la gamme de fréquences 900-4000 cm^{-1} de SnO ₂ non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	40

Tableau.3.4: Bandes de fréquences (ω), intensité maximale (I_{Max}) et largeur des bandes $\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$ du spectre Raman de SnO_2 non dopé et dopé Sb en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn(%).....	42
Tableau.3.5: caractéristiques des bandes de fréquences du spectre Raman de SnO_2 non dopé et dopé Sb attribuées aux modes actifs et inactifs IR et Raman de SnO_2 rutile.....	43
Tableau.3.6: fréquences des modes de vibration Raman de SnO_2 monocristallin rutile.....	44
Tableau.3.7.a: Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 100-300 cm^{-1} de SnO_2 non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	45
Tableau.3.7.b: Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 300-500 cm^{-1} de SnO_2 non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	46
Tableau.3.7.c: Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 500-700 cm^{-1} de SnO_2 non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	47
Tableau.3.7.d: Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 700-900 cm^{-1} de SnO_2 non dopé et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%.....	48

INTRODUCTION GENERALE

Le dioxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) est de 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. L'ATO est utilisé dans les cellules solaires 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 [1,3]. Il est produit par divers procédés chimique et physique sous formes massifs, couches minces et nano cristaux [4]. Outre ses propriétés électriques et optiques intéressantes, c'est cette capacité de pouvoir manipuler sa forme et sa taille qui la rendu très attractif dans divers domaine de la nanotechnologie. En plus, à 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'ATO nanocristallin en couches minces, déposé sur des substrats divers tels que les verres, les métaux et les oxydes gagne beaucoup d'intérêt dans de nombreux travaux de recherche en raison de leurs diverses applications dans les domaines cités précédemment. Parmi les sujets auxquels s'intéressent de nombreux chercheurs pour la production de l'ATO en couches minces de qualité, on trouve deux sujets qui sont largement abordés dans la littérature. Le premier traite la relation qui existe entre la microstructure et les propriétés vibrationnelles de l'ATO en couches minces. Le second porte sur la compréhension du rôle de la concentration du dopant Sb, les sites d'oxygène vacants et la création de ces derniers par la substitution de l'atome Sb à Sn de SnO_2 sur les propriétés vibrationnelles de l'ATO.

Les méthodes de caractérisation optique Infrarouge et Raman sont souvent utilisées pour mettre en évidence la formation des liaisons Sn-O, O-Sn-O, Sb-O, O-Sb-O et définir leur mode de vibration dans l'ATO en couches minces. Outre les propriétés vibrationnelles, la spectroscopie Raman permet de révéler la composition de phase des couches minces d'ATO. Elle est capable de fournir des informations structurales

sur les échantillons amorphes et faiblement cristallins et est très sensible à la présence de quantités même mineures de phases cristallines.

Ce travail de mémoire consiste à étudier l'effet du dopant Sb et des impuretés intrinsèques sur les modes de vibration Infrarouges et Raman de SnO₂ dopé Sb en couches minces déposé sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD).

Le manuscrit contenant cette étude comprend trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur les propriétés structurales, vibrationnelles, spectroscopiques Infrarouges et Raman de SnO₂ avec différentes morphologies dopé avec des espèces métalliques accessibles de la littérature.

Le second chapitre présente un résumé sur les techniques de croissance cristalline des couches minces, les techniques de caractérisation optiques Infrarouge et Raman.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse des résultats obtenus. Dans lequel, nous présentons nos résultats de l'analyse avec commentaires des spectres et modes de vibration IR et Raman de SnO₂ dopé Sb en couches minces. Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats remarquables obtenus dans le présent travail.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART

1. Introduction

Le présent chapitre est une synthèse de travaux sur SnO_2 monocristallin rutile, en couche mince et nanocristallin. Dans la première partie, nous avons présenté les techniques de préparation et les différentes morphologies de SnO_2 qui sont synthétisées actuellement. Puis dans la seconde partie, nous avons présenté brièvement l'essentiel des propriétés structurales, électriques et optiques de SnO_2 rutile. La troisième partie est consacrée essentiellement l'effet de la morphologie, des sites d'oxygène vacants et des éléments dopants sur les propriétés spectroscopiques Infrarouges et Raman de SnO_2 monocristallin, en couches minces et nanocristallin. .

2. Techniques de dépôts de SnO_2 en couches minces par la technique CVD

Le dioxyde d'étain, peut être déposé en couches minces par plusieurs techniques. Une étude bibliographique a montré que SnO_2 est majoritairement élaboré par deux méthodes différentes. Les techniques de dépôt en phase chimique et les techniques de dépôt en phase vapeur physique (fig.1.1).

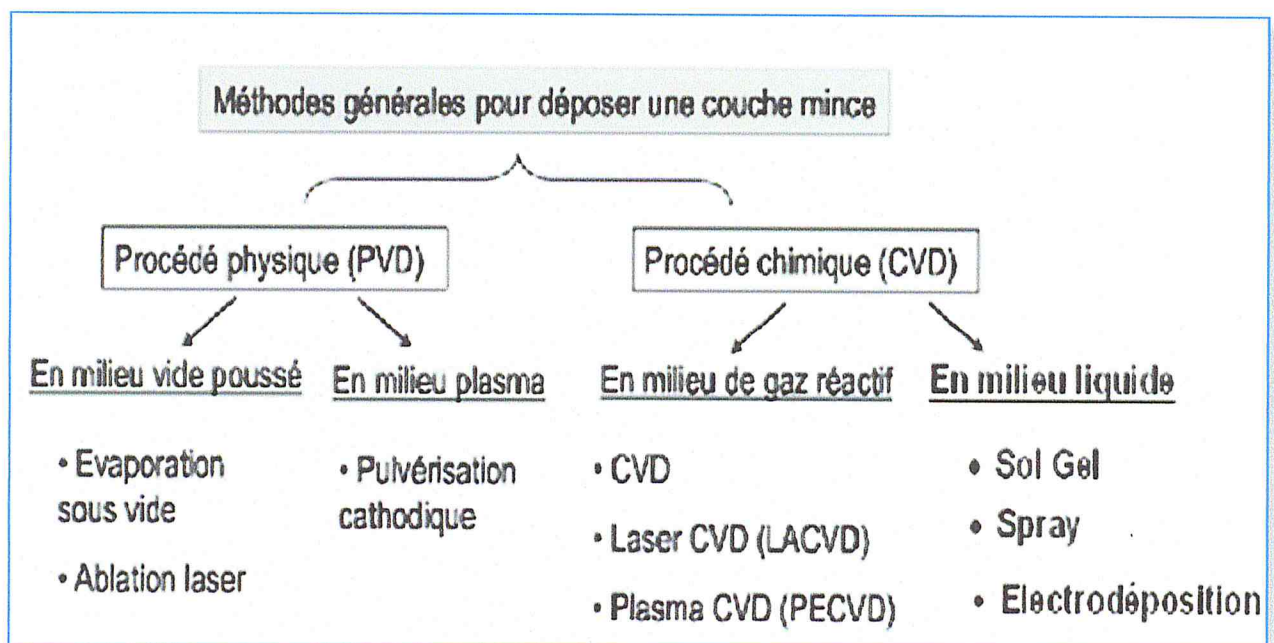


Fig.1.1: Classification des méthodes de préparation de SnO_2 non dopé et dopé avec des espèces métalliques en couches minces.

La première consiste à la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation, la deuxième est obtenue par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt. [5]

2.1. Dépôt physique en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation. Dans la réalisation d'une couche mince on distingue les étapes suivantes :

- La création de la ou les espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La CVD est largement utilisée dans des technologies de traitement des matériaux. Bien que ses principales applications consistent à élaborer des couches minces pour des traitements de surface. La CVD est une technique favorable car elle peut donner un taux de croissance élevé. Le procédé CVD en tant que tel, peut être considéré suivant trois parties, à savoir les précurseurs, le réacteur et les mécanismes de dépôt. La première partie concerne la production des espèces ionique moléculaire, atomique appropriées. La deuxième partie concerne le transport des espèces vers le substrat, enfin la troisième partie traite les différents phénomènes qui se produisent pendant le dépôt. Ceux-ci concernent les réactions chimiques dans la phase gazeuse et sur la surface, la diffusion, l'adsorption et la désorption des molécules et la croissance du film. La technique pour chaque de ces parties influencent la performance du procédé.

3. Propriétés structurales et morphologie de SnO₂

3.1 Morphologie de SnO₂

SnO₂ existe sous forme massif monocristallin, couches minces monocristallin, couches minces poly cristallines et nanocristallins. Généralement la morphologie de SnO₂ nanocristallin est classée en trois grandes familles:

- a- Nanorods ; nanofils ; nanobelts ; nanotubes alignés et nanotubes aléatoires.
- b- Nanosphères ; nanocubes creux et nanocubes denses.
- c- Nanopyramides ; nanotétrapodes ; nanopaillettes et nanofeuillets [6].

La figure 1.2 illustre des exemples de morphologies de SnO₂ nanocristallin.

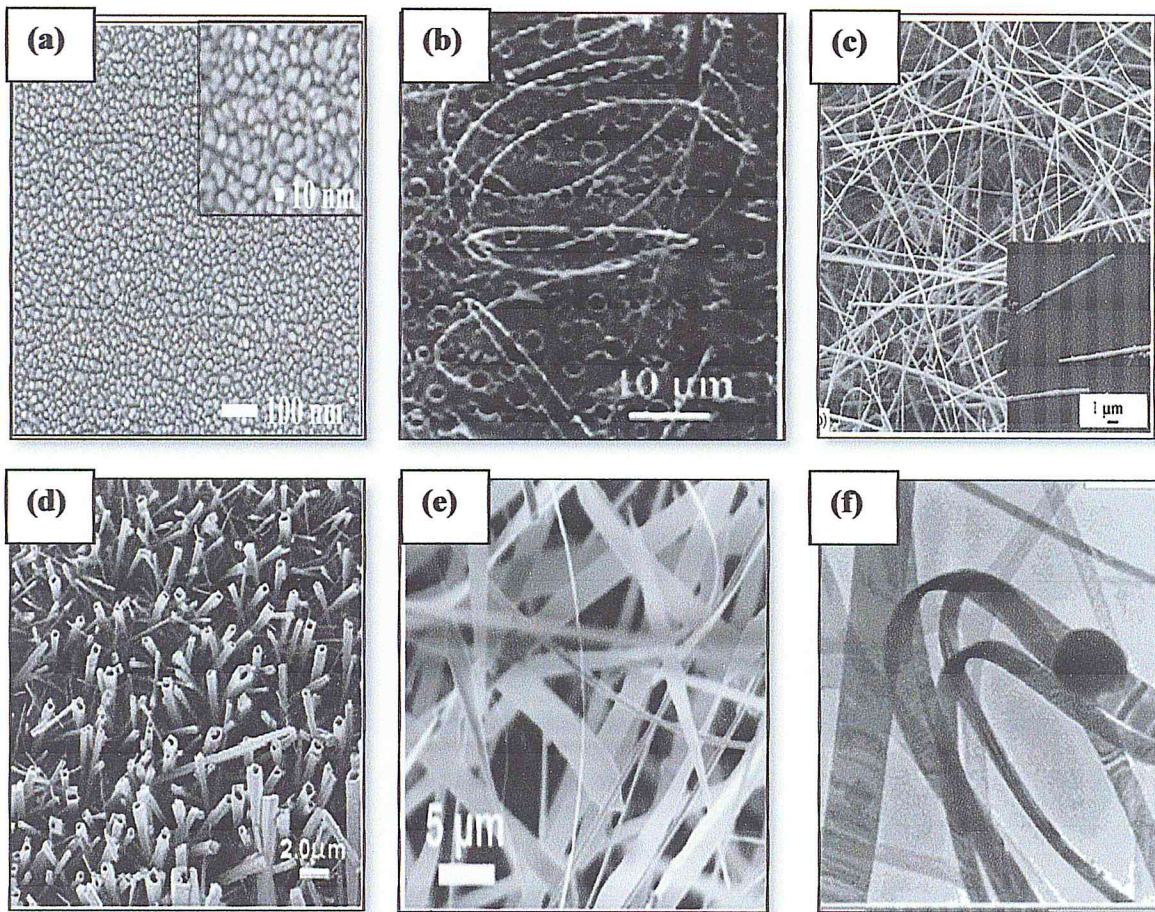


Fig. 1.2 : Morphologie de SnO₂ nanostructure (a) SnO₂ film mince, (b) SnO₂ nanospiral, (c) SnO₂ nanowire ,(d) SnO₂ nanowire sous forme de tube vertical, (e) SnO₂ nanobelts et (f) SnO₂ nanoribbon[4]

3.2 Surface de SnO₂ nanocristallin

Les facettes de SnO₂ à faibles indices sont caractérisées par une stabilité thermodynamique élevée. A l'échelle nanométrique, les propriétés structurales telles

que la densité atomique, les défauts et les contraintes de surface sont importants et vont jouer un rôle important dans la détermination des propriétés vibrationnelles et spectroscopiques Infrarouge et Raman de SnO₂ nanocristallin.

3.2 SnO₂ rutile

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir [7]. La structure du dioxyde d'étain est de type rutile [8,9] appartenant au groupe de symétrie d'espace D_{4h}^{14} ($P_{42/mnm}$) [9] (figure 3). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain (Sn) $\{(0, 0,0) ; (1/2,1/2,1/2)\}$ et quatre atomes 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 $u=0.31$ }. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle. 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 [9].

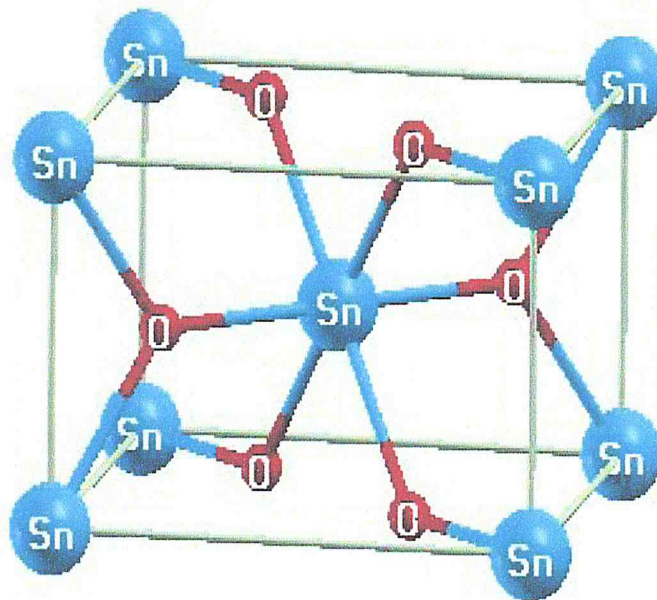


Fig.1.3 : Cellule élémentaire tétragonale de l'oxyde d'étain SnO₂ rutile.

La figure 1.4 illustre le spectre de la diffraction des rayons X de la structure SnO₂ rutile. Il est d'orientation préférentielle (110) de raies intense (101) et (211) [8]

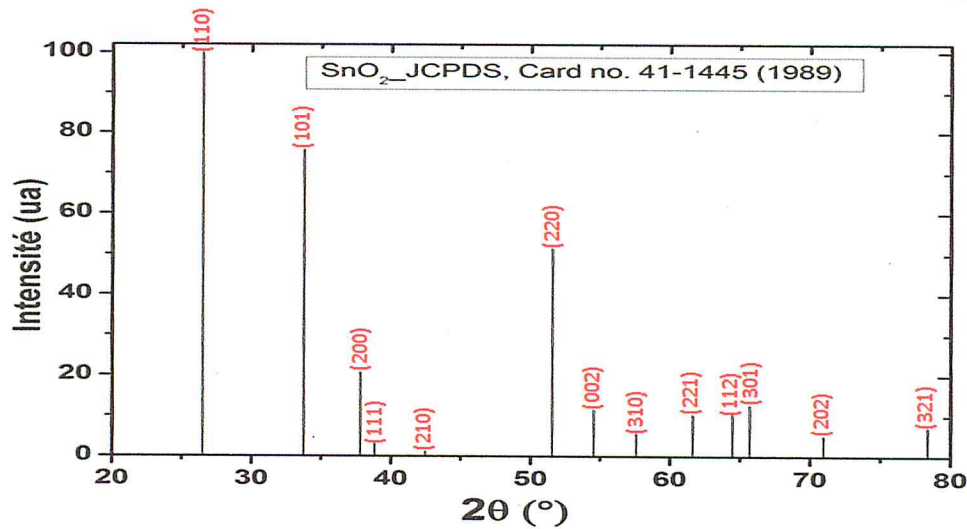


Fig.1.4: Spectre DRX de la fiche ASTM de SnO₂ rutile contenu la base de données du logiciel d'analyse X Powder [10]

4. Propriétés électroniques :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV. La présence de sites d'oxygène vacants et des impuretés intrinsèques lui confère le caractère conducteur de type n [5,11]. SnO₂ non dopé peut avoir une densité de porteurs de charge libres (supérieure à 10²⁰ cm⁻³) comparable à celle des semi-métaux [12].

5. Propriétés optiques UV-visible

SnO₂ cassitérite est caractérisé par une transparence optique élevée (90%) dans le domaine de la lumière visible.

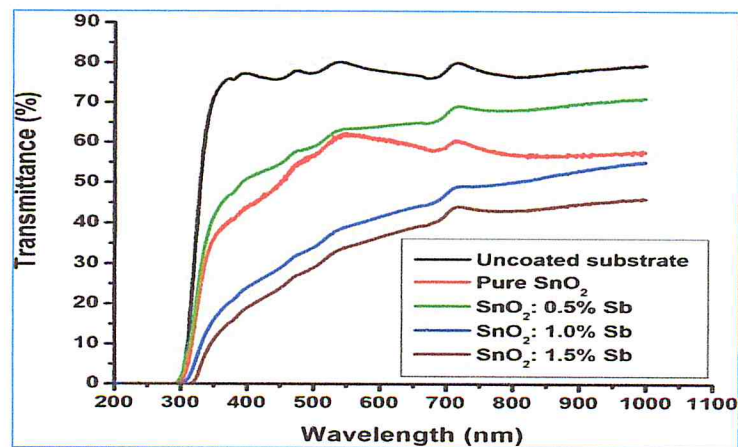


Fig.1.5 : Spectre de transmittance dans UV-visible de SnO₂ dopé Sb en couches minces en fonction de la concentration atomique Sb/Sn (%).

Il présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet. La transmission optique des couches minces de SnO_2 est importante dans le spectre du visible $400 < \lambda < 800$ nm, et décroît pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm (hautes énergies) (fig.1.5) [13]. L'indice de réfraction du SnO_2 est voisin de 2 [14,15]. Le spectre d'absorbance est souvent utilisé pour déterminer le gap optique de SnO_2 [13].

6. Propriétés vibrationnelles

La réactivité en surface et les modes de vibration de surface affectent les propriétés fonctionnelles et de détection gazeuse de SnO_2 nanocristallin. Les modes de vibration de surface et les effets de liés à la taille et la forme se manifestent par des modes de vibration additionnels qui viennent s'ajouter aux modes de vibrations propres du monocristal [16].

7. Dispersion des phonons

La figure 1.6 illustre le long des directions et points de haute symétrie de la première zone de Brillouin du réseau tétragonal le tracé de la courbe de dispersion des phonons de SnO_2 rutile.

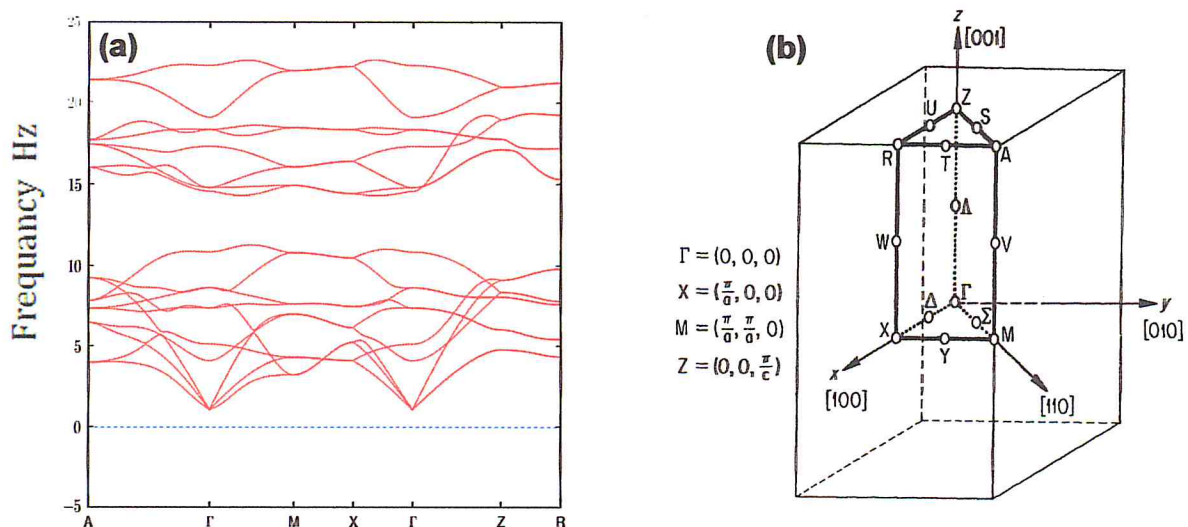


Fig.1.6: Courbe de dispersion des phonons de SnO_2 rutile tracée dans la première zone de Brillouin (b) du réseau cristallin tétragonal

Elle est composée de 18 branches (3 branches acoustiques et 15 branches optiques).

Les 3 branches acoustiques passant par le centre Γ de la première zone de Brillouin correspondent à 3 modes de vibration acoustiques (1LA + 3TA). Les 15 branches restantes décrivent les modes de vibration Infrarouge et Raman des 6 atomes de la cellule élémentaire de SnO₂ rutile. En pratique, les modes de vibration Infrarouge et Raman au point Γ sont déterminés par la théorie des groupes. Elle donne dans le cas de SnO₂ rutile quatre modes de vibration Infrarouge actifs ($A_{2u} + 3E_u$) et quatre modes de vibrations Raman actifs ($A_{1g} + B_{1g} + A_{2g} + E_g$) [8,17].

8. Spectre Infrarouge de SnO₂

8.1 SnO₂ non dopé

Le spectre Infrarouge de SnO₂ en couches minces représenté en figure 1.7 indique que la fréquence des modes de vibration des liaisons O-Sn-O et Sn-O sont localisées dans la gamme de fréquence 400-600 cm⁻¹.

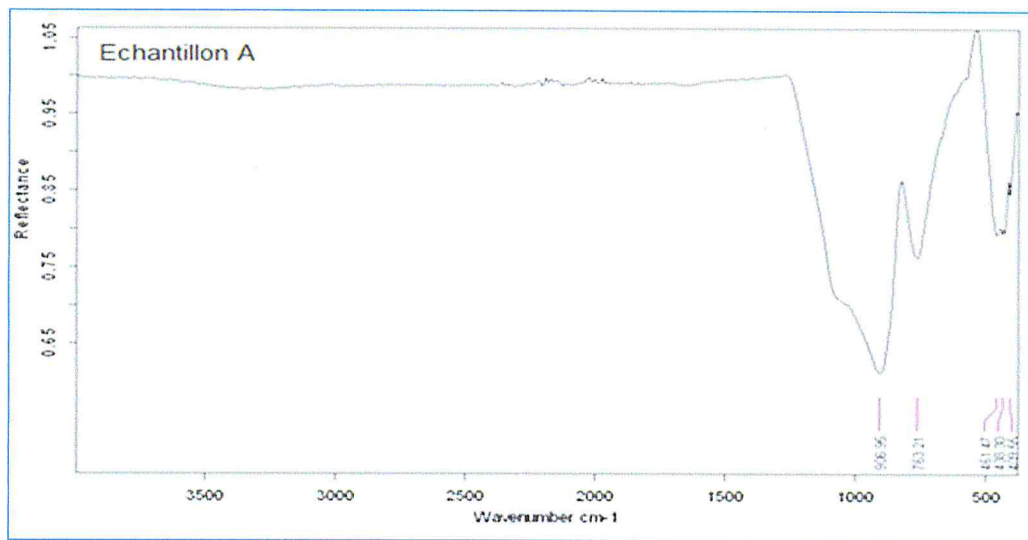


Fig.1.7 : Spectre Infrarouge de SnO₂ non dopé en couches minces déposé sur des substrats en verre par la technique CVD [18]

La technique et les conditions expérimentales telles que la température, la pression d'oxygène et le traitement thermique en créant un déficit en oxygène affecte fortement le spectre Infrarouge de SnO₂. Les bandes de fréquences attribuées aux modes de vibration actifs Infrarouges de SnO₂ en couches minces sont rapportées dans le tableau 1.1.

Tableau1.1: Fréquences des modes de vibration IR de la littérature observées dans les spectres Raman de SnO₂ non dopé en couches minces

SnO ₂	Modes actifs IR				Réfs.
	A _{2u} (cm ⁻¹)		E _u (cm ⁻¹)		
	TO	LO	TO	LO	
Couches minces	477	705	244	276	[19]
	465	704	293	366	
	499	690	618	710	
			243	273	
			284	368	
			605	757	
			239		
			307		
			552		
			243		
			320		

La taille nanométrique, la microstructure, la morphologie et le désordre structural se manifestent dans le spectre Infrarouge de SnO₂ par l'apparition de modes de vibration additionnels. La figure 1.8 illustre un exemple de l'effet de la variation de la taille sur le spectre Infrarouge de SnO₂ nanocristallin.

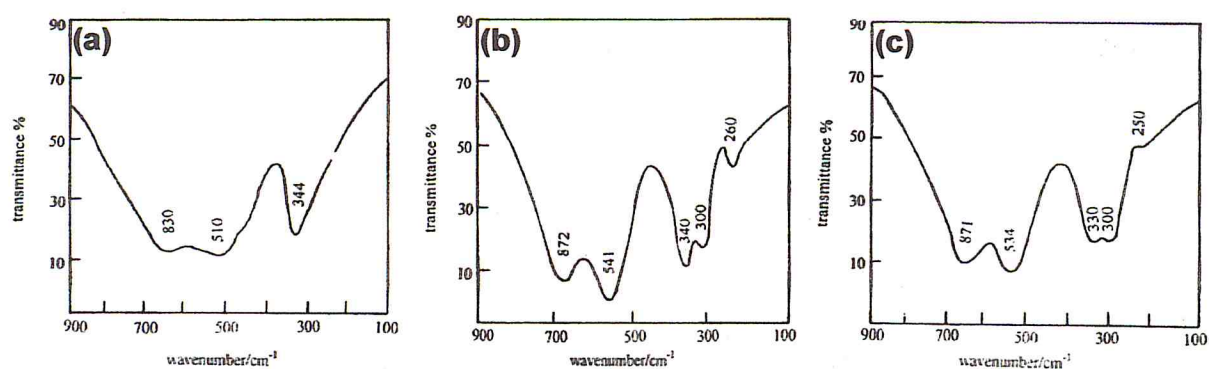


Fig.1.8 : spectres de transmission Infrarouge de SnO₂ (a) nanocristal, (b) nanoparticule de diamètre moyen de 5.0 nm et (c) nanoparticules de diamètre moyen de 9.0 nm [20].

8.2 SnO₂ dopé avec des éléments métalliques

L'effet du dopage sur les modes de vibration Infrarouges dépend de la morphologie de SnO₂ non dopé. A titre d'exemple, les modes Infrarouges A_{2u} (TO) et A_{2u} (LO) observés dans SnO₂ dopé Sb nanostructure n'apparaissent pas dans SnO₂ dopé Sb céramique (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Modes de vibration Infrarouge de SnO₂ nanocristallin dopé Sb

SnO ₂	Morphologie	Fréquences des modes de vibration Infrarouge (cm ⁻¹)				Réf.
		A _{2u}		E _u		
		TO	LO	TO	LO	
SnO ₂ : Sb	Nanostructure	503	706	–	–	[21]
SnO ₂ : Sb	Céramique	–	–	750		[22]

En présence d'un élément dopant, les bandes de fréquences Infrarouges de SnO₂ non dopé peuvent disparaître comme c'est le cas du dopant La, subir un déplacement ou se décomposer en deux bandes de fréquences. Comme on peut le voir sur La figure 1.9, l'élément dopant V affecte très peu les modes de vibration Infrarouges des liaisons Sn-O et Sn-O-Sn.

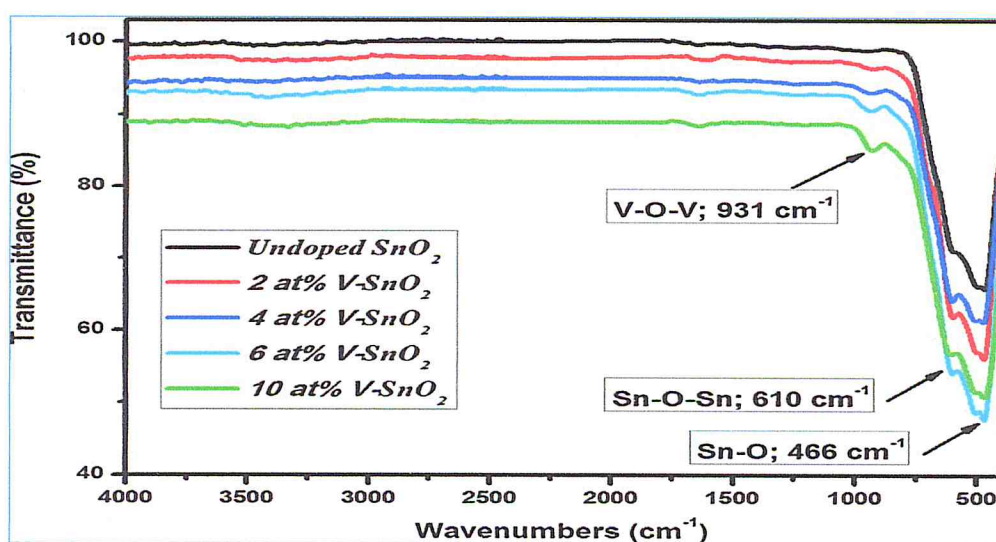


Fig.1.9: modes de vibration Infrarouges de SnO₂ dopé V en fonction de la concentration atomique de V.

9. Spectre Raman de SnO₂

9.1 SnO₂ non dopé

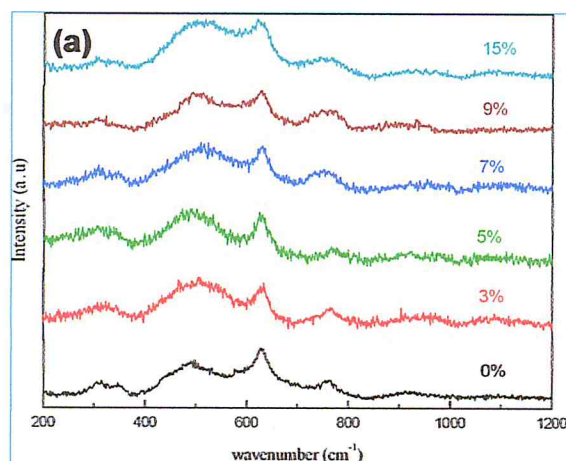
Les résultats de l'analyse des spectres Raman de SnO₂ si elles sont concordantes dans le cas de SnO₂ monocristallin rutile, elles le sont moins pour SnO₂ en couches minces et SnO₂ nanocristallin.

Tableau 1.3 : Bandes de fréquences des modes de vibration Raman de la littérature observées dans les spectres Raman de SnO₂ non dopé en couches minces

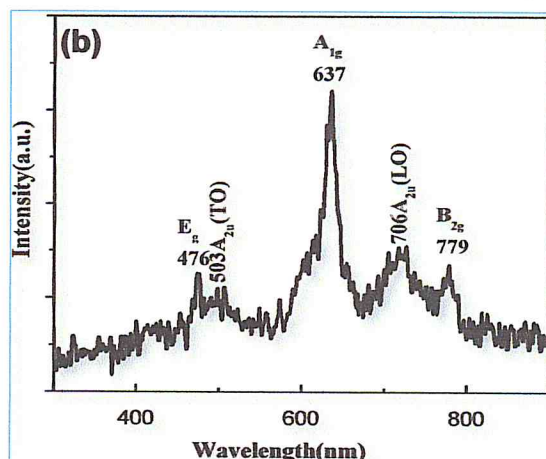
SnO ₂	Fréquences des modes Raman (cm ⁻¹)						Réfs.
	Actifs				Inactifs		
	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g	A _{2g}	B _{1u}	
Couches minces	627	766	473	500	544	[23]
	636.3	780.9	474.1	[23]
	634	782	476	[24]
	627	766	473	[25]
	638	633	[5]
	638	762	105	470	366	585	[9]
	646	752	100	441	398	505	[23]
	638	782	121	476			[23]
	637	781	119	476			[26]
	636	777		475			[26]
bulk SnO ₂ monocristallin	638	782		476			[27]

Souvent il est difficile de justifier l'attribution des bandes de fréquences très rapprochées aux modes de vibration Raman de SnO₂. Le tableau 1.3 montre un échantillon de bandes de fréquences, parfois très éloignées l'une de l'autre mais

attribuées à un même mode Raman de SnO_2 en couches minces préparées par différentes méthodes



SnO_2 nanoparticules non dope (0%) et dopé Mn: 3%, 5%, 7%, 9% et 15%



Spectre Raman of Sb doped SnO_2 nanowires

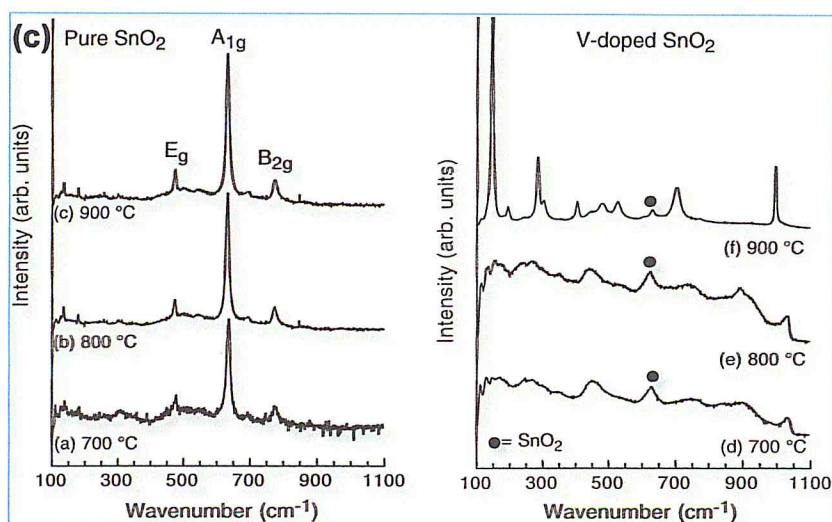


Fig.1.10: Spectres Raman de (a) SnO_2 nanoparticules dopé Mn [28], (b) SnO_2 nanowires dopé Sb [21] et (c) SnO_2 nano poudre dopé V [29]

9.2 SnO_2 dopé avec des éléments métalliques

L'addition d'espèces métalliques dans SnO_2 entraîne l'apparition de bandes de fréquences nouvelles dans le spectre Raman de SnO_2 . Elle affecte l'intensité et la largeur des bandes de fréquence présentes dans le spectre Raman avant l'addition du dopant. En général, l'ajout d'additifs préserve les bandes de fréquence Raman de SnO_2 rutile. L'origine des bandes additionnelles est liée au désordre structurel

entre autre la variation de la concentration de sites d'oxygène vacants, causé par l'élément dopant. L'intensité et la position des bandes de fréquences additionnelles Raman dépendent des conditions de synthèse et de la nature des éléments dopants. La figure 1.10 illustre l'effet de l'addition des éléments dopants Mn, V et Sb sur le spectre Raman de SnO₂ nanocristallin. Comme on peut l'observer sur cette figure, l'élément Mn provoque l'atténuation des bandes de fréquences Raman, l'élément V accentue l'intensité des bandes Raman tandis que l'addition de l'élément Sb est sensiblement sans effet sur l'intensité des bandes Raman de SnO₂ nanocristallin. Les fréquences des modes de vibration Raman observées dans SnO₂ nanocristallin dopé avec les éléments Mn, Eu, La et Sb sont rapportées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Fréquences des modes Raman de SnO₂ nanocristallin dopé avec des éléments métalliques

SnO ₂	Morphologie	Fréquences des modes de vibration Raman(cm ⁻¹)						Réf
		Actifs				Inactifs		
		A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g	A _{2g}	B _{1u}	
SnO ₂ :Mn	Nanoparticule	630	770	–	485	–	–	[28]
SnO ₂ :Eu	Nanopoudre	634	775	123	475	–	–	[30]
SnO ₂ :Sb	Nanopoudre	285	605	–	243	–	–	
SnO ₂ :La	Nanopoudre	–	1383	–	366	–	–	[31]
SnO ₂ :Sb	Nanostructure	637	779	–	476	–	–	[21]

10. Effet des sites d'oxygène vacants sur les spectres Infrarouge et Raman de SnO₂

La structure large des bandes de fréquences Infrarouge et Raman classique de SnO₂ nanostructure est due aux modes amorphes et aux modes des phonons de surface. Les modes amorphes sont associés aux sites d'oxygène vacants. Lesquels sont contrôlés par le traitement thermique qui suit l'élaboration de SnO₂. Ainsi Les modes Raman les plus sensibles aux sites d'oxygène vacants deviennent plus intenses. L'amélioration par le traitement thermique de la netteté, l'intensité et la symétrie des bandes de fréquences est synonyme de l'amélioration de la cristallinité.

11. Modes de vibration de Sb_2O_3

Lorsqu'on dope SnO_2 avec Sb, Il a été établi expérimentalement que les atomes Sb se substituent aux atomes Sn et donnent lieu à la formation des phases Sb_2O_5 et Sb_2O_3 [23]. L'apparition de la phase Sb_2O_3 est due à la réduction de l'état d'oxydation Sb^{+5} vers Sb^{+3} lorsqu'on augmente la concentration de Sb.

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 (forme valentinite orthorhombique) possède une structure moléculaire formée de l'arrangement de 4 pyramides SbO_3 (Sb_4O_6) de symétrie T_d . Les modes de vibration Infrarouge et Raman correspondants se décomposent comme suit [32]:

$$\Gamma = 2A_1 + 2E + 2T_1 + 4T_2$$

La nomenclature de ces modes est la suivante:

- Sb-O-Sb stretch (A_1): combinaison de liaisons Sb-O symétriques.
- Sb-O-Sb bend (E): combinaison de liaisons Sb-O symétriques.
- Sb-O-Sb (T_2): combinaisons de déformations "wagging", "twisting" et "scissoring" de liaisons Sb-O.
- Sb-O-Sb stretch (T_2).

La gamme de fréquences d'observation des modes de vibration Infrarouge et Raman de Sb_2O_3 est rapportée dans le tableau 1.5

Tableau 1.5 : Gamme de fréquences d'observation des modes de vibration Infrarouge et Raman de Sb_2O_3

Modes de vibrations Infrarouge (IR) et Raman	Gamme de fréquences ou la vibration est observée (cm^{-1})
T_2 : (Sb-O-Sb $_{\text{sym}}$.)	740 -717 (IR)
T_1 : (Sb-O-Sb $_{\text{asym}}$.)	590 – 550 (IR)
A_1 : (Sb-O-Sb $_{\text{sym}}$.)	458 – 452 (IR + Raman)
T_2 : (Sb-O-Sb $_{\text{asym}}$.)	381 – 375 (IR + Raman)
E : (Sb-O-Sb $_{\text{sym}}$.)	364 – 359 (IR + Raman)
T_2 : (Sb-O-Sb $_{\text{asym}}$.)	—
A_1 : (Sb-O-Sb δ_{sym} .)	261 – 256 (IR + Raman)
T_2 : (Sb-O-Sb δ_{asym} .)	197 - 192 (IR + Raman)
E : (Sb-O-Sb δ_{asym} .)	124 – 121 (Raman)
T_1 : (Sb-O-Sb δ_{asym} .)	87 – 84 (Raman)

12. Conclusion

La synthèse résumée dans ce chapitre montre que SnO_2 est utilisé dans de nombreuses applications sous forme de films mince et nanocristallin. Cette attraction dans les divers domaines de la technologie a permis de mettre en place une multitude de techniques, principalement des méthodes chimiques, pour synthétiser différentes morphologies de SnO_2 . D'autre part, nous constatons que les techniques de caractérisation optique Infrarouge et Raman sont souvent utilisées pour interpréter l'effet de la morphologie, du déficit en oxygène et des éléments dopants sur les modes de vibration Infrarouge et Raman de SnO_2 en couches minces et nanocristallin.

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODE

Chapitre 2: Matériel et méthodologie

1. Introduction

La spectroscopie IR ne peut pas toujours saisir les modes dynamiques pour tous les systèmes moléculaires. En particulier la spectroscopie IR ne peut sonder les modes actifs où il y a un changement de dipôle moléculaire. Pour la spectroscopie Raman, les transitions autorisées sont celles dans lesquelles la polarisabilité de la molécule change. La spectroscopie Raman est aussi l'une des méthodes efficaces pour analyser la structure cristalline et une phase cristalline. Ainsi, les techniques de spectroscopie Infrarouge et Raman sont des techniques complémentaires. Ce chapitre décrit l'essentiel de ces techniques.

2. Spectroscopie optique Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est généralement l'un des outils de spectroscopie le plus facilement disponible. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement Infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine Infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre IR qui envoie sur l'échantillon un rayonnement Infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. Le faisceau Infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Ce dernier ne laisse passer qu'une partie de l'intensité du signal (il absorbe l'autre). Le signal transmis est détecté par un détecteur Germanium. Une transformée de Fourier du signal est ensuite réalisée par ordinateur, et l'on a ainsi accès directement au coefficient de transmission (T), à l'absorbance (α), ou à la densité optique de l'échantillon (en fonction de la longueur d'onde). La figure (2.1) montre le principe de spectroscopie IR. Les éléments de la spectroscopie IR: une source lumineuse (émettant dans l'IR), un dispositif de sélection des longueurs d'onde, un dispositif de positionnement de l'échantillon sur le faisceau et un détecteur.

3. Spectroscopie optique Raman

La spectroscopie Raman mesure les mouvements vibratoires d'une molécule comme la spectroscopie Infrarouge. Le procédé physique de l'observation des vibrations est cependant différent de la spectroscopie Infrarouge. En spectroscopie Raman, on mesure la diffusion de la lumière, tandis que la spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption de phonons. Les bases de la diffusion Raman peuvent être expliquées en utilisant la physique classique, mais une théorie plus complète exige l'utilisation de la mécanique quantique [34].

3.1 Intensité Raman

Selon les lois sur le rayonnement électromagnétique dipolaire, l'intensité de la lumière diffusée par unité d'angle solide est donnée par [35]:

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

Dans laquelle α_{ij} est le tenseur de polarisabilité

L'expression de l'intensité I diffusée comporte les trois termes dont le premier en $\cos \omega_0 t$ correspond à une diffusion sans changement de fréquence (ω_0), donc une diffusion élastique appelée diffusion de Rayleigh. Le second et le troisième terme indiquent la diffusion de deux ondes électromagnétiques de fréquences $\omega_0 - \omega_{vib}$ et $\omega_0 + \omega_{vib}$ différentes de la fréquence ω_0 de l'onde électromagnétique incidente. Il s'agit de diffusion inélastique ou diffusion Raman anti-Stockes et Stockes (fig.2.2). Notons que seuls les modes de vibrations responsables d'une variation de la polarisabilité sont actifs en Raman.

3.2 Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. 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[.]. Cette lumière diffusée subit une modification de fréquence, cette réponse est de très faible intensité et est difficile à observer à côté du phénomène majoritaire : la diffusion de lumière sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou à détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

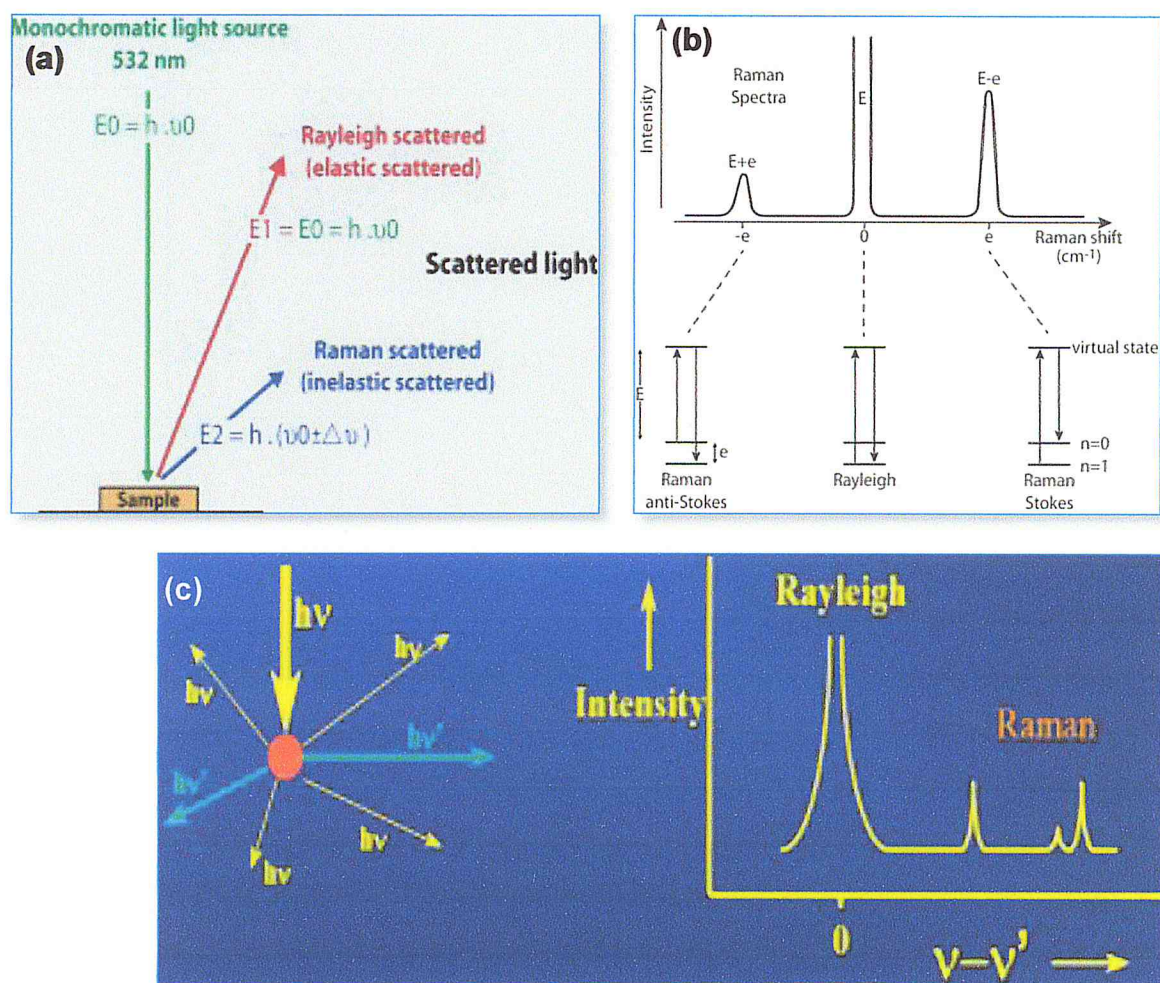


Fig.2.2: les trois types de diffusion en Raman (a-b) et (c) schéma de diffusion de lumière et réponse Raman

Le phénomène consiste à exciter l'échantillon avec un faisceau monochromatique (laser) de fréquence ν_0 et donc d'énergie $h\nu_0$ plusieurs cas sont alors possibles :

- Diffusion Rayleigh : l'électron repart avec la même fréquence et donc avec la même énergie : $E_0 = E_1 = h\nu_0$ On parle alors de diffusion élastique.
- Diffusion Raman : l'électron repart avec une fréquence différent et donc avec une énergie différent $E_2 = h(\nu_0 \pm \nu)$ on parle alors de diffusion inélastique. C'est ce phénomène qui est caractéristique du matériau analysé. Si $E_2 = h(\nu_0 + \nu)$ (nous sommes en présence de raies Stokes alors que ce $E_2 = h(\nu_0 - \nu)$ sont des raies anti-Stokes .

3. 3 Technique de mesure Raman :

On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur. Plusieurs géométries de diffusion sont possibles. On collecte en général la lumière diffusée soit à 180° , soit à 90° .

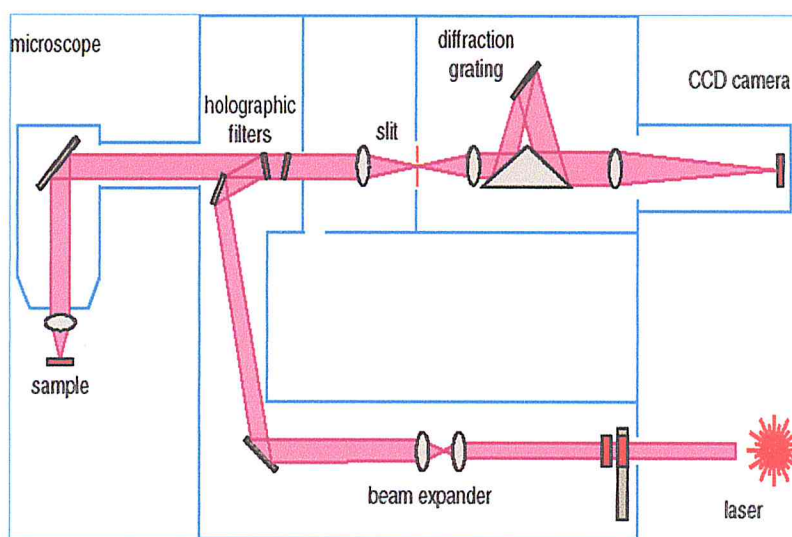


Fig.2.3 : schéma d'un spectromètre Raman

On peut également faire varier la polarisation des faisceaux incidents et diffusés. La micro spectroscopie Raman ou micro-Raman est une technique de mesure en microscopie : en focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut sonder les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques μm^3 . La source est un laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue.

3.4. Informations fournies par la spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive et non intrusive, elle peut donc être utilisée sur des produits industriels finis .Cet effet est indépendant de la source excitatrice, 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. La figure suivante illustre les informations fournies par la spectroscopie Raman :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.
- la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon

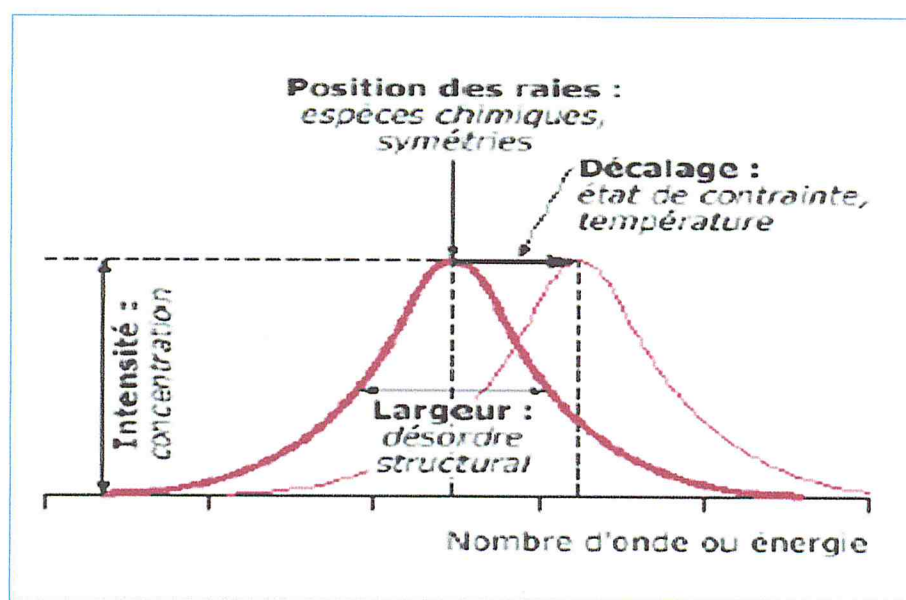


Fig. 2.4 : Informations contenues dans une bande de fréquence Raman

4. Dispersion des phonons et modes de vibration

4.1 Modes de vibration

Le mouvement de chaque noyau de l'atome de la molécule dans un système périodique peut être décrit dans un trièdre cartésien centré à sa position d'équilibre, ce qui implique, pour la molécule entière $3N$ variables $q_1, q_2 \dots q_{3N}$. Le calcul montre que sur chaque axe, le mouvement d'un noyau est la somme de mouvements sinusoïdaux comportant en tout $3N - 6$ fréquences. Ce nombre correspond au nombre de paramètres de déformation de la molécule, ou degrés de liberté internes. En effet sur les $3N$ paramètres nécessaires pour définir la position des N noyaux, trois d'entre eux sont nécessaires pour définir la position du centre de gravité de la molécule, trois autres pour définir son orientation dans l'espace. Ces six paramètres correspondent à des translations et des rotations respectivement, et non à des déformations.

Les molécules linéaires ne nécessitant cependant que deux paramètres d'orientation possèdent donc $3N - 5$ degrés de liberté interne et $3N - 5$ fréquences de vibrations.

La variation de fréquence d'un phonon quand il traverse l'espace des vecteurs d'onde donne lieu à un phénomène de dispersion, 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). Elles passent par le centre de la première zone de Brillouin ($\omega(\vec{k} = \vec{0}) = 0$).
- optique dans le cas contraire ($3N-3$, si N est le nombre d'atomes de la cellule élémentaire).

La figure 2.5 illustre un exemple de modes de vibration des atomes de la structure cristalline unidimensionnelle de paramètre du réseau a dans différents points de la première zone de Brillouin.

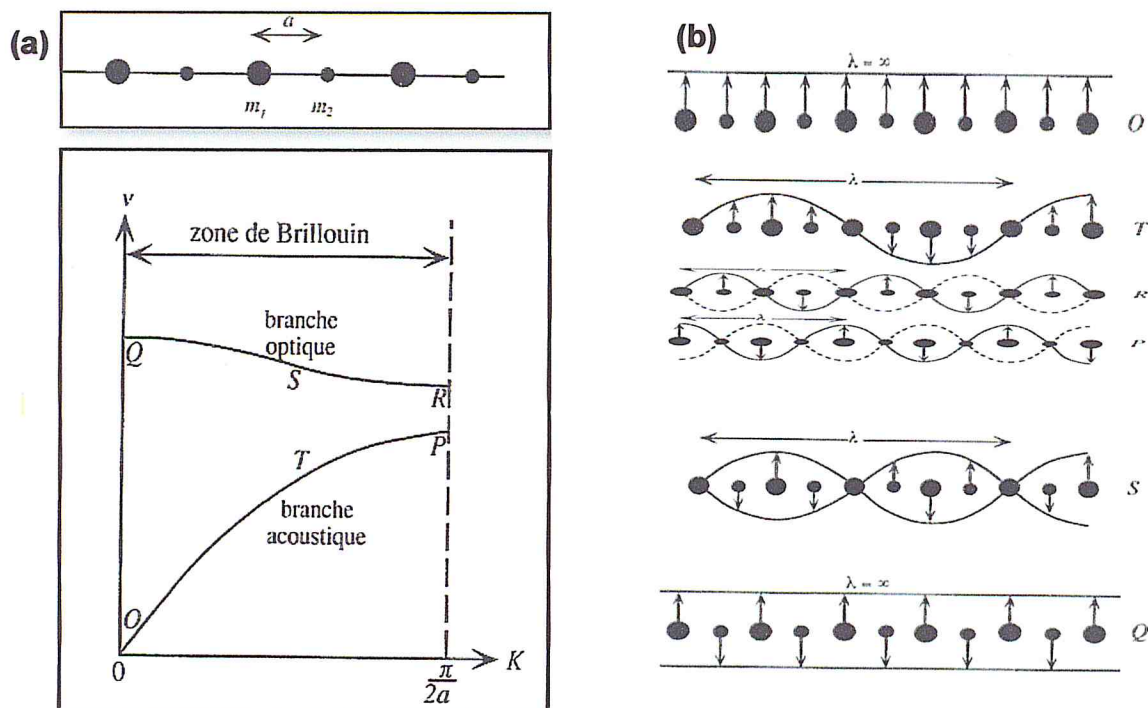


Fig.2.5: (a) représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons et (b) modes de vibration des atomes (b) en des points caractéristiques de la première zone de Brillouin de la structure cristalline unidimensionnelle monoatomique

4.2 Nomenclature des modes de vibration

Les vibrations ou les modes de vibration des atomes d'une molécule sont classés par noms spécifiques :

- *Stretching* (élongation) : variation de la longueur d'une liaison et contraction d'une liaison covalente entre 2 atomes.
- *Bending* (déformation) : variation dans l'angle fait par deux liaisons formées par 3 atomes.
- *Rocking* (balancement) : variation dans l'angle entre un groupe d'atomes.
- *Wagging* (agitation) : variation de l'angle entre le plan d'un groupe d'atomes et un plan passant par le reste de la molécule.
- *Twisting* (torsion) : variation dans l'angle fait par les plans respectifs de deux groupes d'atomes.

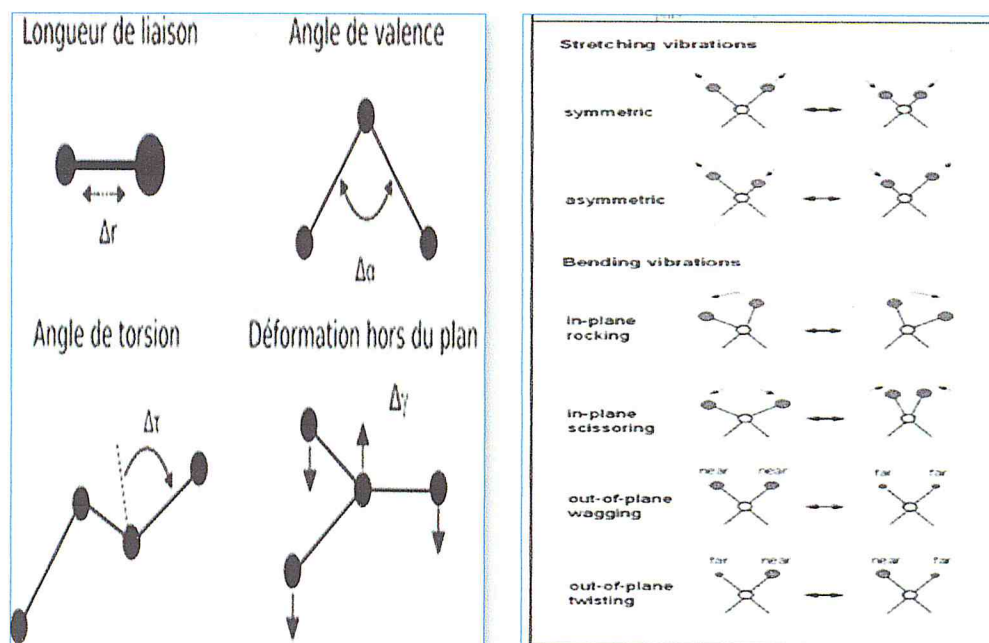


Fig.2.6 : définitions des modes de vibration stretching, bending et torsion

- Elongation symétrique : quand la liaison s'étire, le nuage électronique se déforme entraînant des liaisons polarisées avec réduction et préservation de la forme de l'ellipsoïde de polarisabilité.
- Elongation antisymétrique : La forme et la taille restent constantes durant la vibration mais avec un changement de l'axe principal de l'ellipsoïde.
- Déformation : L'ellipsoïde de polarisabilité change de forme en longueur durant la vibration.

Dans les coordonnées de rocking, wagging ou twisting, les angles et longueurs de liaisons dans les groupes concernés ne changent pas. Le rocking peut être distingué du wagging par le fait que les atomes dans le groupe restent dans le même plan. Est illustré sur la figure 2-6.

5. Conclusion

Les méthodes d'analyse Infrarouge et Raman sont simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elles permettent d'analyser les matériaux cristallins monocristallins, couches minces déposées sur des substrats et nanocristallins. La grande diversité des montages expérimentaux de ces techniques permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface. Ainsi, on utilise un montage de transmission quand il s'agit de couches déposées sur des substrats transparents en Infrarouge. Pour les couches déposées sur des substrats non transparents en Infrarouge, le montage de réflexion totale atténuée (ATR) est plus approprié.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 3: Résultats et discussions

1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de la caractérisation optique Infrarouge et Raman de SnO₂ dopé Sb en couches minces déposées sur des substrats en verre. L'effet du dopant Sb sur les spectres IR et Raman est examiné sur la base de l'évolution des modes de vibration fondamentaux de SnO₂ non dopé en couches minces. Au préalable, nous avons résumé l'essentiel des propriétés structurale et morphologique des échantillons SnO₂ non dopé et dopé Sb mis à notre disposition par le laboratoire LASICOM. Utilisés comme support d'analyse, les spectres Infrarouges et Raman des échantillons SnO₂ non dopé mesurés dans le cadre de travaux de master précédent au laboratoire LASICOM sont également présentés.

2. Propriétés microstructurales et morphologiques des dépôts SnO₂ dopés Sb

Les échantillons de SnO₂ dopés et dopés Sb en couches minces étudiés dans ce chapitre nous ont été fournis par le laboratoire LASICOM. Ils ont été déposés sur des substrats en verre par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD). Les dépôts de SnO₂ non dopé et dopé Sb sont obtenus à partir du sel d'étain (SnCl₂ 2H₂O) selon les réactions chimiques suivantes [36] :



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

Le processus de dépôt est contrôlé par plusieurs paramètres. Le tableau 3.1 résume les conditions expérimentales optimales de dépôt.

Les couches déposées ont une épaisseur de 100-150 nm, d'indice de réfraction voisin de 2 et de coefficient d'extinction de 10⁻⁵. L'analyse DRX montre que les couches déposées sont polycristallines et les cristallites ont une structure rutile de paramètre du réseau : a = b = 4.738 Å et c = 3.185 Å .

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	9ml/min
Durée de pré-évaporation de SnCl ₂ +H ₂ O	15 min
Pression	Atmosphérique
Rapport de concentration massique (Sb/Sn)	0.5, 3 et 5%

La taille et la forme des cristallites sont illustrées par les images AFM de la figure 3.1. L'analyse EDS menées sur les échantillons de SnO₂ non dopé et dopés montre qu'ils contiennent des résidus d'impuretés (Si, Na, C, O et Cl) en faible quantité.

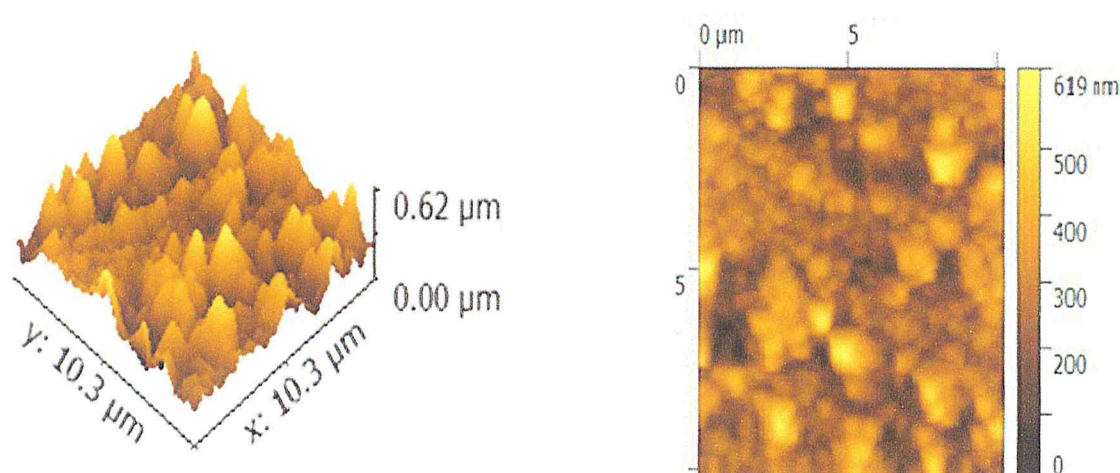


Fig.3.1: Morphologie de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats verre avec un temps de déposition de 10 min, une température de dépôt de 400°C et une pression d'oxygène de 9ml/min[36]

La figure 3.2 illustre les spectres Infrarouge et Raman de dépôts de SnO₂ non dopé en couches minces déposées avec les pressions d'oxygène de 7 et 9 ml/min.

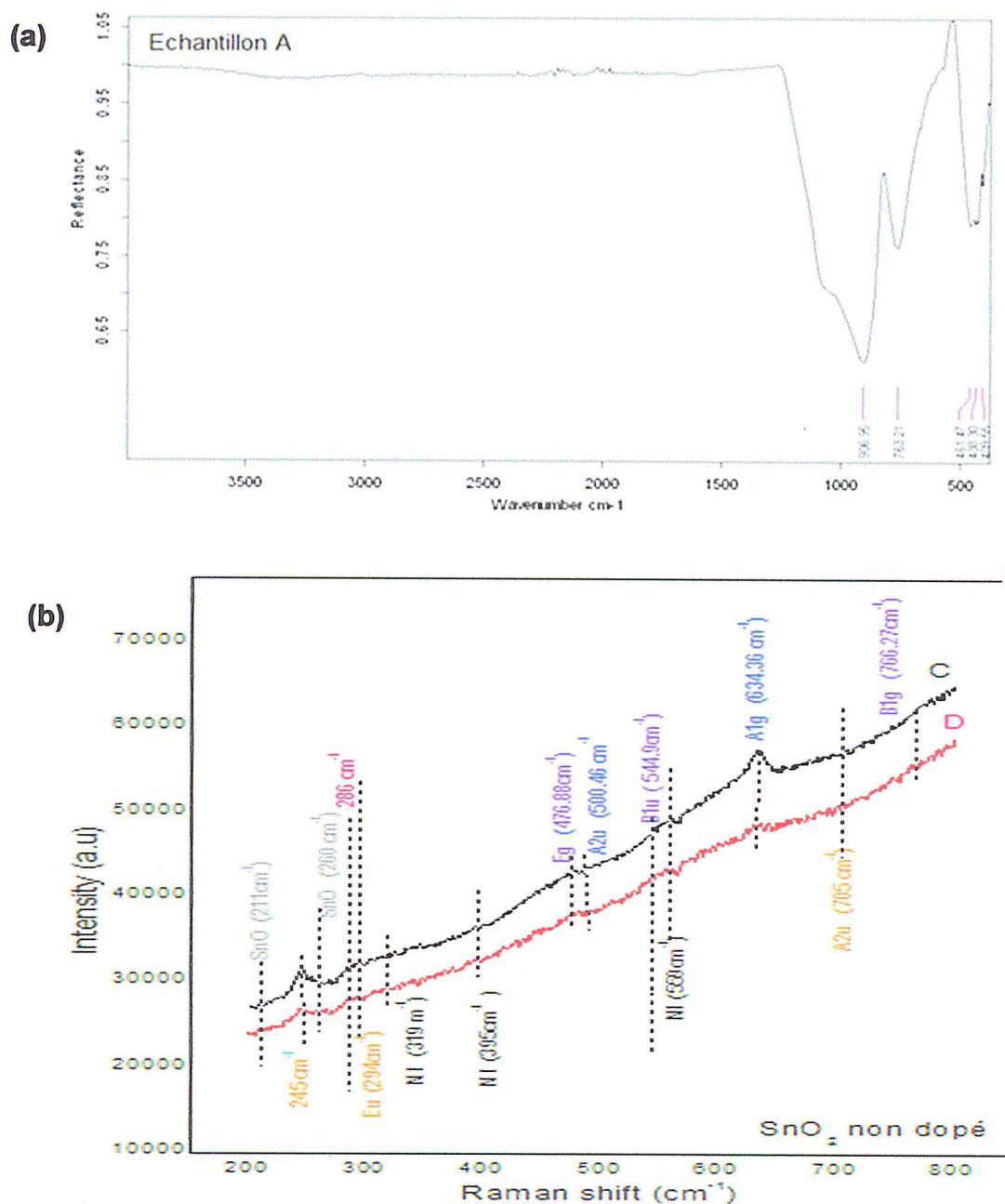


Fig.3.2 : Spectres (a) Infrarouge et (b) Raman de SnO₂ non dopé en couches minces déposé sur des substrats en verre par la technique CVD [18 ,37]

Les bandes de fréquences sont attribuées aux modes de vibration fondamentaux Infrarouge et Raman et sont en bon accord avec ceux de la littérature. Ces spectres sont pris comme références dans notre analyse des modes de vibration Infrarouge et Raman des échantillons de SnO₂ dopé Sb en couches minces développé dans ce chapitre.

3. Caractérisation spectroscopique optique Infrarouge (IR) et Raman

3.1 Spectrophotomètre de mesure IR et Raman

La mesure du spectre IR de nos dépôts de SnO_2 en couches minces dopés avec des concentrations différentes de Sb a été réalisé avec un spectrophotomètre de type IRBF au département de chimie de la faculté des sciences de l'université Blida1 est représentée dans la fig 3.3. Les mesures sont toutes effectuées à la température ambiante dans la gamme de fréquence $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Quant aux spectres Raman, ils sont aussi enregistrés à température ambiante avec un microscope Renishaw inVia 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.

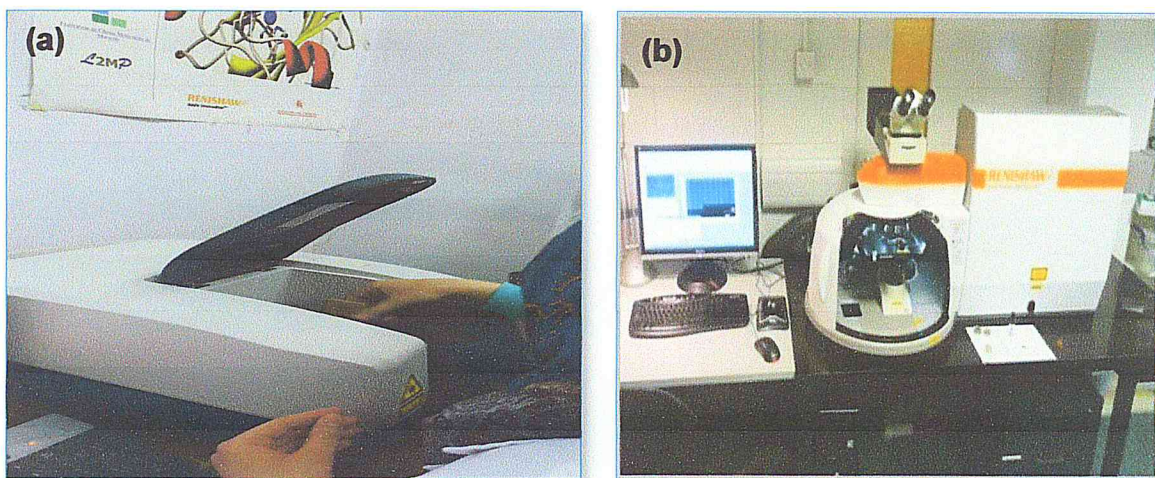


Fig.3.3 : (a) un spectrophotomètre IR de type IRBF, (b) microscope Renishaw inVia Raman

3.2 Tests de mesures préliminaires

3.2.1 Oxydation des échantillons

Des spectres ATR de SnO_2 en couches minces non dopé sont mis à notre disposition par le laboratoire LASICOM afin de vérifier l'état de l'oxydation de la surface de nos dépôts au contact de l'air sur une période d'environ une année en les comparant à nos mesures de spectres d'absorbance IR. En effet l'écart entre la valeur d'une fréquence de vibration donnée des spectres ATR et IR peut être attribué à la formation de liaisons en surface au contact du milieu environnant. Ce

qui affecte l'état d'oxydation des échantillons. La comparaison des spectres ATR et IR est illustrée en figure 3.4. A partir de laquelle, on peut observer que les fréquences de pics caractéristiques sont sensiblement les mêmes. Ceci peut être interpréter comme une absence d'adsorption d'espèces atomique ou moléculaire par les échantillons au contact du milieu environnant. On peut ainsi avancer que les échantillons de SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats en verre sont fortement résistifs à la corrosion due au milieu environnant.

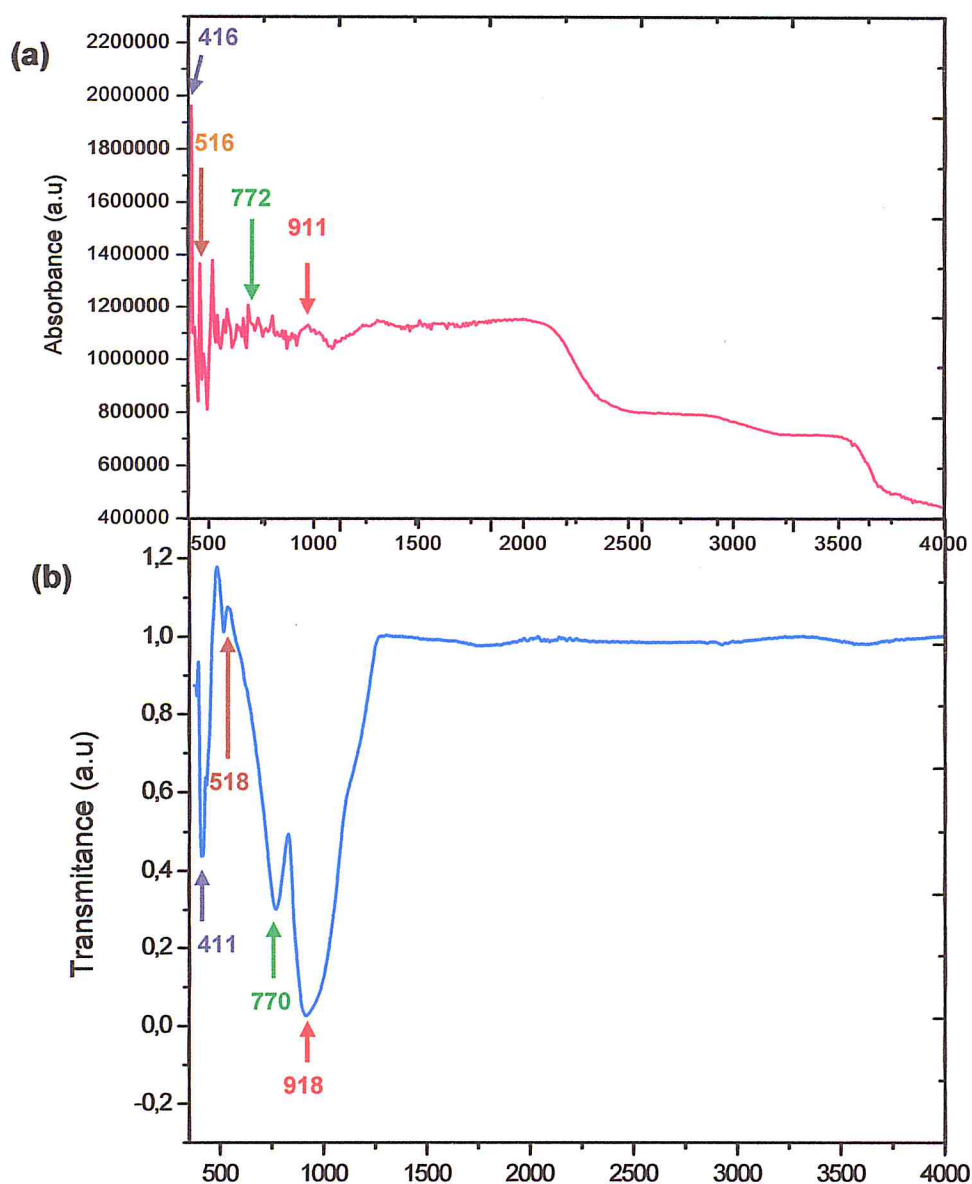


Fig.3.4 : spectres de SnO₂ en couches minces non dopé (a) absorbance IR et (b) ATR

3.2.2 Identification des fréquences des modes de vibration du substrat verre

La figure 3.5 illustre l'absorbance IR du substrat en verre sur lesquels sont déposées les couches minces de SnO₂ non dopé et dopé Sb. L'analyse de ces spectres montre que les modes de vibration IR du substrat en verre sans dépôt et avec dépôt sont distinctes. Ce qui rend plus facile la soustraction des fréquences des modes de vibration propres aux seuls dépôts de SnO₂ non dopé et dopé Sb.

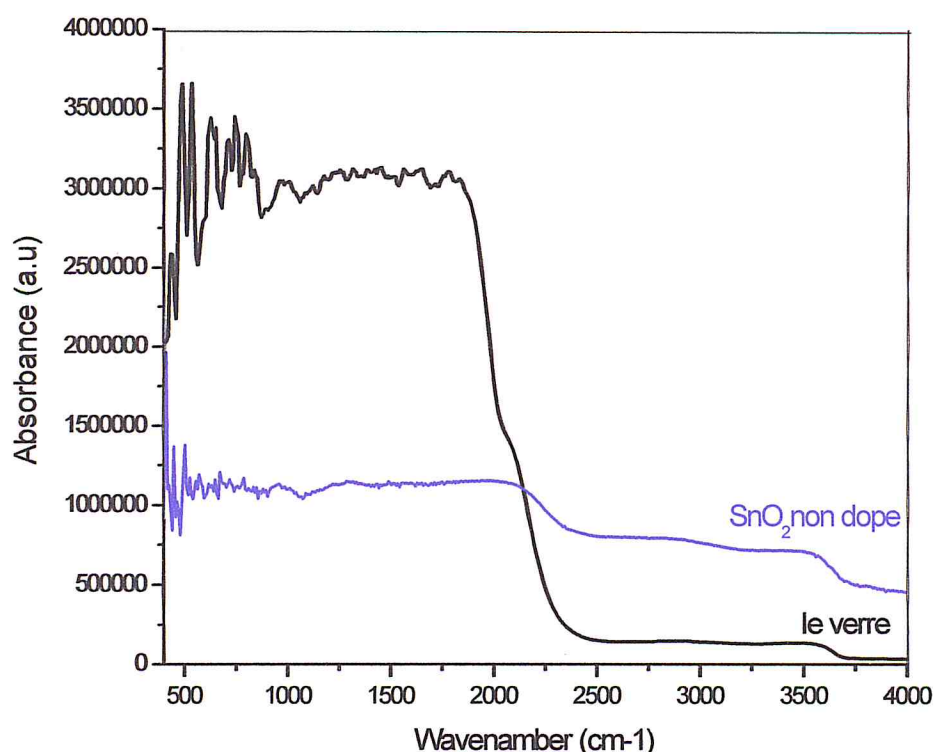


Fig.3.5 : Comparaison des spectres IR du substrat verre seul et du dépôt de SnO₂ non dopé en couches minces avec le substrat verre.

4. Spectres et modes de vibration IR et Raman de SnO₂:Sb en couches minces

4.1 Modes de vibration IR et Raman de SnO₂ rutile

La cellule élémentaire de la structure rutile SnO₂ contient N= 6 atomes (2 atomes Sn et 4 atomes O). Cela donne un total de 18 (3xN) modes normaux de vibration. Le dénombrement des modes de vibration IR et Raman actifs et non actifs est déterminés la théorie des groupes. Le nombre de modes du rutile tétragonale SnO₂

de symétrie d'espace D_{4h}^{14} au centre Γ de la première zone de Brillouin s'établit comme suit [8, 38, 49]:

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

Les différents modes sont répartis entre les modes IR et Raman (fig.3.6) :

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

La figure 3.5 illustre la nomenclature des modes de vibration IR et Raman de la structure SnO_2 rutile .

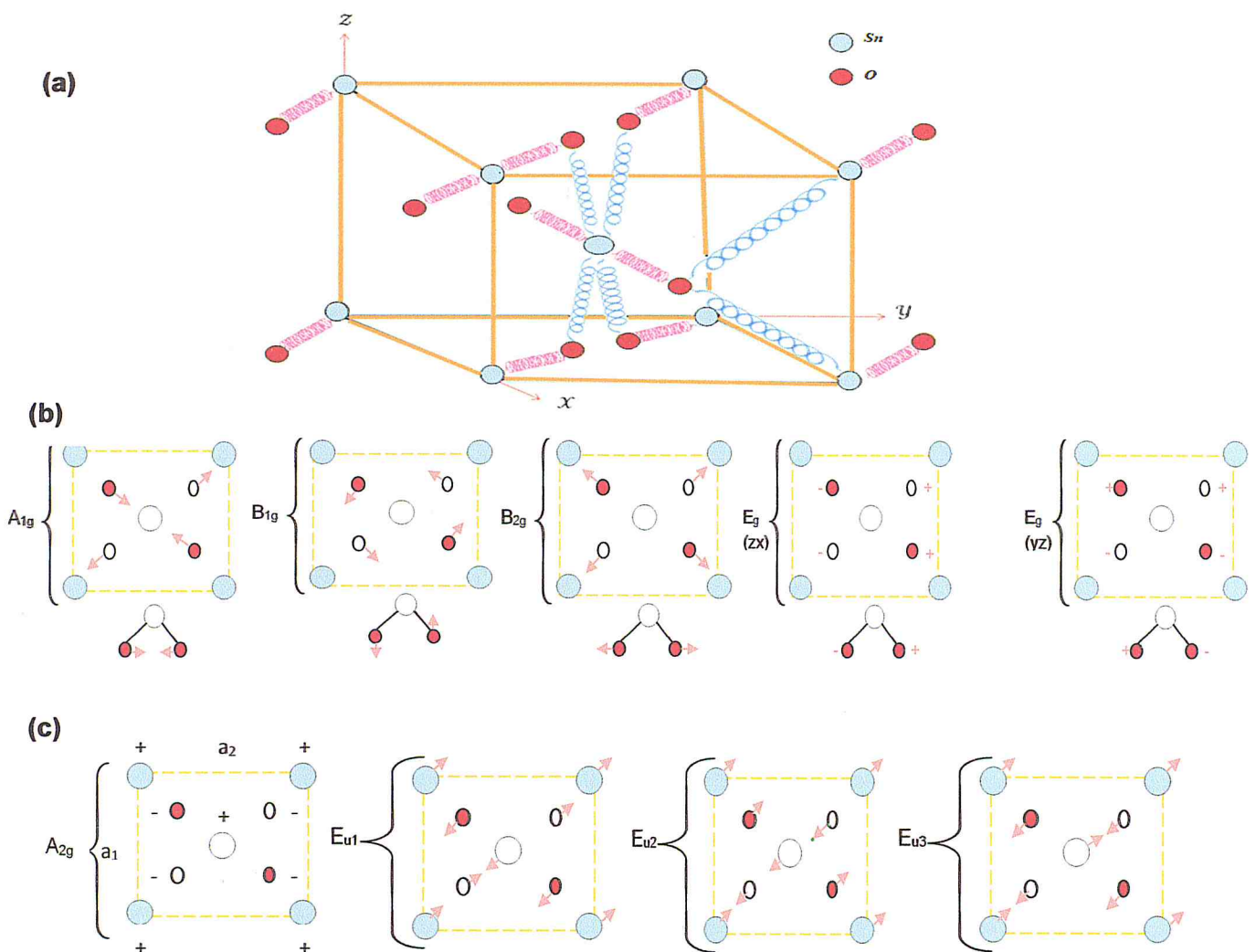


Fig.3.6: Modèle de vibration harmonique de la cellule élémentaire de SnO_2 rutile (a), (b) modes de vibration Raman et (c) modes de vibration IR actifs

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

Dans les modes actifs Raman les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes d'étain sont au repos. Dans les modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} , les atomes d'oxygènes vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{oz} tandis que dans le mode doublement dégénéré, les atomes d'oxygènes vibrent dans la direction \vec{oz} (fig.3.6).

La figure 3.6 .b illustre les modes de vibration de la molécule O-Sn-O correspondant aux modes de vibration Raman actifs.

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

4.2 Méthode d'analyse des spectres IR et Raman

L'identification des liaisons et modes de vibration associés aux différentes fréquences du tableau 3-4 est effectués sur la base de données des résultats expérimentaux de la littérature. Cette base de données a été établie à partir de la littérature accessible suite à une recherche bibliographique approfondie. Elle comprend les fréquences et modes de vibration IR et Raman de SnO_2 monocristallin, SnO_2 en couches minces non dopé, SnO_2 en couches minces dopé des espèces métalliques, plus particulièrement Sb, et des différentes phases de l'oxyde Sb_2O_3 . Cependant, le handicap majeur que nous avons rencontré dans l'enrichissement de cette base consiste dans la rareté des travaux portant sur les propriétés vibrationnelles et spectroscopiques de SnO_2 dopé Sb en couches minces mais aussi parfois non disponibles et souvent non accessibles. D'où la difficulté d'attribution des fréquences observées sur les modes de vibration IR et Raman de SnO_2 dopé Sb. Ainsi notre approche d'attribution des fréquences consiste à :

- Confirmer de la structure rutile de SnO_2 dopé Sb en comparant les fréquences des modes de vibration IR et Raman à ceux de S. Katiyar [39]
- Identifier les fréquences de vibration de la phase Sb_2O_3
- Identifier les fréquences de vibration du substrat en verre

- Identifier les fréquences de vibration associées au dépôt de SnO_2 contenant des sites d'oxygène vacants (SnO_{2-x})
- Identifier les fréquences de vibration pouvant être attribuées à la vibration des impuretés intrinsèques qui sont retenues dans les dépôts de SnO_2 non dopé et dopé Sb

4-3 Analyse des spectres IR

Comme on peut l'observer clairement sur la figure 3.7, l'effet de la substitution des atomes Sb a Sn des échantillons SnO_2 en couches minces déposés sur des substrats en verre est remarquable.

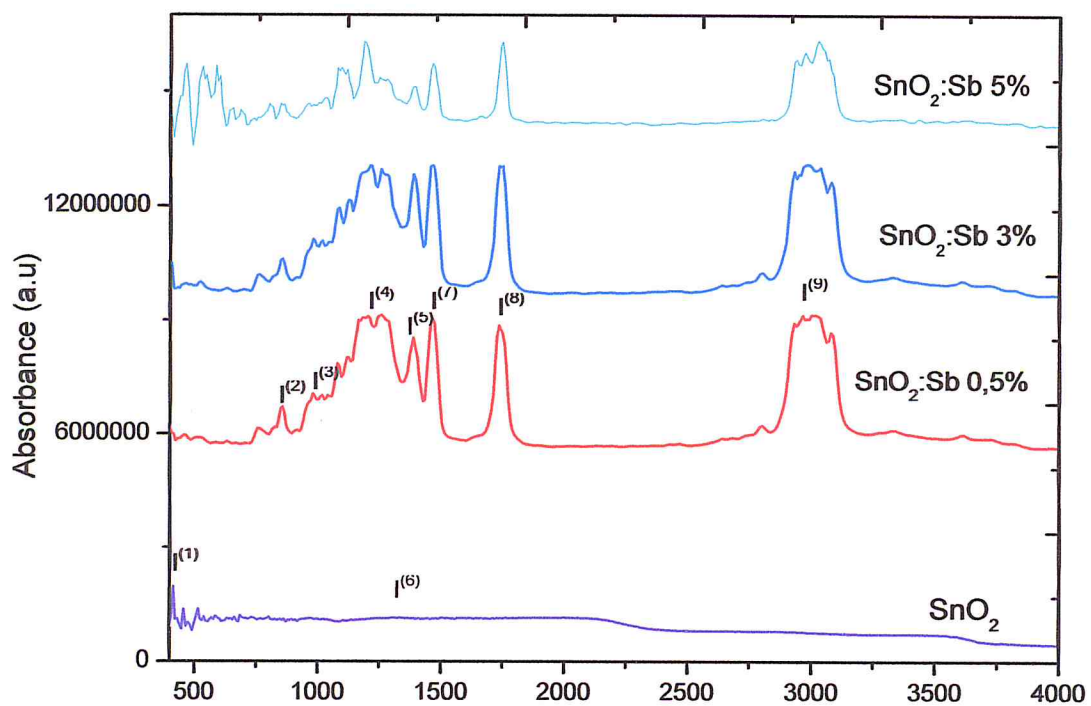


Fig.3.7 : Spectre d'absorbance IR de SnO_2 et de SnO_2 :Sb en couches minces déposés sur des substrats en verre en fonction de la concentration atomique de Sb

Elle entraîne l'extinction de certaines bandes de fréquences présentes dans SnO_2 non dopé et l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre IR de SnO_2 dopé Sb. De même, elle affecte l'intensité et la largeur des bandes observées dans le spectre de SnO_2 non dopé. Les bandes additionnelles apparaissent principalement dans les gammes de fréquences $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ et $2600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Leurs caractéristiques remarquables telles que l'intensité, la position et la largeur de changent en fonction de la concentration de Sb. L'évolution en fonction de la concentration de Sb de ces caractéristiques pour les bandes remarquables de la figure 3.7 est illustrée par les valeurs du tableau 3.2. Celles-ci montrent que la présence de Sb entraîne l'apparition de modes de vibration nouveaux comme elle peut annuler certains modes de vibration déjà existants lorsqu'on augmente la concentration atomique de Sb de 0.5 à 5%.

Tableau 3.2: Bandes de fréquences (ω), intensité maximale (I_{Max}) et largeur des bandes $\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$ du spectre IR de SnO_2 non dopé et dope Sb en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (%)

Bandes de fréquences remarquables		SnO_2 :Sb (x%)			
		0%	0.5%	3%	5%
1	ω (cm^{-1})	474	0	0	0
	I_{Max} .E6	1,01967	0	0	0
	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	26	0	0	0
2	ω (cm^{-1})	849	857	857	849
	I_{Max} .E6	1,10864	2,57283	2,5055	3,30818
	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	16	96	96	31
3	ω (cm^{-1})	973	981	981	981
	I_{Max} .E6	1,12945	2,92162	3,02648	3,27155
	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	31	101	77	15
4	ω (cm^{-1})	1081	1081	1089	1081
	I_{Max} .E6	1,05022	3,71107	3,83579	4,24568
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	15	43	46	39
5	ω (cm^{-1})	0	1389	1389	1389
	I_{Max} .E6	0	4,38172	4,70144	4,75651
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	0	85	85	69
6	ω (cm^{-1})	1413	0	0	0
	I_{Max} .E6	1,12554	0	0	0
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	15	0	0	0
7	ω (cm^{-1})	1467	1467	1467	1467
	I_{Max} .E6	1,12591	4,892	4,94742	4,94842
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	15	170	170	116
8	ω (cm^{-1})	1744	1737	1737	1752
	I_{Max} .E6	1,13678	4,71122	4,92387	4,93493
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	15	355	347	186
9	ω (cm^{-1})	0	3020	3037	3029
	I_{Max} .E6	0	5	4,89311	4,99011
	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	0	78	43	60

4.4 Modes de vibration IR

Le tableau 3.3.a-b résume les bandes de fréquences des modes de vibration IR observées dans la gamme de fréquence $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ de SnO_2 en couches minces en fonction de la concentration de Sb déposées sur des substrats en verre avec les conditions expérimentales résumées en 3.1. Les fréquences et les intensités de vibration IR des bandes de fréquences des spectres IR de la figure 3.7 sont rapportées dans les tableaux 3.a-b. Sur la colonne de droite de ces tableaux, nous avons attribué certaines de ces bandes sur les modes de vibration IR en les comparant aux fréquences expérimentales de ces modes. Mais, nombres de ces bandes localisées dans la gamme de fréquences $400-900 \text{ cm}^{-1}$ qui est considérée comme la gamme de vibration IR de SnO_2 [40, 41], n'ont pu être identifiés aux fréquences expérimentales, en particulier celles de SnO_2 dopé Sb. Cependant, nous constatons que les bandes à $457, 474, 516, 540, 605, 650, 687, 772 \text{ cm}^{-1}, \dots$ sont attribuées aux modes actifs IR A_{2u} (LO, TO) et E_u (LO, TO). D'autre part, nous constatons que parmi ces bandes il y en a qui sont attribuées au même mode de vibration IR. Comme exemple et bien qu'elles soient éloignées les unes des autres, les bandes à 474 et 516 cm^{-1} sont attribuées au mode actif A_{2u} (TO) tandis que les bandes à 605 et 650 cm^{-1} sont attribuées aux modes actifs E_u (TO). Notons que dans le cas de SnO_2 dopé Sb, l'attribution des bandes de fréquences aux modes de vibration de des liaisons Sb-O et O-Sb-O de la phase Sb_2O_3 n'est pas évidente en raison du mode de dopage par substitution et des rayons atomiques très proches de Sb et Sn ($r_{\text{Sn}} = 0,159 \text{ nm}$). La formation de la liaison Sb-O se confond alors avec la liaison Sn-O. A l'exception de quelques travaux, Les bandes localisées dans la gamme de fréquences $900-4000 \text{ cm}^{-1}$ de SnO_2 Présentent un intérêt moindre. Cependant certaines bandes telle la bande à 1105 présente dans les spectres de SnO_2 non dopé et dopé Sb est attribuée à la liaison Sn-O stretching [42]. D'autres bandes localisée à 1027 et 1366 cm^{-1} sont attribuées à la présence des impuretés intrinsèques Cl- et OH [42, ;43 ;11]. Cela est en bon accord avec l'analyse EDX des dépôts de SnO_2 non dopé et dopé Sb en couches minces (3.2).

Tableau 3.3.a: Fréquences et intensités des modes de vibration IR dans la gamme de fréquences 400-900 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%

SnO ₂ non dopé		SnO ₂ :Sb (x%)						Modes de vibration IR
		0.5		3		5		
ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	
416	1,96028					419	0.754760	Non identifier
432	1,12201	Extinction						Non identifier
457	1,36459	458	0.354319	458	0.327423	458	2,17407	A2u 461 [44] (nanopart.)
474	1,01967	Extinction						A2u(TO) 477 [44] 474 [28] (nanopart.)
516		512	0.940593	512	0.804266	512	1,35612	A2u(TO) 412 [44] (nanopart.)
540	1,16753	Extinction						Sn-O 544 [45] (nanostru)
572	1,1479	566	0.886406	574	0.936516	574	1,69767	Sn-O 570 [46] (SnO ₂ bulk et nanophase)
-		-		605	1,13781	-		Eu(TO) 605 [19,47] (Couche mince, nanopart)
634	1,13079	Extinction						O-Sn-O 634 [48] (SnO ₂ :Pd/Si(p) film)
650	1,12093 - 3.38112	643	1,70465	643	1,6705	643	0.118864	Eu(TO) 651 [44] (nanopart.)
664	1,15572	Extinction						Sn-O 670 [49]
687	1,20494	682	1,27414	682	1,19619	674	0.234829	A2u(LO) 690 [25] (nanostru)
734	1,15647	736	1,26557	736	1,21803	728	0.193347	Non identifier
772	1,11701 - 3,10109	767	1,08509	767	1,00999	767	0.15678	Eu(LO) 770 [3,39] (Couches minces)
803	1,1651					790	0.101547	Sn-O 798 [31] (Nano SnO ₂)
826	1,10341							Non identifier
849	1,10864	844	0.505841	844	0.573168	851	0.220414	
865	1,10643					866	0.206490	
880	1,10643	Extinction						
896	1,09772	Extinction						

Tableau 3.3.b: Fréquences et intensités des modes de vibration IR dans la gamme de fréquences 900-4000 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%

SnO ₂ non dopé		SnO ₂ :Sb (x%)						Modes de vibration IR	Réfs	
		0.5		3		5				
ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	I_{max} x10 ⁶			
911	1,0912	905	0.908453	905	0.851976			Non identifier		
950	1,1122					944	0.298391			
973	1,12945	967	0.117723	967	0.12857	967	0.32205	Non dope: non identif. Dopé: Sb-O 970 (Sb ₂ O ₃) [42]		
1005	1,11126 -3,0444	1005	168503 -3,04447	1005	66726 -3,04447	1013	0.411884	Non identifier		
1027	1,10199	1028	0.102227			1028	0.428777	Impureté: ions Cl 1020 [42] (SnO ₂ thin films)		
1058	1.07485	1067	0.76619	1075	0.89043	1067	1.3008	Non identifier		
1081	1.05022	Extinction								
1104	1.07106	1105	0.8850 5	1114	1.03989	1105	1.21109	Sn-O 1090 [42] (SnO ₂ thin films)		
1135	Extinction							Non identifier		
1158	1.078	1152	1.86958	1168	1.69785	1183	1.85149			
		1168	1.86047							
1366	1.13469	1376	1.28503	1376	1.60475	1376	0.65982	Impureté: ions Cl, O-H 1370 [42] (couches minces). 1388 [43] (ZnO nanospindles)		
1729	1.1387	1723	1.69224	1723	1.90489	1739	1.8886	Non identifier		
		2467	1.44874	2459	1.50816	2467	2.6615			
		2676	1.62782	2676	1.68028	2676	2.71575			
		2794	791054	2797	1.94349	2797	2.00811		2797	2,92934
		2927	4.64393	2927	4.6516	2936	4.33405			
		3020.	4.85862	3032	4.75269	3023	4.84917			
		3075	4.38962	3075	4.38923	3066	4.36111			
		3249	1.7606			3249	2.76561			
3315	714937	3327	1.84237	3327	1.91504	3318	2.78149			
		3310	1.74351	3604	1.8252	3644	2.82339			
3697	522189	3729	1.7135	3729	1.78965	3718	2.81922			

4.5 Analyse des spectres Raman

La substitution de Sb aux atomes Sn affecte le spectre Raman de SnO_2 en couche mince non dopé au même titre que les spectres IR. Comme on peut le voir clairement sur la figure 3.8, la substitution de Sb l'allure du spectre Raman de SnO_2 non dopé change lorsque celui-ci est dopé Sb. Le changement remarquable est l'apparition de bandes de fréquences nouvelles sensiblement reproductibles et dont l'intensité et la largeur augmentent lorsqu'on augmente la concentration atomique de Sb de 0.5 à 5% (tableau 3.3). La position des bandes désignées par des chiffres de 1 à 9 dans le tableau 3.x sont indiquées en fig.3.8.

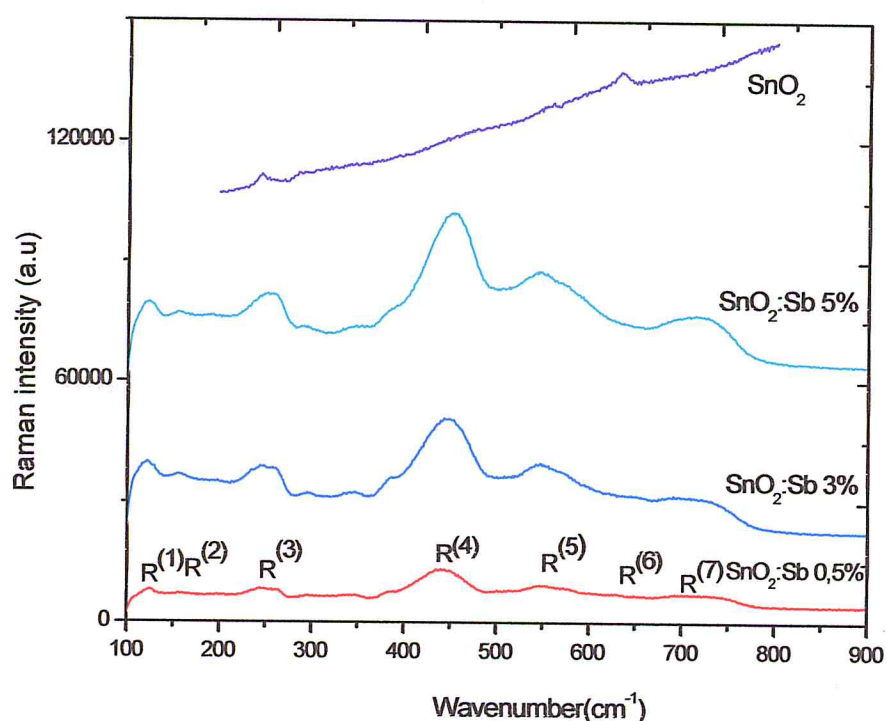


Fig.3.8 : spectres Raman de SnO_2 non dopé et dopé Sb en couches minces déposées sur des substrats en verre en fonction de la concentration atomique de Sb.

L'apparition de bandes additionnelles larges peut être due à la forme en couche mince de faible épaisseur de SnO_2 et éventuellement à la présence dans celle-ci de sites d'oxygène vacants chargés.

Par ailleurs, on peut voir aussi à partir de la figure 3.8 que les bandes additionnelles sont larges. Cela peut s'expliquer par la présence de sites d'oxygène vacants provoqués par la substitution de Sb à Sn de SnO_2 non dopé (ch.1.10). On remarque

aussi que la présence de Sb entraîne l'extinction de certaines bandes comme c'est le cas de la bande localisée à 633 cm^{-1} de SnO_2 non dopé.

Tableau 3.4 : Bandes de fréquences (ω), intensité maximale (I_{Max}) et largeur des bandes $\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$ du spectre Raman de SnO_2 non dopé et dope Sb en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (%)

Bandes de fréquences remarquables		SnO_2 : Sb (x%)			
		0%	0.5%	3%	5%
1	$\omega (\text{cm}^{-1})$	0	121	123	125
	I_{Max}	0	8024	21857	24139
	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	0			
2	$\omega (\text{cm}^{-1})$	0	0	154	154
	I_{Max}	0	0	18808	21570
	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	0	0	28	20
3	$\omega (\text{cm}^{-1})$	256	257	257	257
	I_{Max}	30363	8097	20453	26192
	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	4	2	32	32
4	$\omega (\text{cm}^{-1})$	449	444	449	449
	I_{Max}	41003	13226	32638	46611
	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	6	7	8	9
5	$\omega (\text{cm}^{-1})$	546	547	547	547
	I_{Max}	48417	9279	25539	32113
	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	6	10	5	8
6	$\omega (\text{cm}^{-1})$	633	0	0	0
	I_{Max}	57703	0	0	0
	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	10	0	0	0
7	$\omega (\text{cm}^{-1})$		713	716	715
	I_{Max}		7032	13214	21213
	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$		4	6	9

Tableau 3.5 : caractéristique des bandes de fréquences du spectre Raman de SnO₂ non dopé et dope Sb attribuées aux modes actifs et inactifs IR et Raman de SnO₂ rutile

Modes Raman	Bandes de fréquence	SnO ₂ :Sb (x%)			
		0%	0.5%	3%	5%
E _g (Actif)	ω	476	475	-	-
	I _{Max}	43390,8	9050,06	-	-
	$\Delta\omega$	7	14	-	-
A _{1g} Actif	ω	635	-	635	636
	I _{Max}	57437,9	-	13949,9	19385,8
	$\Delta\omega$	11	-	6	4
B _{2g} Actif	ω	780	784	-	-
	I _{Max}	63961,6	4518,59	-	-
	$\Delta\omega$	7	6	-	-
A _{2g} Inactif	ω	502	501	501	501
	I _{Max}	44469,5	7899,77	18127,2	27784,2
	$\Delta\omega$	5	6	5	4
B _{1u} Inactif	ω	545	547	547	547
	I _{Max}	48417,6	9278,89	21812,5	32112,7
	$\Delta\omega$	5	5	5	6
E _u (TO) (IR)	ω	244	245	-	243
	I _{Max}	31799,2	8285,19	-	25521,5
	$\Delta\omega$	22	9	-	15
A _{2u} (LO) (IR)	ω	296	296	295	-
	I _{Max}	32150,4	6551,5	14244,3	-
	$\Delta\omega$	6	6	4	-
600 Reste	ω	592	592	597	592
	I _{Max}	52407,8	7705,62	16316,2	25931,6
	$\Delta\omega$	8	8	1	4
705 Reste	ω	706	701	701	705
	I _{Max}	57582,5	7122,39	13478,4	21059
	$\Delta\omega$	3	6	4	5

4.6 Modes de vibration Raman

Pour examiner les modes de vibration Raman de SnO₂ de taille réduite, on prend souvent comme référence les modes de vibration Raman établis expérimentalement pour SnO₂ monocristallin rutile par R. S. Katiyar [39] :

Tableau 3.6 : fréquences des modes de vibration Raman de SnO₂ monocristallin rutile

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

La comparaison des tableaux 3.6 et 3.7(a-b) montre que les bandes de fréquences à 476(5), 635(6) et 780(4) cm⁻¹ peuvent être attribuées respectivement aux modes actifs Raman E_g, A_{1g} et B_{2g} (tableau 3.7). L'identification des trois modes ou un de ces trois modes dans nos échantillons est une preuve que SnO₂ non dopé et dopé Sb déposé sur des substrats en verre est de structure rutile ce qui est en bon accord avec l'analyse DRX (3.2). L'extinction d'un mode parmi les trois modes observée pour certain rapport de concentration atomique de Sb indique une atténuation du degré de cristallinité des dépôts de SnO₂ lorsqu'il est dopé Sb. Ce qui explique aussi les bandes de fréquences relativement larges de modes E_g, A_{1g} et B_{2g} (tableau 3.7). Les bandes de fréquences de faible intensité à 500(2) et 544(7), observées dans les spectres Raman de SnO₂ non dopé et dopé Sb sont attribuées respectivement aux modes de vibration Raman inactifs A_{2g} et B_{1u} [23,25]. Ils sont due à l'activation du désordre, la présence de sites d'oxygène vacants ou des états de défauts [8]. En plus des modes actifs et inactifs Raman, notre identification attribue les bandes localisées à 243(5), 295(6), 592(7) et 701(5) dans les spectres Raman de SnO₂ dopé et dopé Sb aux modes actifs IR E_u (TO) et A_{2u} (LO) [19,8]. Les autres bandes de fréquences non attribuée sur les modes de vibration sont d'origines diverses: la morphologie, la présence des sites d'oxygène vacants, les modes de vibration en surface et des modes de vibration de la phase Sb₂O₃ dans le cas de SnO₂ dopé Sb [16, 23,32].

Tableau 3.7.a : Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 100-300 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%

Nos résultats des fréquences (cm^{-1})				Modes de vibration Fréquences expérimentales: $w \text{ cm}^{-1}$			
SnO ₂ :Sb (x%)				SnO ₂ monocrist.	SnO ₂ monocouche non dopé et dopé M	Phase α -Sb ₂ O ₃	Phase β -Sb ₂ O ₃
0	0.5	3	5				
-	125	121	122	A ₁ 120[46]	B1g 121 [23]	E 124; 121 [51,52]	
-	-	141	138		B1u 140 [39]		B 145[50]
-	-	154	154	Non identifier			
-	-	-	169				
-	176	-	174		A1g 170 [53]		
-	179	-	179	Non identifier			
-	182	189	182				
	190	-	190				A 190[50]
	196	197	192			T ₂ (Sb-O-Sb) 198[50]	A 194 [51,52]
201	201	-	201	Non identifier			
207	-	-	207				
210	213	213	213		A1g 211[53]		
217	-	-	-				
219	-	-	-				
244	245	-	243	IR E _u (TO) 244[19]			
255	251	-	251			A1 256 [51,52]	
259	257	-	259			A1 260[54]	
269	262	-	-			A1 263[50]	
276	279	-	-				
285	284	-	-				B 288[50]
291	293	-	290	Mentionne seulement SnO ₂ rutile 293 [55]	-	-	B 294 [51,52]
296	296	295	-	IR E _u (TO) 293 [19]			

Tableau 3.7.b : Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 300- 500 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%

Nos résultats des fréquences (cm^{-1})				Modes de vibration Fréquences expérimentales: $w \text{ cm}^{-1}$			
SnO ₂ :Sb (x%)				SnO ₂ monocrist.	SnO ₂ monocouche non dopé et dopé M	Phase α -Sb ₂ O ₃	Phase β -Sb ₂ O ₃
0	0.5	3	5				
305	305	-	305	Non identifier			
310	308	-	-				
315	316	-	-				
318	-	-	-				
323	-	-	-				
330	330	-	-				
336	335	-	336				
346	343	346	346				
353	348	-	353				
359	-	-	-				
365	362	-	365	-	A2g 366[27]	-	-
368	-	-	-	Non identifier			
373	370	-	-				
387	389	387	-				
392	395	-	-				
398	-	-	-		A2g 398[23,39]		
401	-	-	-	Non identifier			
406	406	-	-				
411	-	-	-				
413	-	-	-				
420	-	-	-				
431	435	438	-			E 435[54]	
445	443	-	-	Non identifier			
448	-	448	448				
-	-	-	451		Eg 450 (M= Co) [56]		
457	-	-	-	Non identifier			
460	-	-	-				
465	-	-	-				
472	-	-	-	Eg 473 [23] [25]	Eg 472[17]	-	-
476	475	-	-	Eg 476 [23,24,26,3,39]	Eg 476[39]		
487	487	-	-	Non identifier			
493	493	-	-				
496	498	-	-				

Tableau 3.7.c : Fréquences des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 500- 700 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et 5%

Nos résultats des fréquences (cm^{-1})				Modes de vibration Fréquences expérimentales: $\omega \text{ cm}^{-1}$			
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (x%)				SnO_2 monocrist.	SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{M}$, $\text{SnO}_2:\text{VO}$ monocouche	Phase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$	Phase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$
0	0.5	3	5				
502	501	500	501		A_{2g} 500[23]		
-	505	-	505		B_{1u} 505 [39]		A 504[50]
522	521	-	-	Non identifier			
533	534	-	-				
541	-	542	542				
545	547	547	547		B_{1u} 544[23,25]		
553	553	550	-	Non identifier			
559	555	558	-				
564	565	569	563				
571	572	576	-				
585	586	583	-				
592	592	597	592		A_{2u} (LO) (IR)		
618	618	616	-		A_{1g} 619 [8]		
621	620	621	-		($\text{SnO}_2:\text{VO}$)		
-	625	625	-		A_{1g} 627[23][25]		
-	628	628	-				
635	-	635	636	A_{1g} 634[45,57]	A_{1g} 636[26,58]		
-	645	644	638	A_{1g} 638[59, 60, 44]	A_{1g} 646[23]		
656	656	655	-	Non identifier			
662	660	-	662				
667	667	-	667				
676	673	674	677				
681	-	-	-				
683	-	-	-				
690	691	690	690				
694	-	695	695				

Tableau 3.7.d : Fréquences et intensités des modes de vibration Raman dans la gamme de fréquences 700- 900 cm^{-1} de SnO_2 non dope et dopé Sb dans un rapport de 0.5, 3 et

Nos résultats des fréquences (cm^{-1})				Modes de vibration Fréquences expérimentales: $w \text{ cm}^{-1}$			
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (x%)				SnO_2 monocrist.	SnO_2 monocouche non dopé et dopé M	Phase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$	Phase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$
0	0.5	3	5				
706	701	701	705		IR A2u(LO) 704[8,19]		
708	-	708	707				
-	711	711	714	Non identifier			
719	718	718	-				
727	727	-	-				
732	731	731	-				
752	752	-	-				
757	-	-	-				
764	769	-	-		B2g 766 [25]		
774	-	-	-		B2g 775 [8]		
					($\text{SnO}_2:\text{VO}$)		
780	-	-	-		B2g 780 [58]		
784	784	-	787	B2g 782 [39]	B2g 782 [60,39]		
-	817	817	817	Non identifier			
-	820	820	820				
-	832	832	832				
-	842	842	841				
-	846	845	846				
-	853	850	850				
-	-	856	855				
-	876	874	874				
-	878	877	877				
-	-	880	881				
-	884	885	885				
-	-	895	894				
-	897	899	899				

5. Conclusion

L'analyse des spectres Ir de SnO₂ en couches minces montre que la substitution des Sb aux atomes Sn de SnO₂ en couches minces entraîne une extinction et l'apparition de modes de vibration IR dans la gamme de fréquence 400-4000 cm⁻¹ lorsqu'on augmente la concentration de Sb. Il en est de même de l'effet de Sb sur les modes de vibration Raman. Par ailleurs, l'observation des modes de vibration fondamentaux Raman dans les dépôts de SnO₂ dopé Sb montre qu'ils ont aussi une structure rutile.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons effectué une caractérisation optique Infrarouge et Raman d'échantillons SnO_2 dopé Sb en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique CVD.

On fait le test de la résistance à la corrosion des dépôts SnO_2 en comparant les bandes de fréquences réalisés à des intervalles de temps d'environ une année des spectres ATR et d'absorbance de SnO_2 non dopé. Nous avons constaté que les écarts entre celles-ci sont insignifiants.

On a examiné l'effet de l'augmentation de la concentration atomique de Sb dans la gamme 0.5 - 5% sur les spectres d'absorbance et Raman de SnO_2 non dopé en couches minces.

Identification des modes de vibration Infrarouge et Raman de nos échantillons par comparaison des bandes de fréquences à celles de SnO_2 monocristallin et en couches minces de la littérature. Les modes de vibration identifiés sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Nous avons identifié les modes de vibration Raman fondamentaux dans les échantillons dopés Sb. Ceci est une indication que la substitution des atomes Sb à Sn préserve la structure rutile de SnO_2 non dopé.

Cependant, on a observé d'autres effets de Sb tels que l'élargissement des bandes, la décomposition d'une bande en plusieurs bandes, l'extinction totale ou partielle de certaines bandes et l'apparition de bandes nouvelles. Cependant, ces effets ne peuvent être attribués à Sb seul mais également au déficit en oxygène présent dans nos échantillons ou induit par le dopant Sb. Ce qui nécessite des analyses plus approfondies pour déterminer le rôle exact de Sb, des sites d'oxygène vacants et de la morphologie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] Comini et al. 1869-1871 Appl. Phys. Lett. 81 (2002)
- [2] Min B-K, Choi S-D Sens. Actuat. B chem. 98 (2004) 239-246
- [3] Xavier Mathew .Journal of Applied Physics 100, (2006) 073907
- [4] S.Das,V.Jayaraman Progress in Mat. Science 66 (2014) 112–255
- [5] Y.M. Lu et al. Thin Solid Films (2015) TSF-34244
- [6] L.Z. Liu et al. Solid State Communications 151 (2011) 811–814
- [7] H. Sefardjella .Thèse de Doctorat, Université de Skikda (2015)
- [8] L.Z. Liua- X.L et al. Applied Surface Science 347 (2015) 265–268
- [9] J.Geurts et al. Thin Solid Films, 121 (1984) 217-225
- [10] la fiche ASTM : SnO₂-JCDs, Card no. 41-1445 (1989)
- [11] Baochang Cheng et al. Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 713– 717
- [12] M. Batzill et al.Europhys. Lett. 65 (2004) 61
- [13] Sushant Gupta et al. Das Materials Research Bulletin 48 (2013) 3315–3322
- [14] J P Chatelon,et al . Sci. Technol. 14(1999) 642–647
- [15] A. Gaddari, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, (2013)
- [16] H.Richter et al. Solid State Commun. 39 (1981) 625-629
- [17] A.Diéguez et al. J.Appl.Phys. vol.90, No.3 (2001) 1550
- [18] K.Bouachria, Mémoire de Master, Université Blida1 2015
- [19] P. S. Peercy et B. Morosin, Phys. Rev. B 7, 2779 (1973)
- [20] J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press (1965) Vol. 26, pp. 921-925.
- [21] H.T. Feng et al. Physica E 41 (2009) 1640–1644

- [22] Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 54155 (1990) 1173-1182
- [23] Parlinski K et Kawasoe. Eur .phys. J.B (2000) 13 679
- [24] Z.W. Chen et al. Progress in Materials Science 56 (2011) 901–1029
- [25] Sumaira Mehraj et al. Thin Solid Films 589 (2015) 57–65
- [26] .Goncharov et al. phys.Rev B 67 (2003) 174110
- [27] J.Geurts et al. thin solid films 121 (1984) 217-225
- [28] Ameer Azam et al. Journal of Alloys and Compounds 523 (2012) 83– 87
- [29] L.Sangaletti et al. Journal of the European Ceramic Society19 (1999) 2073-2077
- [30] Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 293– 298
- [31] L.P. Chikhale et al. Ceramics International40(2014)2179–2186
- [32] S.J. Gilliam et al. Spectrochim. Acta Part A60 (2004)425
- [33] K. Sceger. Semiconductor physic springer- verlag wien New York (1973)
- [34] T. S. Itoh et al. Sens. Actuators B 187 (2013) 135-141
- [35] A.Diequez et al. Journal of applied physics 90 (2001) 1550
- [36] S. Haireche, Thèse de Doctorat, Université de Blida (2013)
- [37] S. Laazeb, Mémoire de Master, Université Blida1 (2015)
- [38] Renaud Schleck Thèse de doctorat Univ. Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2010)
- [39] R. S. Katiyar et al .Journal of Physics C: Solid State Phys. volume 4 N°15 (1971)
- [40] S.N. Pusawale et al. Applied Surface Science 257 (2011) 9498– 9502
- [41] M. OCARA et C. J. SERNA. Spectrochimica Acur, Vol. 47A, No. 6, pp. X5-114. 1991
- [42] P.S. Patil et al. Ceramics International 29 (2003) 725–734
- [43] Randeep Lamba et al. Ceramics International41(2015)5429–5438
- [44] M. Ocafia, C.J. Serna et al. Solid States Ionics 63-65 (1993) 170-177
- [45] Antonio N et al. Molecular and Biomolecular Spectroscopy138 (2015) 763–773
- [46]A. Ayeshamarian et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118 (2014) 1135-1143
- [47] L.P. Chikhale et al. Ceramics International 40 (2014) 2179–2186
- [48] Aseel M et al. IJLEO 57585 (2016)

- [49] A.ayeshamarianet al. spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy 118(2014) 1135.
- [50] E.I.voit et al. Journal of Structural Chemistry. Vol. 50 N°1 (2009) 60-66
- [51] J.R.Ferraro, Low-frequency vibrations of Inorganic and coordination compounds, Plenum Press, New York (1971)
- [52] C.A.cody et al. Inorg. Chem, 18, No .6, 1572-1576(1979)
- [53] F. Hild et al. Energy Procedia 84 (2015) 141 – 148
- [54] B.S.Naidu et al. Chemical Physics 474 (2009) 180-184
- [55] Laser Material Processing for Solar Energy Devices II, edited by Edward W. Reutzel, Proc. of SPIE Vol. 8826, 88260I · © 2013 SPIE · CCC code: 0277-786X/13/\$18 · doi: 10.1117/12.2023635
- [56] A.M. El Sayed et al. Superlattices and Microstructures 95 (2016) 1e13
- [57] Y.M. Lu et al. Thin Solid Films 594 (2015) 270–276
- [58] K Parlinski and Kawasoe, Y 2000 Eur .phys.J.B 13 67
- [59] B. Thangaraju, thin solid films 402 (2002) 71-78
- [60] L. P. Chikhale et al. Mat. Sci. in Semiconductor Processing 27 (2014) 121-129