

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Djilali Bounaâma**

**Khemis Miliana**



**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département des Sciences de la Matière**

Mémoire Présenté Pour l'obtention de diplôme

**Master**

En

«*Physique Théorique* »

Thème

**Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces**

**SnO<sub>2</sub>**

Réalisé par :

- BEN MOUSSA RAHMANI Naima
- BELGACEM Samiya

Encadré par :

M<sup>elle</sup> H.OULDARAB

Année Universitaire 2016-2017



# Dédicace

*Avant tous, je remercie le bon dieu de m'avoir donné le courage et la volonte nécessaire pour atteindre mon objectif.*

*Je dédie spécialement ce modeste travail, aux êtres que me sont les plus chers au monde : chère ma mère et le père de la miséricorde de dieu, leurs soutient moral et leurs amour durant toute ma vie.*

*Mes chères frère et sœurs : Ratiba, Khawla, Oussama, Abdelkader et Yasser.*

*Mes chères oncles et tantes : Khalid, Mourad, Abdelkader, et Surtout Rachid, Djamal, Yahia, Bencharki, Amina, Hafida, Meriem, Halima, Nadjia, Fatiha, Siham.*

*A Mlle : Ouedd arab ; notre promoteur, qui nous a aidé et encouragé le long de notre formation.*

*A toute la famille : Ben moussa rahmani, Ahmed rahmani.*

*A mon binôme; Belgacem Samiya.*

*A tous les enseignants; Mr. Ouerdane, Mr. Elbaa, Mr. Boukabcha, Mr. Diaf, Mr. Sadouki, Mr. Foka, Mr. Bitame, Mr. Douici, Mme. Zaoui , Mme. Kouider Akil, Mlle. Rouadia ...*

*A mes amis : Ghania, Saliha, Hizzai, Sakina, Nabila, Karima, Fatima, Souhila Soraya, Yessemmina, Warda, ...*

*A tout les étudiants de la 2ème année **Mester** PHYSIQUE THÉORIQUE*

*2016-2017*

*A toute personne que j'aime et qui m'aime.*

*Ben moussa rahmani Naïma.*



# Dédicace

*Avant tous, je remercie le bon dieu de m'avoir donné le courage et la volonte nécessaire pour atteindre mon objectif.*

*Je dédie spécialement ce modeste travail, aux êtres que me sont les plus chers au monde : chère ma mère et le père de la miséricorde de dieu, leurs soutient moral et leurs amour durant toute ma vie.*

*Mes chères frère et sœurs : Nahla, Fahima, Abobaker, Habibe, Abdelkader et Surtout La Petite Fleur Kawla et Hafsa.*

*Mes chères tantes : Aicha, Halima.*

*A Mlle : Oueldarab; notre promoteur, qui nous a aidé et encouragé le long de notre formation.*

*A toute la famille : Belgacem.*

*A mon binôme; Ben moussa rahmani Naima.*

*A tous les enseignants; Mr. Ouerdane, Mr. Elbaa, Mr. Boukabcha, Mr. Diaf, Mr. Sadouki, Mr. Foka, Mr. Bitame, Mr. Douici, Mme. Zaoui, Mme. Kouider Akil, Mlle. Rouadia...*

*A mes amis : Yassemina, Hassina, Fatima, Souhila, Sakina, Nabila, Soraya, Sara, warda ...*

*A tout les étudiants de la 2ème année **Mester** PHYSIQUE THÉORIQUE*

*2016-2017*

*A toute personne que j'aime et qui m'aime.*

*Belgacem Samiya.*



# Remerciement

*Louange à Allah le puissant, prière et salut sur le prophète Mohamed  
que le salut sur lui.*

*Je remercie dieu le tout poussant à l'effort qui ma donnée je viens de  
tous mes remerciement à toute la famille pédagogique en science et  
technique surtout à la chambre de physique théorique à leur tête*

*Mlle. Oued arab, Mme. Kouider Akil, Mme. Zaoui, et Mr. Diaf, et  
Mr. Boukabcha et, Mr. Sadouki, Mr. Elbaa, Mlle Redaouia, et tous  
les profs de cette année.*

*Comme je remercie toute la classe de 2<sup>eme</sup> Année Mester Physique  
théorique de cette année 2017.*

*Merci à tous ceux qui nous ont apporté une aide d'une façon ou  
autre par un simple conseil, un mot d'encouragement ou pour toute  
forme de contribution.*

## Résumé

Dans ce travail, on a étudiées les propriétés vibrationnelles par spectroscopie FTIR et Raman des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées par la technique CVD à pression atmosphérique sur des substrats en verre. On a aussi effectué une étude structurale par diffraction des rayons X vue l'importance de la structure et la symétrie du réseau dans la détermination des propriétés vibrationnelle. Cette dernière a montrée la formation du SnO<sub>2</sub> poly cristallin avec une orientation préférentielle selon le plan (110). Pour passer à l'étude vibrationnelle on a commencé par le dénombrement des modes de vibration de la structure cristalline de SnO<sub>2</sub> théoriquement par la méthode du groupe facteur. Dans une deuxième partie on a donné les résultats expérimentaux effectués par les spectroscopies IR et Raman ont confirmé la formation de SnO<sub>2</sub> avec les modes caractéristique des liaisons Sn-O et Sn-O-Sn.

**Mots clés :** SnO<sub>2</sub>: L'oxyde d'étain, Couche minces, mode de vibration, Raman, Infrarouge (FTIR).

## Abstract

In this work, we have studied the vibration properties by FTIR spectroscopy Raman and thin films of SnO<sub>2</sub> prepared by the Chemical Vapor Deposition (CVD) technique at atmospheric pressure on glass substrates. It was also perform a study of structural properties by X-ray diffraction in view of the importance of the structure and the symmetry of the network in the determination of the vibration properties. This last has shown the formation of the polycrystalline SnO<sub>2</sub> with a preferential orientation according to the plan (110). To move to the study of vibration there has to begin by the enumeration of the vibration modes of the crystal structure of SnO<sub>2</sub> theoretically by the group factor method. The a second part was to give the experimental results carried out by Infrared and Raman spectroscopy who have confirmed the training of SnO<sub>2</sub> with the characteristic modes of connections Sn-O and Sn-O-Sn.

**Key word :** SnO<sub>2</sub>: The oxide of d'étain, Thin layers, mode of vibration, Raman, The infrared.

## التلخيص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الاهتزازية بواسطة Spectroscopie FTIR و Raman للطبقات الرقيقة من ثنائي اكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> المحضرة بتقنية CVD في الضغط الجوي العادي على حامل من الزجاج. كما تم اجراء دراسة البنية البلورية عن طريق انعراج الاشعة السينية نظرا لأهمية البنية وتناظر الشبكة في تحديد الخواص الاهتزازية وقد اثبت هذا التحليل تشكل ثنائي اكسيد القصدير المتعدد التبلور مع اتجاه النمو (110). ولدراسة الاهتزازات لشبكة ثنائي اكسيد القصدير بدأنا بتعداد انماط الاهتزاز للبنية البلورية نظريا باستعمال طريقة مجموعة العوامل. وفي الجزء الثاني اعطينا النتائج التجريبية المحصل عليها عن طريق FTIR و Raman والتي اثبتت تشكل ثنائي اكسيد القصدير مع وجود انماط الاهتزاز الخاصة بالروابط Sn-O و Sn-O-Sn.

**كلمات مفتاحية :** ثنائي اكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) , الطبقات الرقيقة , انماط الاهتزاز , رمان , الاشعة تحت الحمراء.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1 Etat de l'art de SnO<sub>2</sub></b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Propriétés de l'oxyde d'étain . . . . .	5
1.2.1 Structure cristalline . . . . .	5
1.2.2 Propriétés morphologiques . . . . .	6
1.2.3 Propriétés optiques . . . . .	8
1.2.4 Propriétés électriques . . . . .	9
1.2.5 Propriétés vibrationnelles Infrarouge . . . . .	10
1.3 Les techniques de préparation du SnO <sub>2</sub> en couches minces . . . . .	11
1.3.1 La technique de dépôt CVD . . . . .	12
1.4 La croissance cristalline par la technique CVD et étapes qui interviennent lors de la croissance . . . . .	13
1.5 Dispositif expérimental . . . . .	14
1.6 Domaine d'application des couches minces de SnO <sub>2</sub> . . . . .	14
1.6.1 Les détecteurs à gaz . . . . .	14
1.6.2 Les cellules photovoltaïques . . . . .	15
1.6.3 Electrodes transparentes . . . . .	16
1.6.4 Piles au lithium . . . . .	16
<b>2 Théorie de vibration et techniques de caractérisation</b>	<b>17</b>
2.1 Introduction . . . . .	17
2.2 Modes de vibration d'un réseau cristallin . . . . .	17
2.2.1 Chaîne linéaire infinie diatomique 1D . . . . .	18
2.2.2 Cas du cristal réel . . . . .	20

2.3	Dénombrement des modes de vibration par la méthode du groupe facteur . . .	23
2.4	Techniques de caractérisation . . . . .	24
2.4.1	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	24
2.4.2	La spectroscopie IR . . . . .	27
2.4.3	La Spectroscopie Raman . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>34</b>
3.1	Introduction . . . . .	34
3.2	Conditions de dépôt de couches minces de SnO <sub>2</sub> . . . . .	34
3.3	Résultats de l'analyse par Diffraction des Rayons X . . . . .	35
3.4	Résultats de caractérisation vibrationnelle . . . . .	37
3.4.1	Application de la méthode du groupe facteur au cas de SnO <sub>2</sub> . . . . .	37
3.4.2	Notation des représentations irréductibles dans la table . . . . .	39
3.5	Caractérisation spectroscopique infrarouge . . . . .	40
3.5.1	Modes actifs en infrarouge . . . . .	40
3.6	Caractérisation spectroscopique Raman . . . . .	43

# Introduction

Au cours des dernières décennies, les questions énergétiques et les problèmes liés à la pollution atmosphérique sont au cœur des préoccupations politiques, économiques et environnementales dans le monde.

Le développement de ces axes de recherches s'explique par l'étude intensive des propriétés des matériaux aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue application.

Les oxydes conducteurs et transparents (TCO) est une classe de matériaux de la famille des oxydes de métaux qui combine haute conductivité électrique avec transparence optique. La grande variété des propriétés électroniques et chimiques de leurs surfaces les rend très attractif pour la recherche fondamentale et les applications technologiques. Ces matériaux couvrent une large gamme de propriétés électriques, allant des isolants à large bande jusqu'aux métaux et supraconducteurs.

Le dioxyde d'étain appartient à cette classe de matériaux une conductivité électrique élevée avec une transparence optique et constitue donc un élément important pour les applications optoélectroniques. Outre le domaine de détecteurs à Gaz polluant et nocifs, Il joue un rôle clef dans les différents aspects de l'optoélectronique, la catalyse hétérogène et la conversion photovoltaïque. Il est obtenu en couches minces ou nanostructures par des techniques de croissance cristalline simples. Dans notre travail on a étudié les propriétés vibrationnelles des couches minces de  $\text{SnO}_2$  qui ont été préparé dans le cadre d'un autre travail de master les échantillons ont été préparées par la technique de dépôt Chimique à Phase Vapeur (CVD).

Les méthodes de caractérisations optiques Infrarouge et Raman sont souvent utilisée pour mettre en évidence la formation des liaisons Sn-O, O-Sn-O et définir leurs modes de vibration dans le dioxyde d'étain en couches minces.

La spectroscopie infrarouge (*IR*) appliquée à ces couches minces permet l'étude de l'interaction du rayonnement du spectre IR avec les vibrations de la base cristalline. Ainsi, grâce au spectre de transmittance ou de la réflectance en fonction de la fréquence excitatrice

IR, on peut visualiser les différents modes de vibrations au sein de la matière. Les techniques d'IR peuvent révéler aussi des informations structurales locales telles que le degré de cristallinité des matériaux amorphes, poly cristallins et des nano cristallites. Habituellement, le désordre induit des changements spectraux qui sont décrits en référence aux spectres des monocristaux et de leur vibration.

La spectroscopie Raman permet l'étude des propriétés vibrationnelles et la détermination des modes de vibration inactifs en Infrarouge ainsi que de révéler la composition de phases des couches minces comme elle est capable de fournir des informations structurales sur les échantillons amorphes et faiblement cristallines.

Notre manuscrit se compose d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

*Le premier chapitre* porte sur l'état de l'art de SnO<sub>2</sub> ou on a présenté les différentes propriétés de ce matériau, les techniques de préparation utilisées pour la préparation de ce matériau en couches minces on se focallisant sur la technique CVD et à la fin on a cité les différents domaines d'applications. *Le deuxième chapitre*, comprend deux grandes partie dont la première a été consacré à l'étude de l'aspect théorique des vibrations dans le réseau cristallin en général et la deuxième sur la croissance cristalline et les techniques de caractérisation utilisées

*Le troisième chapitre*, est destiné au résultat trouvé et leurs discussions et à la fin en termine par conclusion générale dans laquelle on a résumé l'essentiel des résultats trouvés.

# 1

## Etat de l'art de SnO<sub>2</sub>

### 1.1 Introduction

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, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassite ros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Bedant en 1832. Il est un matériau chimiquement inerte et dure mécaniquement; il résiste aux hautes températures, stable vis à vis de l'atmosphère et présente des propriétés importantes, tant au niveau structural que électriques et optiques c'est la raison pour laquelle il a été largement étudié [1].

Dans ce *premier chapitre*, nous présentons les propriétés structurales, électriques et optiques de SnO<sub>2</sub>, les techniques de préparation plus précisément la technique CVD et les domaines d'application trouvées dans la littérature.

### 1.2 Propriétés de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> en couches minces est l'un des TCO les plus utilisés dans plusieurs domaines vus les différentes propriétés qu'il présente, du point de vue structural, morphologique, optique, électrique et vibrationnel. C'est un matériau semi-conducteur de type n relativement facile à déposer par plusieurs méthodes.

#### 1.2.1 Structure cristalline

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et se cristallise dans le système tétragonal type rutile, son groupe d'espace est  $D_{4h}^{14}$  (P4<sub>2</sub>/mmm).

La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 4.737\text{\AA}$  et  $c = 3.186\text{\AA}$  [2, 3] et contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène. Figure (1.1).

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm. Les positions des ions d'oxygène sont données par  $(1 - u; 1 - u; 0)$ ,  $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$  et  $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$  avec  $u = 0.31$ . L'étain occupe les positions  $(0; 0; 0)$  et  $(1/2; 1/2; 1/2)$ .

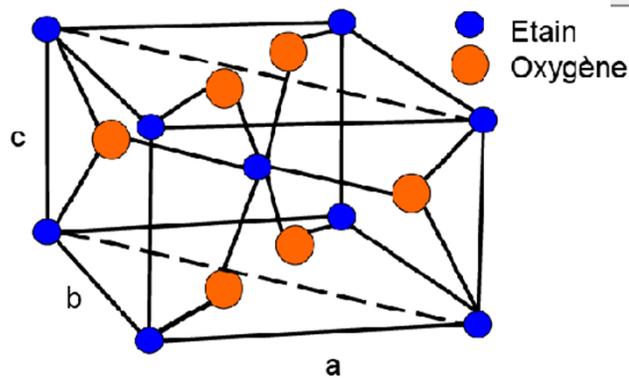


Figure 1.1 : Maille élémentaire du  $\text{SnO}_2$   
(structure type rutile).

### 1.2.2 Propriétés morphologiques

Les résultats expérimentaux de la littérature montrent que l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  en couches minces est polycristallin formé de grains orientés dans différentes directions ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques (calcul ab initio) disponibles ont montré que la surface (110) de l'oxyde d'étain est la plus stable sur le plan énergétique et thermodynamique et que les propriétés physiques sont affectées par la structure cristalline de la surface [4].

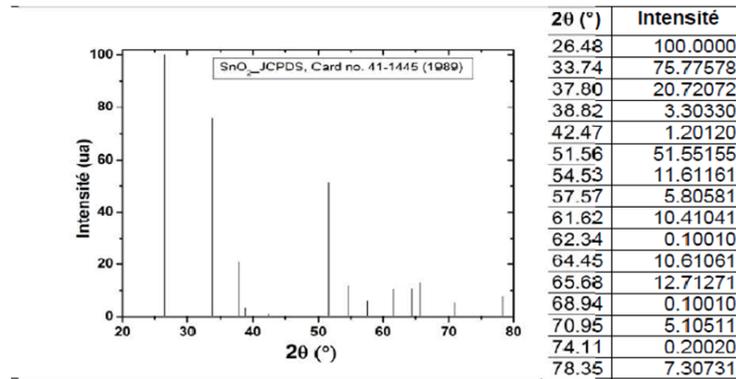


Figure 1.2 : Spectre DRX de SnO<sub>2</sub> (JCPDS, Card n° .41-1445.1989) [4].

Grace à la réduction de sa dimensions à une taille nanométrique et au contrôle de sa morphologie, SnO<sub>2</sub> nanostructures offrent des nouvelles et remarquables propriétés fonctionnelles (chimiques, optiques, électronique . . .). Parmi elles, SnO<sub>2</sub> nano fils et nanoparticules sont particulièrement intéressent.ces différentes nanostructures sont représentées dans La figure 1.3 qui illustre des exemples de morphologie de SnO<sub>2</sub> en couches minces synthétisé par CVD (a) et nanostructures synthétisées par des techniques chimiques. Généralement, ces nanostructures ont typiquement un diamètre de 10 à 100 *nm* avec une longueur de un à quelques *μm*.

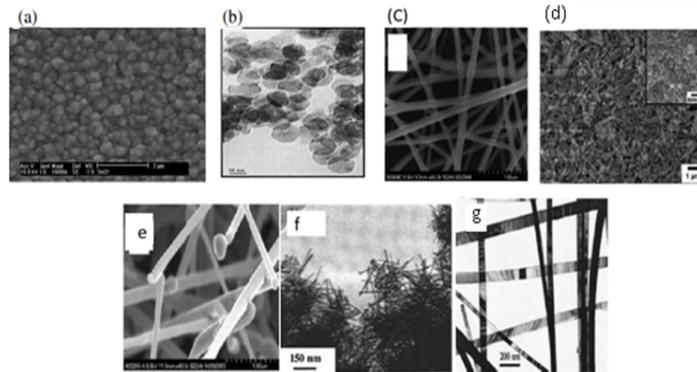


Figure 1.3 :  $\text{SnO}_2$  : (a) Couches minces [4],(b) nanoparticules sphériques [5, 6]. (c)nano fibres [7],(d) nano tube [8] (e) nano fils [7] (f) nano tiges [9] (g) nano rubans [10].

### 1.2.3 Propriétés optiques

Le  $\text{SnO}_2$  présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible. Il devient opaque au-delà de 1200  $nm$ . Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [11]. La figure (1.4) présente la transmission d'un film de  $\text{SnO}_2$  non dopé.

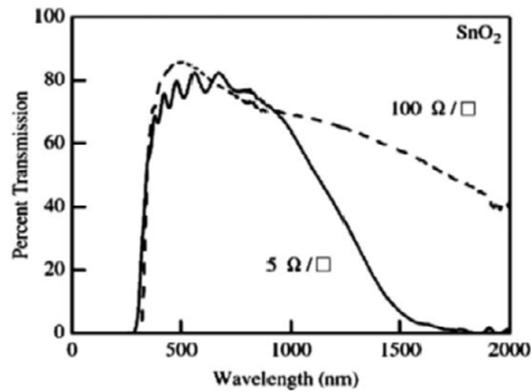


Figure 1.4 : La transmission optique de SnO<sub>2</sub> [12].

#### 1.2.4 Propriétés électriques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de  $E_g = [3,6 - 4,2 \text{ eV}]$  [11]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO<sub>2</sub> est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques.

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques d'élaboration. Il est de type direct, où les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $\vec{k}$  (Figure 1.5(a)) ( $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans la 1ère zone de Brillouin représentée par la Figure 1.5(b)) et les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

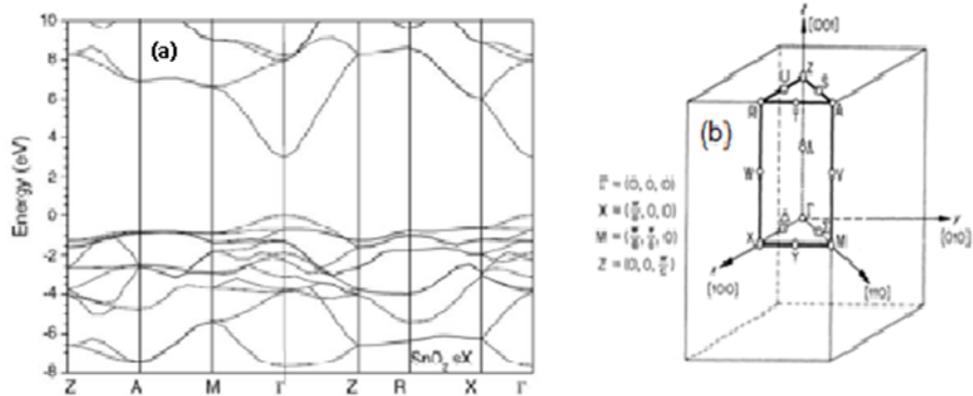


Figure 1.5: La structure de bandes électroniques du SnO<sub>2</sub> dans la 1<sup>ère</sup> ZB  
 (a) [13] Représentation de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin de SnO<sub>2</sub> avec les points spéciaux et directions de haute symétrie(b) [14].

### 1.2.5 Propriétés vibrationnelles Infrarouge

Le SnO<sub>2</sub> donne lieu à des spectres infrarouges bien définis. de même la dynamique de SnO<sub>2</sub> rutile comme composés a été largement étudié. Ce matériau a une structure cristalline tétragonale de type rutile de groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$ . Les 6 atomes de la cellule élémentaire primitive donnent un total de 18 branches dans la première zone de Brillouin figure (3.2). Les modes de vibration au centre de la première zone de Brillouin correspondant aux 18 branches sont déterminés par la théorie des groupes (*chapitre 3*) :

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

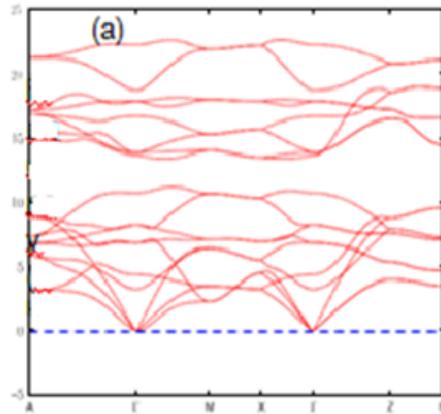


Figure 1.6 : (a) Courbe de dispersion des phonons de  $\text{SnO}_2$  rutile dans la 1ère ZB [Matériel Science of tin oxide] [15]

Dans les oxydes métalliques, en revanche, il y a une forte réflectivité à toutes les fréquences inférieures à la fréquence de plasma. Les porteurs de charges dans les matériaux métalliques forme un écran qui affecte le couplage entre les vibrations du réseau et les champs externes, ainsi que les interactions de Coulomb à longue portée à l'origine de la décomposition des modes LO et TO. Ainsi, en première approximation, le spectre de réflectance d'un oxyde métallique contiendra que de faibles caractéristiques à des fréquences de phonons.

### 1.3 Les techniques de préparation du $\text{SnO}_2$ en couches minces

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces d'oxyde d'étain. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles : les méthodes chimiques et physiques [16]. Les méthodes physiques incluent le dépôt physique à phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique

(Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [17].

Nos échantillons ont été préparés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) déposés sur des substrats en verre de pyrex. Dans cette partie nous allons détailler le principe général de cette technique.

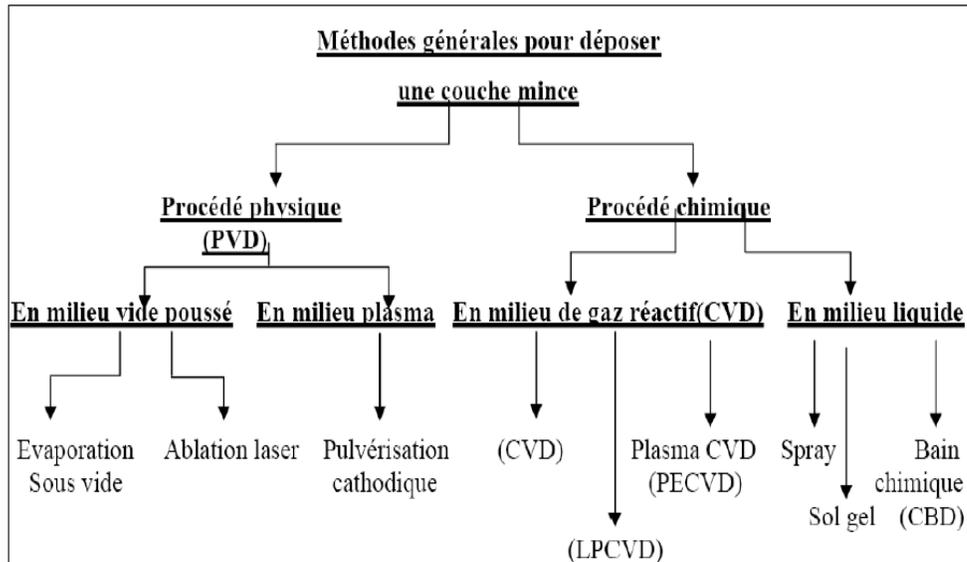


Figure 1.7 : Méthodes générales de préparation des couches minces.

### 1.3.1 La technique de dépôt CVD

La technique CVD (Chemical Vapour Deposition) est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre [18]. Elle permet les dépôts de tous les types de matériaux, sous forme poly cristalline ou monocristalline (croissance épitaxiale). Ces familles de matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés aux nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

## 1.4 La croissance cristalline par la technique CVD et étapes qui interviennent lors de la croissance

Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable.

Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

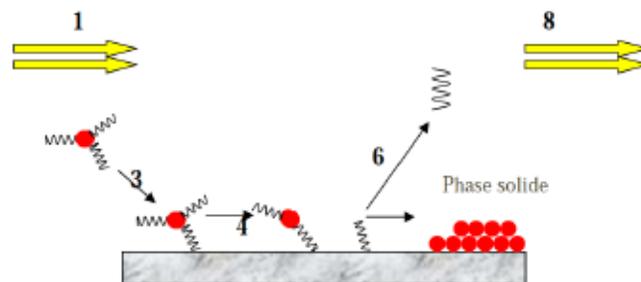


Figure 1.8 : Principales étapes du dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1. transport des réactifs à proximité du substrat ;
2. diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
3. adsorption des réactifs vers la surface ;
4. réaction chimique sur la surface ;
5. migration sur la surface pour former des germes stables ;
6. désorption des produits de réaction ;
7. diffusion des produits volatils hors de la zone de dépôt.

Chacune des étapes apprît consécutivement. La plus lente sera l'étape limitant du mécanisme de dépôt [3].

## 1.5 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la technique CVD qui a été utilisé pour la préparation des couches minces étudiées est composé d'un four tubulaire qui est constitué de trois zones de dépôt. Il contient des résistances en graphite qui permettent d'atteindre des températures qui peuvent aller jusqu'à  $1300^{\circ}\text{C}$  et qui est commandé par un régulateur de température équipé d'un programme qui permet de définir la rampe de la température.

Ce four assure la réaction de dé des couches minces de  $\text{SnO}_2$  sur les substrats en verre.

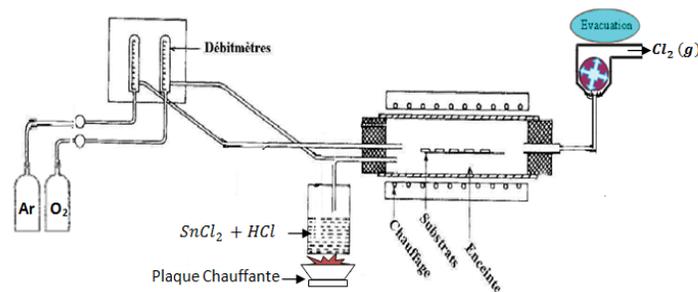


Figure 1.9 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD.

## 1.6 Domaine d'application des couches minces de $\text{SnO}_2$

Le caractère semi conducteur des couche mince de dioxyde d'étain est de type  $n$ , leur transparence optique élevée dans le domaine du visible (90%), leur propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur dans le vitrage à isolation thermique. Leurs excellentes stabilités chimiques et thermodynamique. Leur confère un large domaine d'application [19].

### 1.6.1 Les détecteurs à gaz

Le dioxyde d'étain est utilisé dans le domaine de contrôle de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente, en effet, des variations tout à fait remarquables de sa conductivité électronique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées

à sa surface. Pour avoir de bonnes propriétés, une détection efficace et sélective de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène pouvant s'ioniser et produire des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrique en oxygène (SnO<sub>2-x</sub>), ses propriétés de conduction provenant de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs de charge (lacunes d'oxygène, impuretés, ...) donc les couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'adsorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

### 1.6.2 Les cellules photovoltaïques

La démarche adoptée a été le remplacement du dioxyde de titane, qui est utilisé comme semi-conducteur nanostructure dans les cellules solaires à colorant, par de l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier possède une structure de bandes semblable à celle du dioxyde de titane, mais présente également l'avantage de croître aisément sous forme de nano îlot. Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur a permis la synthèse de nano îlot d'oxyde de zinc et le contrôle de leur morphologie. L'élaboration est réalisée par une approche auto induite, c'est-à-dire que la nucléation des nano îlot s'effectue d'elle-même, sans avoir recours à un catalyseur ou à un germe préexistant. Cette technique de croissance nécessite un contrôle de la morphologie et de la chimie de surface du substrat. C'est pourquoi une partie préliminaire de ce travail est consacré au substrat lui-même, à travers l'élaboration et l'étude du dioxyde d'étain dopé au fluor (SnO<sub>2</sub> F), qui a été utilisée comme matériau transparent et conducteur électrique. En outre, les différentes nanostructures de ZnO ont été intégrées.

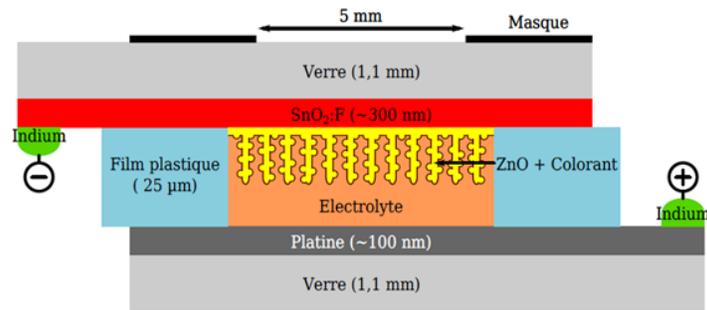


Figure 1.10 : Vue schématique en coupe de la structure d'une cellule solaire.

### 1.6.3 Electrodes transparentes

Les TCO de type n parmi eux le  $\text{SnO}_2$  en couches minces est largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques.

### 1.6.4 Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydes dont l'oxyde d'étain.

## 2

# Théorie de vibration et techniques de caractérisation

## 2.1 Introduction

Deux grandes parties font l'objet de ce chapitre la première est dédiée a l'aspect théorique de la vibration dans le réseau cristallin en général et aux différentes équations qui régit ces phénomènes de vibration et aux méthodes de dénombrement des modes de vibration de  $\text{SnO}_2$ . Tandis que la deuxième partie fait appel aux méthodes d'analyse et de caractérisation utilisé dans ce travail et qui est considérée comme une étape indispensable pour accéder aux grandeurs et propriétés physiques de nos échantillons, en détaillons le principe de chaque méthode Les principales techniques de caractérisations utilisées dans ce travail sont la diffraction des  $RX$ , l'Infrarouge à Transformée de Fourier et la spectroscopie Raman.

## 2.2 Modes de vibration d'un réseau cristallin

Dans cette partie, nous allons étudier les modes de vibration d'un réseau d'atomes en interaction. Nous montrerons comment cette technique nous permet de sonder la dynamique des atomes des cristaux à travers l'interaction entre la lumière et les ions du cristal. ensuite nous allons présentés des résultats de théorie des groupes qui permettent de connaître le nombre de phonons à partir de considérations de symétrie.

Nous supposerons que les atomes n'interagissent qu'avec leurs premiers voisins et que les interactions entre atomes sont harmoniques. On pourra donc assimiler un cristal à un ensemble d'atomes reliés entre eux par des ressorts (phonon). Nous commencerons par

traiter le cas unidimensionnel qui bien que mathématiquement plus simples à traiter reste très proche du cas 3D. Cet exemple nous permettra d'introduire des notions importantes dans le traitement du cristal 3D.

### 2.2.1 Chaîne linéaire infinie diatomique 1D

Le système minimal qui peut posséder un moment dipolaire électrique " et donc une réponse infrarouge " doit posséder des charges positives et négatives. Nous allons donc commencer par une chaîne linéaire diatomique dont les deux types d'atomes possèdent des charges opposées.

Considérons une chaîne linéaire infinie contenant deux atomes différents par maille élémentaire figure (2.1). Elle est composée d'une alternance d'atomes de type A ( $m_A$ ) et d'atomes de type B ( $m_B$ ) reliés entre eux par des ressorts de raideur  $k$  qui traduisent les interactions harmoniques entre premiers voisins. On note  $x_n^A$  l'écart à la position d'équilibre du nième atome de type A ( $x_n^B$  pour les atomes B). Dans ces conditions, l'énergie potentielle du système s'écrit comme la somme des énergies potentielles de chaque ressort.

$$E_p = \frac{1}{2}k \sum_n \left[ (x_n^A - x_n^B)^2 + (x_n^B - x_{n-1}^A)^2 \right] \quad (2.1)$$

Et l'énergie cinétique  $E_c$  de la chaîne est la somme des énergies cinétiques de chaque atome :

$$E_c = \sum_n \frac{1}{2}m_A (\dot{x}_n^A)^2 + \frac{1}{2}m_B (\dot{x}_n^B)^2 \quad (2.2)$$

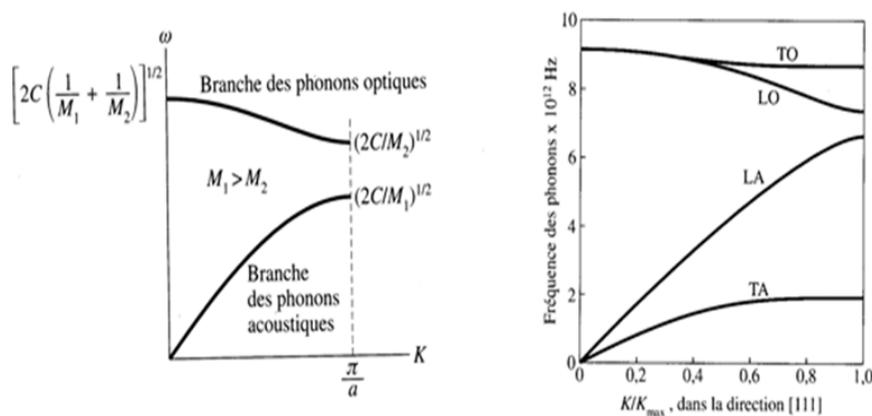


Figure 2.1 : Chaîne linéaire diatomique

On peut alors écrire le Lagrangien du système  $L = E_p - E_c$  et on obtient les équations du mouvement pour chaque déplacement atomique  $x_n^{A,B}$  :

$$\forall_i, \frac{\partial L}{\partial x_i^{A,B}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i^{A,B}} \quad (2.3)$$

On arrive aux équations du mouvement pour chaque type d'atome :

$$\forall_n, \begin{cases} m_A \ddot{x}_n^A = K (x_n^B + x_{n-1}^B - 2x_n^A) \\ m_A \ddot{x}_n^B = K (x_{n+1}^A + x_n^A - 2x_n^B) \end{cases} \quad (2.4)$$

On cherche les solutions de ces équations sous la forme d'onde harmoniques :

$$x_n^{A,B}(t) = x_{A,B} \exp^{i(nka - \omega t)} \quad (2.5)$$

Et on obtient :

$$m_A \omega^2 x_A + k \left[ x_B \exp^{-\frac{ika}{2}} \left( \exp^{\frac{ika}{2}} + \exp^{-\frac{ika}{2}} \right) - 2x_A \right] = 0 \quad (2.6)$$

$$m_B \omega^2 x_B + k \left[ x_A \exp^{\frac{ika}{2}} \left( \exp^{\frac{ika}{2}} + \exp^{-\frac{ika}{2}} \right) - 2x_B \right] = 0 \quad (2.7)$$

Effectuons le changement de variable  $q_A = \sqrt{m_A} x_A$  et  $q_B = \sqrt{m_B} x_B$ . Les équations (2.6), (2.7) peuvent alors s'écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \frac{2k}{m_A} & -\frac{2k}{\sqrt{m_A m_B}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \exp\left(-\frac{ika}{2}\right) \\ -\frac{2k}{\sqrt{m_A m_B}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \exp\left(\frac{ika}{2}\right) & \frac{2k}{m_B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_A \\ q_B \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} q_A \\ q_B \end{pmatrix}$$

Si on exclut la solution triviale  $q_A = q_B = 0$  correspondant à un cristal immobile, le problème revient à chercher les valeurs propres  $\omega^2(k)$  de la matrice  $D$  appelée matrice dynamique du système. Les vecteurs propres associés sont les modes normaux de vibration de la chaîne. On obtient la relation de dispersion  $\omega^2(k)$  en résolvant l'équation  $\det(D - \omega^2 I) = 0$  qui donne les deux valeurs propres suivantes :

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{k}{\mu} \pm k \sqrt{\frac{1}{\mu} - \frac{4}{m_A m_B} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (2.8)$$

Où  $\mu = (m_A m_B) / (m_A + m_B)$  est la masse réduite du système. On remarque que  $\omega^k$  est périodique, de  $2\pi/a$ , donc elle est entièrement déterminée dans l'intervalle  $[-\pi/a, \pi/a]$  ( la première zone de Brillouin).

La périodicité de la relation (2.8) reflète le fait que si on substitue  $k$  par  $k + 2/a$  dans (2.5), les déplacements atomiques restent inchangés. Cela signifie que deux vecteurs d'onde différents d'un nombre entier de fois  $2\pi/a$  représentent exactement le même état de vibration de la chaîne. D'une manière générale, la période de  $\omega(k)$  dans l'espace réciproque est égale à  $2\pi$  divisé par la période de la chaîne dans l'espace réel, quelque soit le modèle utilisé pour décrire les interactions entre atomes.

On remarque également que pour une valeur de  $k$ , on a deux valeurs de  $\omega_{\pm}(k)$  possibles, on dit que la relation de dispersion possède deux branches. De manière générale, le nombre de branches de la relation de dispersion est donné par le nombre d'atomes par maille élémentaire. La solution  $\omega_{-}(k)$  qui a la propriété que  $\omega_{-}(0) = 0$  est appelée branche acoustique et la solution  $\omega_{+}(k)$  pour laquelle  $\omega_{+}(0) \neq 0$  est la branche optique.

La relation de dispersion (2.8) ainsi que la première zone de Brillouin de la chaîne linéaire diatomique sont repérés sur la figure (2.2).

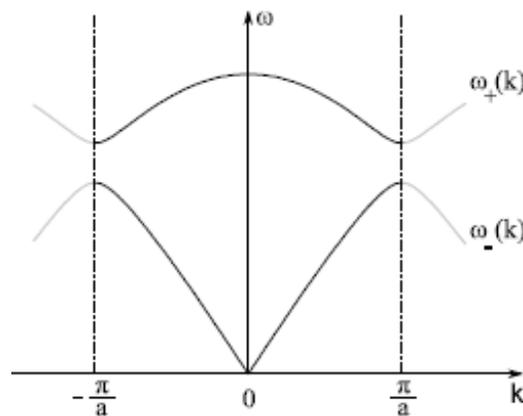


Figure 2.2 : Relation de dispersion pour une chaîne diatomique

### 2.2.2 Cas du cristal réel

Considérons maintenant le cas d'un cristal réel, c'est à dire un cristal à 3D comportant  $n$  atomes par maille élémentaire. on se limitera à  $k = 0$ , comme ce sont les seuls modes de vibration actifs en infrarouge. comme on peut munir chaque atome d'un repère orthonormé local  $(i_{\alpha}, j_{\alpha}, k_{\alpha})$ .

Notons  $u_\alpha$  avec  $\alpha \in [1\dots n]$  le déplacement de l'atome numéro  $\alpha$  par rapport à sa position d'équilibre.  $u_\alpha$  se décompose dans la base locale de l'atome  $\alpha$  comme :

$$u_\alpha = x_\alpha i_\alpha + y_\alpha j_\alpha + z_\alpha k_\alpha \quad (2.9)$$

Si  $m_\alpha$  est la masse de l'atome  $\alpha$ , on définit les  $3n$  coordonnées normalisées  $q_{\alpha x} = \sqrt{m_\alpha x_\alpha}$ ,  $q_{\alpha y} = \sqrt{m_\alpha y_\alpha}$  et  $q_{\alpha z} = \sqrt{m_\alpha z_\alpha}$ . On peut alors réindexer l'ensemble des coordonnées  $\{q_{\alpha l}\} \in [1\dots n]$ ,  $l \in [x, y, z]$  en un ensemble  $\{q_i\}$ ,  $i \in [1\dots N = 3n]$ . On construit ensuite un vecteur  $q = (q_1, \dots, q_N)$  appartenant à l'espace vectoriel de dimension  $N = 3n$  engendré par  $i_1, j_1, k_1, \dots, i_n, j_n, k_n$  qui représente le déplacement de tous les atomes de la maille élémentaire par rapport à leur position d'équilibre.

On peut exprimer l'énergie cinétique  $E_c$  du système en fonction des  $\{q_i\}$  :

$$2E_c(q) = \sum_i \dot{q}_i^2 = \dot{q}^t \dot{q} \quad (2.10)$$

Et pour des petits déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre, on peut développer l'énergie potentielle à l'ordre 2 par rapport aux  $\{q_i\}$  :

$$2E_p(q) = \underbrace{2E_p(0)}_0 + 2 \sum_i \underbrace{\frac{\partial E_p}{\partial q_i} \Big|_{q=0}}_0 q_i + \sum_{i,j} \underbrace{\frac{\partial^2 E_p}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{q=0}}_{D_{ij}} q_i q_j \quad (2.11)$$

Le premier terme de (2.11) peut être pris égal à zéro en redéfinissant l'origine de l'énergie potentielle du système, le second terme de cette équation est également nul et traduit la condition d'équilibre du système en  $q = 0$  et donc l'énergie potentielle du système devient :

$$2E_p(q) = \sum_{i,j} D_{ij} q_i q_j = q^t D q \quad (2.12)$$

$D$  est la matrice dynamique du système. Finalement on peut écrire l'énergie totale  $E$  du système sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} (\dot{q}^t \dot{q} + q^t D q) \quad (2.13)$$

$D$  est une matrice symétrique réelle et par conséquent diagonalisable dans une base  $\{e_1, \dots, e_N\}$  de vecteurs propres dont les valeurs propres associées  $\{\omega_1^2, \dots, \omega_N^2\}$ . Les composantes  $\{Q_i\}_{i=1\dots N}$  de  $q$  dans la base de vecteurs propres  $\{e_i\}$  sont appelées coordonnées normales. On peut alors écrire l'énergie cinétique et potentielle du système en fonction des coordonnées normales.

$$E_C(q) = \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad (2.14)$$

$$E_p(q) = \sum_i \omega_i^2 \dot{Q}_i^2 \quad (2.15)$$

$$L = E_C - E_p = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 \dot{Q}_i^2 \quad (2.16)$$

Et les équations (2.3) donnent les équations du mouvement.

$$\ddot{Q} + \omega_i^2 \dot{Q}_i^2 = 0 \quad (2.17)$$

Considérons un cristal dont l'énergie potentielle est donnée comme au (2.12) par la matrice dynamique  $D$ . On peut montrer que si  $R$  est une opération de symétrie pour le cristal, alors  $R$  commute avec  $D$  et  $RD = DR$ . En effet, si  $q$  est un vecteur définissant les coordonnées des déplacements atomiques, on note  $\tilde{q} = Rq$  les déplacements transformés par  $R$ . On a donc également  $q = R^{-1}\tilde{q} = R^t\tilde{q}$  car  $R$  est unitaire. Et dans ces conditions,

$$E_P = q^t D q = (R^{-1}\tilde{q})^t D (R^{-1}\tilde{q}) = \tilde{q} \underbrace{(R^{-1})^t D R^{-1}}_{\tilde{D}} \tilde{q} \quad (2.18)$$

Comme  $R$  est une opération de symétrie du cristal,  $E_p$  doit être invariante par  $R$  et donc on doit avoir  $\tilde{D} = D = RDR^{-1}$  d'où  $DR = RD$ .

Si  $\Psi$  est un mode propre de vibration du cristal à la fréquence  $\omega$  alors c'est un vecteur propre de la matrice dynamique, de valeur propre  $\omega^2$ . Et pour tout élément  $g$  du groupe de symétries  $G$  du cristal, on a :

$$gD\Psi = g(\omega^2\Psi) = \omega^2(g\Psi) = D(g\Psi) \quad (2.19)$$

Chaque représentation irréductible correspond donc à une fréquence d'un mode de vibration du cristal, et elle détermine comment le mode de vibration se transforme sous l'action des opérations de symétrie du cristal.

On peut donc nommer chaque mode de vibration par le nom de la représentation irréductible correspondante. Ce qui nous amène à définir un mode de vibration non pas par ses déplacements atomiques, mais par leur transformation sous les opérations de symétrie du cristal. Ces propriétés de transformations sont même suffisantes pour déterminer les règles

de sélection relatives à chaque mode de vibration. Dans la pratique, il existe plusieurs méthodes pour déterminer la décomposition en représentations irréductibles de la représentation mécanique. Parmi ces méthodes on a utilisé la méthode du groupe facteur.

## 2.3 Dénombrement des modes de vibration par la méthode du groupe facteur

Dans un cristal l'ensemble des opérations de symétrie forment le groupe d'espace  $G_E$ , on peut le décomposer en classe  $G_E$  par rapport à son sous groupe  $T$  composé des translations de la maille cristalline :

$$G_E = (E, 0)T + (R_2, \tau_2)T + \dots + (R_g, \tau_g)T \quad (2.20)$$

Où  $(R_i, \tau_i)$  représente une rotation qui peut être impropre (avec une réflexion) suivie de la translation i-obligatoirement sur une distance inférieure au paramètre de maille.

Les ensembles  $(R_i, \tau_i)T$  ont une structure de groupe et forment le groupe facteur  $G_F = G_E/T$  isomorphe au groupe ponctuel décrivant la classe de symétrie du cristal, il contient donc les mêmes représentations irréductibles.

Pour déterminer les modes normaux de vibration dans le cristal, il faut réduire la représentation du groupe de symétries  $G_E$  du cristal cela revient à réduire la représentation  $\Gamma$  de  $G_F$  en représentations irréductibles. Comme le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel définissant la classe à laquelle appartient le cristal, on connaît ses représentations irréductibles (notées  $\Gamma^{(i)}(R)$ ) ainsi que leurs caractères (notés  $\chi^{(i)}(R)$ ).

On peut donc décomposer la représentation  $\Gamma$  en représentations irréductibles en utilisant l'orthogonalité des caractères. Le nombre de fois  $n^{(i)}$  qu'une représentation irréductible  $\Gamma^{(i)}$  est contenue dans la représentation est donné par la formule.

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R)^* \chi(R) \quad (2.21)$$

Où :

$g$  : l'ordre du groupe facteur (ou du groupe ponctuel) ;

$R$  : une opération du groupe facteur (de symétrie) ;

$\chi^{(i)}(R)$  et  $\chi(R)$  sont respectivement les caractères des représentations  $\Gamma^{(i)}(R)$  et  $\Gamma(R)$  du groupe.

On peut dire que :

· Chaque atome est transporté vers la position d'un autre atome du même type ou reste à sa place.

· Les déplacements  $x = q_i$ ,  $y = q_{i+1}$  et  $z = q_{i+2}$  de chaque atome sont transformés suivant la rotation  $R$  de l'opération de symétrie. On peut montrer que le caractère associé à une rotation  $R$  d'angle  $\theta$  est donné par :

$$\chi_T(R) = \pm 1 + 2\cos(\theta), \quad (2.22)$$

Avec un signe  $+$  : cas d'une rotation propre (sans réflexion) et un signe  $-$  pour une rotation impropre.

Il est évident que le caractère associé à une opération de symétrie  $(R, \tau)$  est nul si  $\tau$  est non nulle.

En effet, une translation  $\tau$  modifie la position de tous les atomes de la maille élémentaire et dans ce cas  $U(R) = 0$ .

## 2.4 Techniques de caractérisation

### 2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons  $X$  est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux [20]. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg (2.23) Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons  $X$  lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire Figure (2.3).

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.23)$$

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ ).

$\theta$  : angle d'incidence de rayons  $X$  sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons  $X$ .

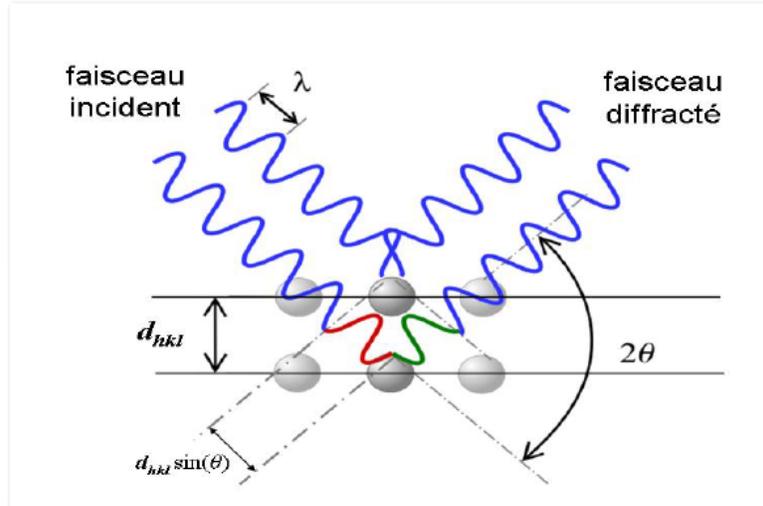


Figure 2.3: Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin [20].

### Condition de diffraction des rayons X et facteur de structure

L'intensité ( $I_{hkl}$ ) diffractée par une famille de plans ( $hkl$ ) est proportionnelle au module carré du facteur de structure  $F_{(hkl)}$  :

$$I_{hkl} \propto |F_{(hkl)}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^* \quad (2.24)$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.25)$$

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

L'expression de l'intensité en fonction du facteur structure peut être déduite de l'équation (2.26) :

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* = F_{hkl}^* F_{hkl}, I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{hkl} \quad (2.26)$$

### Le cas du SnO<sub>2</sub> rutile

On observe dans la maille de SnO<sub>2</sub> rutile qu'une translation de vecteur  $(a+b+c)/2$  de la base cristalline formée par un atome d'étain et de deux atomes d'oxygène avec une orientation

de  $\pi/2$  le mode de réseau de bravais est type P. Ce qui donne l'expression du facteur de structure de  $\text{SnO}_2$  rutile :

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_{Sn} (1 + \exp^{-i\pi(h+k+\ell)}) \\
 &\quad + f_0 [\exp^{-2i\pi(h+k)u} + \exp^{2i\pi(h+k)u} + \exp^{-i\pi(h+k+\ell)u} (\exp^{-2i\pi(h-k)u} + \exp^{2i\pi(h-k)u})] \\
 F_{hkl} &= f_{Sn} (1 + \exp^{-i\pi(h+k+\ell)}) + 2f_0 [\cos(2\pi(h+k)u) + \exp^{-i\pi(h+k+\ell)} \cos(2\pi(h-k)u)]
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure (2.4).

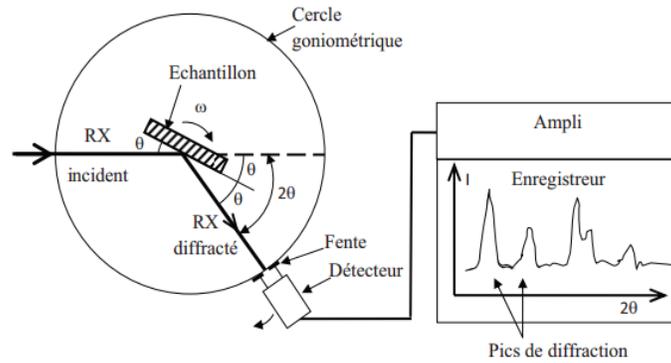


Figure 2.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X.

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de  $2\theta$ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials Figure (1.2)), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

## 2.4.2 La spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite 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 de la composition d'un échantillon et pour déterminer les modes de vibrations.

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. Elle nous permet de sonder la dynamique des atomes des cristaux à travers l'interaction entre la lumière et les ions du cristal.

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 figure (2.5) comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu m$  soit  $\sigma$  compris entre 0.04 et 0.4  $cm^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

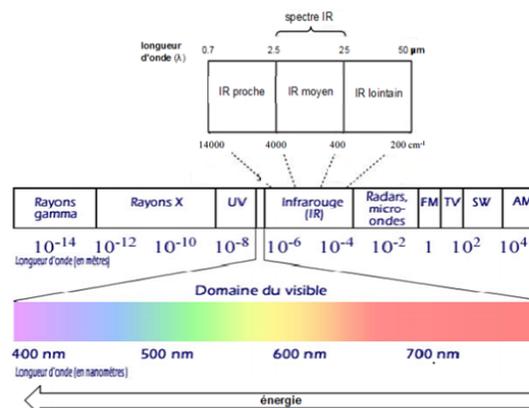


Figure 2.5 : Le spectre électromagnétique.

### Principe de spectrophotométrie infrarouge

Un spectromètre FTIR est généralement constitué d'une source qui émet un faisceau de lumière infrarouge qui est divisée en deux parties grâce à une lame séparatrice comportant une face semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est réfléchi et l'autre moitié est transmise. Chacun de ces deux faisceaux est ensuite réfléchi par les miroirs puis retombe sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinaient, mais les différences de chemin optique créent des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombinaient traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristiques de son spectre et qui sont soustraites de l'interférogramme.

Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'onde simultanément. le principe de base est donné par la figure (2.6).

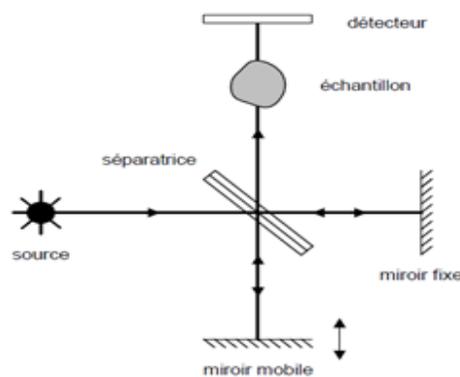


Figure 2.6 : Schéma de principe de la spectroscopie Infrarouge.

Deux modes de mesure sont généralement possibles en spectroscopie IR : la transmission et la réflexion Figure (2.7).

- En mode « transmission », le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. Le signal est recueilli et envoyé au détecteur.

- En mode réflexion, la lumière infrarouge est réfléchi par l'échantillon. Le rayonnement incident est collecté par la même optique et ensuite acheminé vers le détecteur. Dans cette configuration, le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au "100% de réflexion" dans le cas où la surface non homogène ou rugueuse, ou de poudres, il s'agit alors de réflexion

"diffuse". Sur des échantillons polis ou de surface très plane, la réflexion "spéculaire" est largement prépondérante (comportement miroir), le faisceau réfléchi est monodirectionnel Figure (2.7).

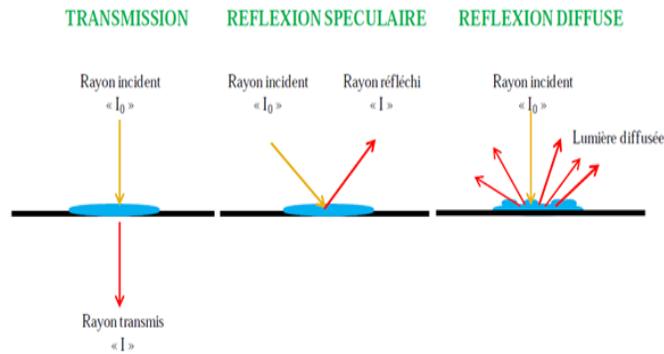


Figure 2.7 : Schéma simplifié des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IR.

## Spectre infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation de fréquence (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement *IR*, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur donc plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une vibration du moment dipolaire électrique, donnent lieu à des bandes d'absorption *IR*.

Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. D'autres bandes, d'intensité moindre, peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leur somme ou leur différence : elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaisons. Le spectre résultant est donc souvent complexe.

Dans la région usuelle de l'infrarouge (entre  $2$  et  $15\mu\text{m}$ ), on observe principalement des bandes ayant trait à deux sortes de vibrations [21] :

1- Les vibrations d'élongation (ondes de valence) : oscillations de deux atomes liés, dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de la longueur de la liaison.

2- Les vibrations d'élongation: oscillations de deux atomes liés à un troisième produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons. A chacun de ces deux modes de vibration sont associées des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers.

### 2.4.3 La Spectroscopie Raman

#### Principe de diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière par le système physique qu'on étudie. Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec de la matière, de nombreux processus physiques peuvent avoir lieu figure (2.8).

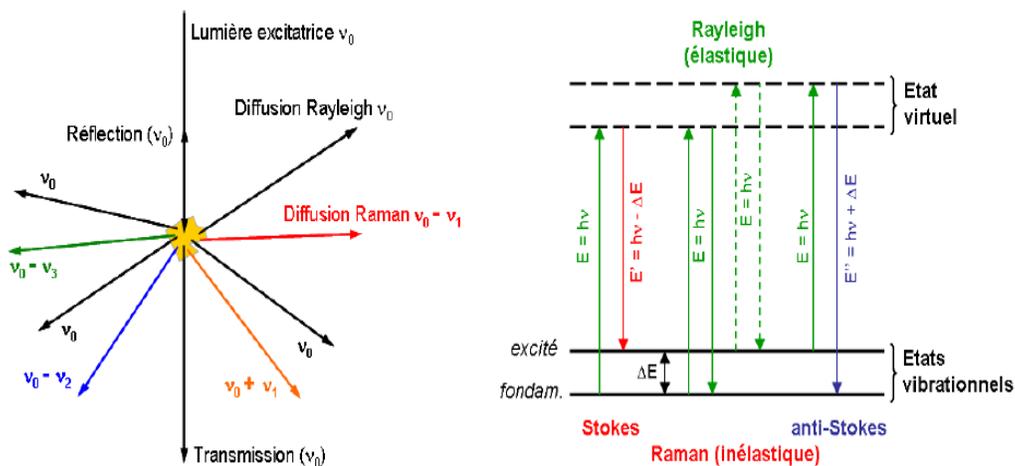


Figure 2.8 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

Lors de l'absorption de l'onde incidente par le matériau il y a un transfert d'énergie et d'impulsion et le système se trouve dans un état excité. Il peut également se produire un effet photoélectrique si l'énergie du photon incident est suffisante (ie supérieure au travail d'extraction de l'électron). Le processus qui nous intéresse ici concerne la diffusion de la lumière. Un photon incident de pulsation  $\omega_i$  excite le système dans un état virtuel ou réel (dans ce dernier cas on parle de diffusion résonante) et celui-ci réémet un photon en se désexcitant. Plusieurs cas sont envisageables :

· Le rayonnement diffusé a la même longueur d'onde que le rayonnement émis (ie le photon émis a la même énergie que le photon incident) on parle alors de diffusion élastique ou Rayleigh.

Dans des conditions non résonnantes ce phénomène domine de plusieurs ordres de grandeurs les processus de diffusions inélastiques.

· Le rayonnement diffusé à une pulsation  $\omega_d$  différente. On parle de diffusion inélastique car l'énergie finale de la cible est différente de son énergie initiale.

Ce phénomène a été mis en évidence simultanément et indépendamment en 1928, par Raman et Krishnan dans les liquides organiques et par Landsberg et Mandelstam dans le quartz. Le prix Nobel récompensa ainsi en 1930 C.V Raman et on donna son nom au phénomène.

Si l'énergie du photon diffusé a une  $\hbar\omega_d > \hbar\omega_i$ , alors il s'agit d'un processus anti-Stockes et dans le cas contraire on parle d'un processus Stockes. C'est ce dernier phénomène qu'on considéra dans cette étude. Ainsi en appliquant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement on en déduit l'énergie et le moment transférés au système :

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_d \quad (2.28)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (2.29)$$

$\omega$  est appelé déplacement Raman et l'unité couramment utilisée le  $cm^{-1}$ .

### Principe de la méthode

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.30)$$

Avec  $h$  : constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$ ),  $\nu_0$  : fréquence de la radiation incidente,  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8 m/s$ ) et  $\lambda_0$  : longueur d'onde de la radiation incidente. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, une partie infime des

photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle dernière est déterminée comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents (en ordre de grandeur).

La figure (2.9) ci-dessus illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman. Si la fréquence  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident  $\nu_0$ , il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) et on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes [22].

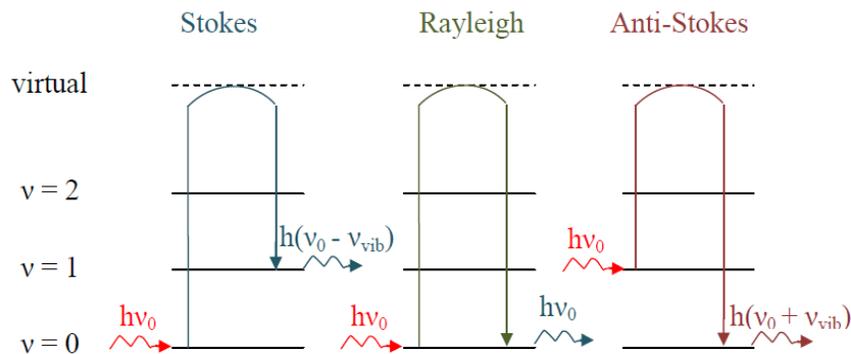


Figure 2.9 : Raman and Rayleigh diffusion mécanisme in case of  $\nu_0 \gg \nu_{vib}$ .

### le spectrometre Raman

Le schéma de principe de base dans un spectrometre Raman est constitué d'une source de radiations laser puissantes qui sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un réseau de diffraction, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement le Schéma de principe est donné par la figure (2.10).

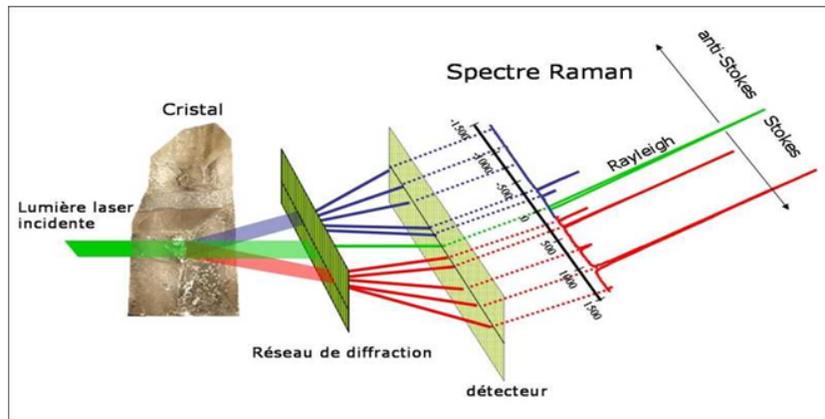


Figure 2.10 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

# 3

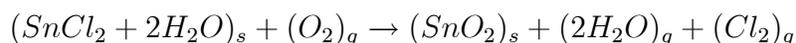
## Résultats et discussion

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation vibrationnelle Infrarouge et Raman des couches minces de SnO<sub>2</sub> et par calcul théorique du nombre de modes de vibrations avec leur classement selon leur activités en identifiant les modes actifs en IR et ceux qui sont actifs en Raman dans le cristal SnO<sub>2</sub>. L'importance des données structurales et morphologiques dans l'identification de ces mode à imposée l'analyse par diffraction des rayons X des couche mince préparé par CVD. les échantillons ont été préparés dans le cadre d'un autre travail de master au sein du laboratoire LASICOM.

### 3.2 Conditions de dépôt de couches minces de SnO<sub>2</sub>

Les couches minces étudiées dans ce travail ont été préparées dans le cadre d'un autre travail de Master réalisé au laboratoire LASICOM. Ils ont été déposés par la technique de Dépôt Chimique en phase Vapeur CVD à Pression Atmosphérique. Les dépôts ont été obtenus à partir de l'évaporation de Dichlorure d'Etain.Hydraté ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) selon la réaction chimique suivante.



Le dispositif expérimental de dépôt de SnO<sub>2</sub> en couches minces par CVD a été présenté dans le premier chapitre Figure (1.9). Le processus de dépôt a été effectué dans des conditions expérimentales optimisées dont les paramètres affectant la qualité des couches minces sont classés dans le tableau (3.1).

Tableau 3.1: Conditions expérimentales de déposition des couches d'oxyde d'étain [4]

Quantité de la poudre SnCl <sub>2</sub> hydratée	(10 ± 0.01)g
Temps de déposition	10(min)
Température de déposition	400C°
Substrats	verre
Débit des gaz	Oxygène (7ml/min), Argon (3ml/min)

### 3.3 Résultats de l'analyse par Diffraction des Rayons X

Les propriétés structurales en fonction des conditions expérimentales sont discutées à travers le tracé du spectre de diffraction des RX. L'analyse de ce dernier est effectuée à l'aide d'un logiciel du diffractomètre des RX (Xpowder-2004). L'indexation des raies, la structure cristalline, les paramètres de maille, l'orientation préférentielle et la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  sont obtenus par identification aux fichiers de référence [37].

Le spectre DRX de SnO<sub>2</sub> en couches minces déposées selon les conditions expérimentales optimales cités précédemment a été effectué par un diffractometre type X'PERT PRO MPD est donné par la figure (3.1).

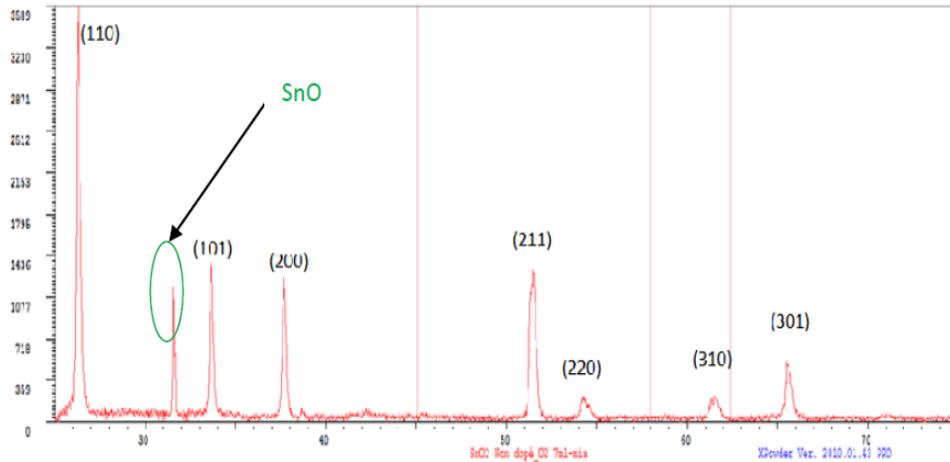


Figure 3.1 : Spectres *DRX* de dépôt de  $\text{SnO}_2$  en couche mince déposé sur des substrats en verre.

Comme on peut voir le spectre montre l'existence de plusieurs pics de différentes intensités ce qui montre que les couches minces sont polycristallines donc formée de cristallites de différentes orientations de même les pics sont de forme fine un degré de cristallinité élevé.

L'analyse du spectre montre que l'oxyde d'étain déposée se cristallise dans une structure tétragonale de type rutile qui possède une symétrie d'espace  $P4_2/mnm$  qui est en bon accord avec la norme (n° 41-1445 JCPDS) carte figure (1.2). Les paramètres de la maille élémentaire sont ( $a = b = 4,7382\text{\AA}$ ,  $c = 3,1871\text{\AA}$  avec  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Ces valeurs sont proches de ceux trouvés par d'autres travaux théoriques et expérimentaux [12].

Le pic le plus intense correspond à celui de (110) qui montre que le  $\text{SnO}_2$  en couches minces a une orientation préférentielle selon le plan (110) ce qui est confirmé par plusieurs études dans la littérature et montre que cette surface est la plus stable thermodynamiquement [12].

L'existence d'un pic additionnel en  $2\theta = 31.5^\circ$  peut être affecté à la présence d'un pic caractéristique de la phase SnO selon la bibliographie [23, 24].

## 3.4 Résultats de caractérisation vibrationnelle

### 3.4.1 Application de la méthode du groupe facteur au cas de $\text{SnO}_2$

$\text{SnO}_2$  a une structure quadratique. et son groupe de symétries est le groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$  ce groupe appartient à la classe de symétrie (groupe de symétrie ponctuel)  $P4_2/mnm$ . la base cristalline est formée d'un atome de Sn et de deux atomes d'étain cette base se trouve aussi au centre de la maille  $\text{SnO}_2$  donc il y a une translation de coordonnées réduites  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , Le groupe ponctuel de symétrie de  $\text{SnO}_2$  contient les 16 opérations de symétrie suivantes :

$$P4_2/mnm = \{E, 2C_4, C_2^z, 2C_2', 2C_2'', 2C_2, 2d, 2S_4, m_z, 2m_x, 2m_d, i\}$$

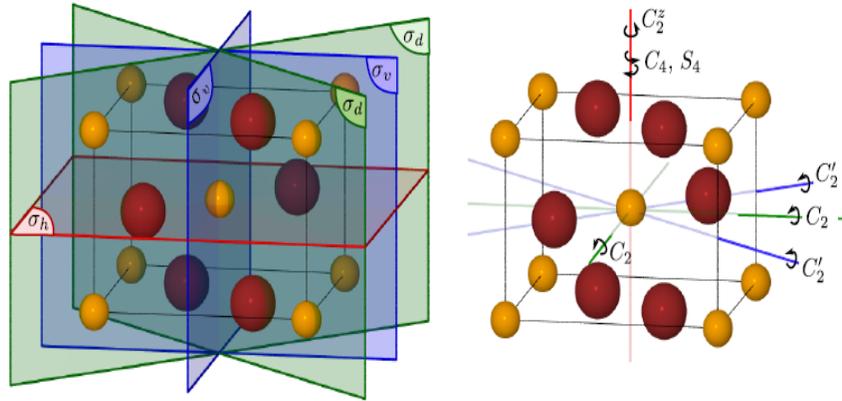


Figure 3.2 : Opérations de symétries de la maille élémentaire de  $\text{SnO}_2$ . Les opérations  $C_4, S_4, C_2, S_4$  et  $\sigma_v$  contiennent également une translation fractionnaire de vecteur  $\tau = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  non représentée [25].

- $(E, O)$  : identité ,
- $2 \times (C_4, \tau)$  : rotation de  $\frac{\pi}{2}$  et  $-\frac{\pi}{2}$  autour de l'axe  $z$  suivie de translation  $\tau$  ,
- $(C_2^z, 0)$  : rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $z$  (axe principal du cristal) ,
- $2 \times (C_2, \tau)$  : rotation de  $\pi$  autour des axes  $x$  et  $y$  suivie de  $\tau$  ,
- $2 \times (C_2^1, 0)$  : rotation  $\pi$  autour des axes  $x + y$  et  $x - y$  (diagonales de la base carrée) ,
- $(i, 0)$  : inversion ,
- $2 \times (S_4, \tau)$  :  $2(C_4, \tau)$  suivi d'une inversion ,
- $(\sigma_h, 0)$  : réflexion par rapport au plan  $z = 0$ ,
- $2 \times (\sigma_v, \tau)$  : réflexion par rapport aux plans  $x = 0$  et  $y = 0$  suivie de  $\tau$  ,

·  $2 \times (\sigma_d, 0)$  : réflexion par rapport aux plans  $x + y = 0$  et  $x - y = 0$  (diagonales de la base carrée),

On a représenté les éléments de symétrie associés sur la figure (3.2). Il nous reste qu'à évaluer  $U(R)$  et  $\chi_T(R)$  pour chacune des opérations de symétrie pour trouver leur caractère. Les opérations incluant une translation changent la position de tous les atomes de la maille, donc elle est nulle  $U(R) = 0$  pour ces opérations.

Pour les opérations restantes, on a :

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

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

·  $C_z^2$  conserve la position des atomes d'étain et modifie la position de tous les atomes d'oxygène, donc  $U(C_z^2) = 2$ . Comme on a une rotation propre de  $\pi$ ,  $\chi_T(C_z^2) = -1$ , d'où  $\chi(C_z^2) = -2$ .

·  $C_2^1$  conserve la position de deux atomes de d'oxygène et des atomes de d'étain, donc  $U(C_2^1) = 4$ ,  $\chi_T(C_2^1) = \chi_T(C_z^2)$  et  $\chi(C_2^1) = -4$ .

· l'inversion  $i$  ne laisse que la position des d'étain inchangée, donc  $U(i) = 2$ . L'inversion est équivalente à une rotation de autour de  $z$  suivie d'une réflexion par rapport au plan  $z = 0$ , donc on a  $\chi_T(i) = -3$  et  $\chi(i) = -6$ .

·  $\sigma_h$  conserve la position de tous les atomes de la maille, donc  $U(\sigma_h) = 6$ . C'est une rotation impropre d'angle nul, donc  $\chi_T(\sigma_h) = 1$  et  $\chi(\sigma_h) = 6$ .

$\chi(R)$  calculées précédemment qui permettent de trouver la valeur des caractères de la représentation  $\Gamma$ .

Dans la table (3.3), on trouve la table de caractères du groupe ponctuel  $D_{4h}$  ainsi que les nombre  $n^{(i)}$  obtenus par la formule (2.21). Cette analyse nous donne pour  $\text{SnO}_2$  la décomposition en représentations irréductible qui donne la symétrie des modes propres de vibration du cristal.

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + E_g + 4E_u \quad (3.1)$$

Comme les représentations  $E_g$  et  $E_u$  sont de dimension 2, on obtient bien les 18 modes normaux de vibrations prévus pour  $\text{SnO}_2$  qui possède 6 atomes par maille élémentaire.

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

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

### 3.4.2 Notation des représentations irréductibles dans la table

a. La lettre est  $A$  ou  $B$  pour les représentations de dimension 1.  $A$  lorsque la représentation a un caractère  $+1$  par rapport à l'axe de plus haute symétrie ( $C_4$  ici) et  $B$  si le caractère est  $-1$ .

b.  $E$  pour les représentations de dimension 2 et  $F$  pour les représentations tridimensionnelles.

- On ajoute ensuite un ou plusieurs indices traduisant la symétrie (caractère  $+1$ , indices  $g$  ou  $1$ )

- L'antisymétrie (caractère  $-1$ , indices  $u$  ou  $2$ ) par rapport aux autres opérations de symétrie.

- En particulier, les indices  $g$  (de l'allemand gerade – pair) et  $u$  (ungerade – impair) indiquent la symétrie et l'antisymétrie par rapport à l'inversion spatiale.

Tableau 3.2 : Valeurs des différents caractères des représentations pour le calcul de nombre de modes de vibration.

SnO <sub>2</sub>	E	2C <sub>4</sub>	2C <sub>z</sub>	2C <sub>2</sub>	2C' <sub>2</sub>	i	2S <sub>4</sub>	$\sigma_h$	2 $\sigma_v$	2 $\sigma_d$
$U(R)$	6	0	2	0	4	2	0	6	0	4
$\chi_T(R)$	3	–	-1	–	-1	-3	–	1	–	1
$\chi(R)$	18	0	-2	0	-4	-6	0	6	0	4

On a indiqué :

$U(R)$  : le nombre d'atomes dont la position reste inchangé lorsqu'on applique l'opération de symétrie  $R$

$\chi_T(R)$  : le caractère associé à cette opération pour chacun des atomes.

$\chi(R)$  : le caractère de l'opération de symétrie  $R$ .

Table 3.3 : Table de caractères du groupe  $D_{4h}$  de  $\text{SnO}_2$ .

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2^Z$	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$n^i$	Règle de Sélection
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{XX} + \alpha_{yy}, \alpha_{ZZ}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	$R_Z$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	2	$z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	$\alpha_{XX} - \alpha_{yy}$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	$\alpha_y$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	1	$(R_x, R_y), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	4	$(x, y)$

## 3.5 Caractérisation spectroscopique infrarouge

### 3.5.1 Modes actifs en infrarouge

Parmi les 18 modes calculés par la méthode du groupe facteur relation (3.1) deux modes seulement sont actifs dans l'infrarouge le singlet  $A_{2u}$  et le triplet dégénéré  $E_u$ . Les autres modes sont des modes Raman et acoustique. Donc il y'a deux directions de vibration :

a.  $E_u$ : vibration dans le plan perpendiculaire a ( $OZ$ ) où Sn et O vibrent dans le plan (001).

b.  $A_{2u}$  : vibration le long de ( $OZ$ ) où Sn et O vibrent perpendiculairement au plan (001).

Donc avec le mode dégénéré  $E_u$  et le mode singlet  $A_{2u}$  on aura 4 modes actifs en infrarouge  $A_{2u}, E_{u1}, E_{u2}, E_{u3}$ .

On peut représenter en  $2_d$  les différents types de modes existant dans la cellule élémentaire de  $\text{SnO}_2$  et actifs en IR .

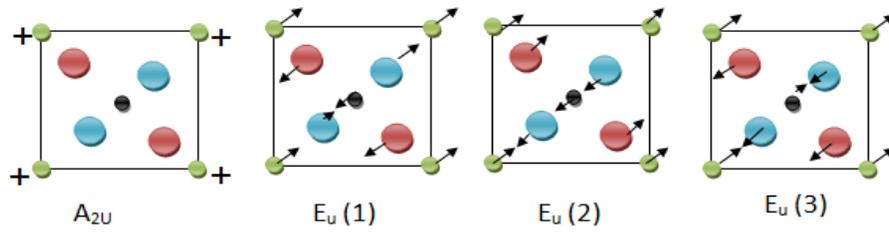


Figure 3.3 : Représentation des modes de vibration IR en projection sur le plan (001).

### Analyse du spectre FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'échantillon de couches minces de  $\text{SnO}_2$  préparés dans les mêmes conditions citées au tableau (3.1) a été effectuée au centre de recherche et d'analyses physico chimiques (CRAPC) en utilisant un Spectrometre FTIR en mode ATR de type ALPHA Bruker piloté par un logiciel OPUS 6.5 muni d'un accessoire de reflectance totale atténué en cristal Diamant. Figure (3.4)

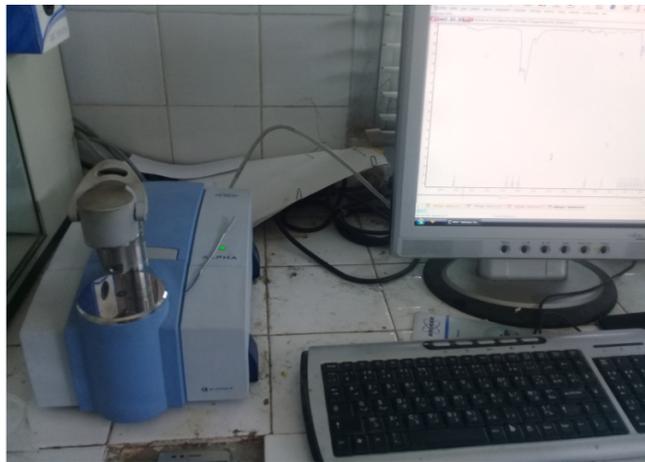


Figure 3.4 : Spectrometre FTIR-ATR type ALPHA Bruker

Le spectre ne présente aucun pic dans la gamme ( $4000$  à  $1000\text{cm}^{-1}$ ) ce qui est du à l'absence de groupement organique ou hydroxyle Les 4 pics qui existent présente correspondant aux valeurs de nombre d'onde :  $395$ ,  $440$ ,  $760$ ,  $901\text{cm}^{-1}$  respectivement. Ces

valeurs comparées sont en bon accord avec des résultats trouvés par d'autres études sur les spectres expérimentaux et théoriques IR du  $\text{SnO}_2$  les deux valeurs  $440\text{cm}^{-1}$  et  $760\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement au modes  $A_{2u}$  (TO) optique transversale et (LO) optique longitudinale [30] tandis que la valeur  $395\text{cm}^{-1}$  correspond au mode  $E_u$  (LO) [30] les valeurs  $395$  et  $440\text{cm}^{-1}$  sont liés à la vibration antisymétrique de la liaison O-Sn-O et de la liaison pendante Sn-O de la surface de  $\text{SnO}_2$  tandis que le mode de vibration du réseau  $\text{SnO}_2$  apparaît pour  $760\text{cm}^{-1}$ .

L'interprétation de l'existence du pic au voisinage de  $901\text{cm}^{-1}$  peut être affectée à la présence de la liaison caractéristique Si-O [26, 27] correspondante au verre de pyrex le matériau constituant du substrat sur lequel on a déposé les couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

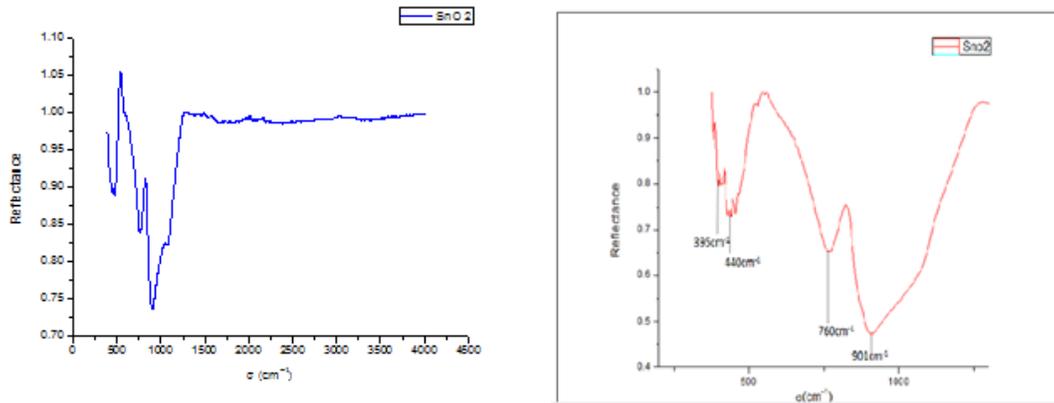


Figure 3.5 : Spectre FTIR en mode ATR de couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres études citées par la littérature qui sont classés dans les tableaux (3.4 et 3.5) l'écart des valeurs est due à la technique de préparation des couches minces:

Table 3.4 : Les fréquences ( $cm^{-1}$ ) des modes de vibration FTIR de  $SnO_2$ .

Nos résultats	Fréquences des modes actifs IR ( $cm^{-1}$ )				Refs
	$A_{2u}$		$E_u$		
	TO	LO	TO	LO	
440	477 (exp)	705 (exp)	244 (exp)	276 (exp)	[30]
395	-	770 (exp)	293 (exp)	366 (exp)	
760	-	750 (th)	297 (th)	377 (th)	

Table 3.5 : Les fréquences ( $cm^{-1}$ ) des modes de vibration des liaisons de Sn-O et O-Sn-O.

Les modes vibration	Nos Résultat	Les Résultat bibliographiques ( $cm^{-1}$ )	Référence
Sn-O	483	500	[28]
O-Sn-O	760	750	[28]
	440	466	[29]

## 3.6 Caractérisation spectroscopique Raman

### Modes actifs en Raman

Parmi les 18 modes on a identifier les modes actifs en IR il nous reste à identifier les modes de vibrations Raman ou nous pouvons distinguer.

a. Quatres modes Raman Actifs: trois modes non dégénérés ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ) et un mode doublement dégénéré ( $E_g$ ).

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

Dans les modes actifs Raman les atomes d'étain sont au repos tandis que les atomes d'Oxygène vibrent. dans les modes non dégénérés les atomes d'oxygènes vibrent dans le plan (001) tandis que dans le mode doublement dégénéré, les atomes d'oxygène vibrent

selon la direction [001] figure (3.7).

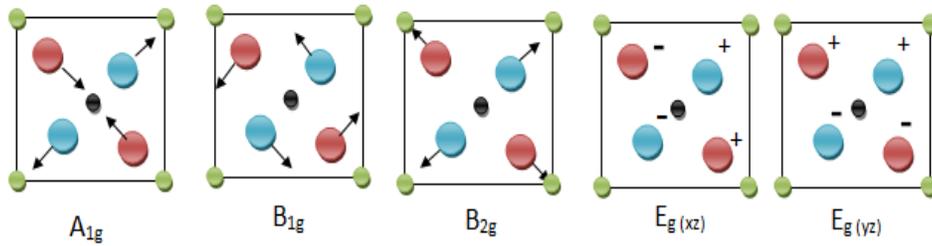


Figure 3.7 : modes de vibration Raman de la cellule  $\text{SnO}_2$  rutile en projection sur le plan (001).

### Analyse du spectre Raman

L'analyse par spectroscopie Raman du même échantillon de couches minces de  $\text{SnO}_2$  préparés dans les mêmes conditions citées au tableau (3.1) a été effectuée au Laboratoire Céramique à l'Université de Constantine en utilisant un Spectromètre Raman de type Santerra Bruker de source Laser type Argon :  $\lambda = 532 \text{ nm}$  couleur vert le dispositif de mesure est représenté par la figure (3.8).



Figure 3.8 : Spectromètre Raman de type Santerra Bruker.

Le spectre obtenu par cette analyse est représentés par la figure (3.9).

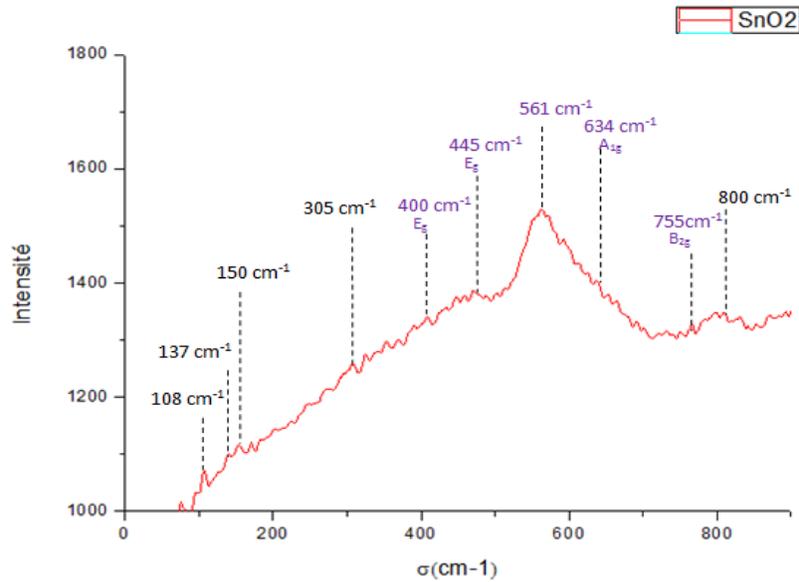


Figure 3.9 : Spectre Raman des couches minces de SnO<sub>2</sub>.

Le spectre Raman représenté dans la figure montre l'existence de plusieurs pics entre 100 et 900  $cm^{-1}$  l'existence des pics caractéristiques des modes de vibration actifs et inactifs en Raman cités dans la littérature. Les deux pics situés à 400 et 445  $cm^{-1}$  correspondent au mode  $E_g$  celui à 634  $cm^{-1}$  correspond à  $A_{1g}$ , tandis que le pic existant à 755  $cm^{-1}$  correspond à  $B_{2g}$  ce sont les modes caractéristiques cités en [23, 24].

Table 3.6 : Les fréquences ( $cm^{-1}$ ) des modes actifs et inactifs Raman de  $SnO_2$ .

Nos résultats	Fréquences des modes de Raman ( $cm^{-1}$ )						Refs
	Active				Inactive		
	$A_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{2g}$	$B_{1u}$	
634	638 (exp)	782 (exp)	-	476 (exp)	-	-	[30]
	634 (exp)	777 (exp)	-	475 (exp)	-	-	
400	646 (th)	752 (th)	-	441 (th)			
755	627	766	-	473	-	544	[31]
445	630	708	619	472	-	-	[32]
561	631	733	-	475	-	-	[33]
	632	774	-	474	-	-	[34]
	633	776	-	478	-	-	[35]

Les pics existant entre ( $100$  à  $200cm^{-1}$ ) peuvent être attribués à l'existence des pics Raman caractéristiques de  $SnO$  [36] tandis que le pic présent en  $561cm^{-1}$  peut être attribuée à la taille des grains qui est nano particulaire de  $SnO_2$  ce qui affirme la formation des nanoparticules de cette phase.

Ces résultats sont rapprochés de ceux cités dans la bibliographie l'écart trouvé peut être affecté la technique de préparation des couches minces de  $SnO_2$  et de la forme du cristal mono ou polycristallin.

# Conclusion

Les couches minces jouent un rôle de plus important en nanotechnologie. Elles représentent un enjeu économique et cela est des fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en ouvre donc du faible cout de leur élaboration. De nos jours une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces. Ces couches minces ont des propriétés optique et électrique importantes qui sont influencée par les propriétés structurales donc par la technique de dépôt.

Ce travail, est basé sur l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique CVD à pression atmosphérique.

Nous avons effectué l'analyse structurale par la méthode DRX des échantillons a montrée que la structure cristalline des couches minces par le logiciel X Powder qui nous a montré la structure tetragonal selon les paramètres de maille et la morphologie des couches est poly cristalline. Le pic le plus intense est celui de (110) qui est l'orientation préférentielle de croissance des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et qui a été confirmé par les résultats trouvés dans la littérature.

Le calcul de nombre de modes de vibration a été effectué théoriquement en utilisant une méthode mathématique (groupe facteur) en ce basant sur la symétrie du réseau  $\text{SnO}_2$ . L'ensemble des modes donne 18 modes de vibration dont 4 modes sont actifs en IR et 4 modes actifs set deux modes inactifs en Raman le reste des modes acoustiques.

L'analyse des spectres a été effectué en utilisant un logiciel Scientifique origine 8 pour l'analyse des spectres Raman et Infrarouge.

L'étude des propriétés vibrationnelles des échantillons par spectroscopie FTIR en mode ATR montre l'existence de la liaison Sn-O et celle de la vibration antisymétrique O-Sn-O ce qui confirme les résultats de la DRX. A partir des spectres mesurés à température ambiante, nous avons identifié les modes de vibration IR  $A_{2u}$  et  $E_u$ . Les résultats sont on bon accord

avec ceux de la littérature le décalage entre les modes de vibration identifiés et ceux de la littérature est très faible.

De même l'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman nous a permis d'identifier les modes actifs et inactifs Raman comme on a observé l'existence des modes de vibration des phases d'oxyde d'étain qui peuvent coexister ( $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ).

# Bibliographie

- [1] Sefardjella Hocine, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [2] Mesrouk Mehdi, Etude d'une électrode tri couche à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [3] Boubrik Nacer, Comparaison des effets antireflets du  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}_2$  utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [4] S.Haireche, Elaboration et caractérisation de l'oxyde d'étain en couche mince contenant des impuretés de  $\text{Sb}_y$ ,  $\text{Sb}^{+3}$  et  $\text{Sb}^{+5}$ , Thèse de doctorat, Université de Blida, Janvier 2014.
- [5] L.J.Xi, D.Qian, X.C.Tang, C.J.Chen, High surface area  $\text{SnO}_2$  nano particules : Synthesis and gaz sensing properties, Materials Chemistry and physics 108(2 – 3)(2008)232 – 236.
- [6] C.Nayral, E.Vial, V.Colliere, P.Fau, F.Senocq, A.Maisonnat, B.Chaudret, Synthesis and use of a novel  $\text{SnO}_2$  nanomaterial for gas sensing, Applied surface science 164(2000)219 – 226.
- [7] R.L.V.Wal, G.M.Berger, M.J.Kulis, G.W.Hunter, J.C.Xu, L.Evans, Synthesis Methods, Microscopy Characterization and Device Integration of Nanoscale Metal Oxide Semiconductors for Gas Sensing, Sensors 9(10)(2009)7866 – 7902.
- [8] G.X.XWang, J.S.Park, M.S.Park, X.L.Gou, Synthesis and high gaz sensitivity of tin oxide nanotubes, sensors and Actuators B-Chemical 131(1)(2008)313 – 317.

- 
- [9] Y.J.Chen, X.Y.Xue, Y.G.Wang, T.H.Wang, Synthesis and ethanol sensing characteristics of single csystalline SnO<sub>2</sub> nanorods, Applied physics Letters 87(23)(2005)233503(3pp).
- [10] E.Comini, G.Faglia, G.Sberveglieri, Z.W.Pan, Z.L.Wang, Stable and highly sensitive gas sensors based on seniconducting oxide nanobelts, Applied Physics letters 81(10)(2002)1869 – 1871.
- [11] Rahal Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Magister en physique, Université d'El oued, 2013.
- [12] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, Progress in Surface Science 79(2005)47 – 154.
- [13] Spectre de bandes d'énergie de SnO<sub>2</sub>, K, C.Mishra, k.H. Jonson, P.C. Schmidt, Electronique of antimony doped tin oscide, Phys, Rev, B 51(1995)13972.
- [14] Ludmila Cojocar, Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides, Thèse de doctorat, Novembre 2012.
- [15] Christina Hartsell Drake, Understanding The Low Temperature Electrical Properties Of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> For Gas Sensor Applications, Thèse de doctorat, B. S. University of Florida, 2003.
- [16] Medjaldi Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et du couple d'oxydes (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>), Magister en physique, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [17] Melouki Mohamed, Réalisation et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> pour cellules solaires de type Gratzel, Réalisation et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> pour cellules solaires de type Gratzel, Magister en physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.
- [18] O. Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètre d'un cullule solaire au silicium, thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [19] Souad Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de doctorat, Universite Ferhat Abbas- Sétif.

- 
- [20] Amina Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, 2013.
- [21] Kacel Tawous, couche mince de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2007.
- [22] Olga A. Maslova, Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, Thèse de doctorat, Université D'orléans, 2014.
- [23] J. Gajendiran, V.Rajendran, *Materials Letters* 139 (2015) 116 – 118.
- [24] Y. Kin. et al. *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 1471.
- [25] Renaud Schleck, étude du rôle joué par le réseau cristallin dans le couplage magnéto-électrique des matériaux multiferroïques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [26] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [27] R.R. Bigalo et al/ 2nd world conference on photovoltaic solar energy conversion (1998).
- [28] Sumaira Mehraj, M.Shahnawaze Ansari, Alimuddin, *Physica B* 430(2013)106 – 113.
- [29] B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang, W. Cai a *Materials Letters* 64(2010)2707 – 2709.
- [30] R.S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. W. Wilkinson, *J.Phys. C : Solid St. Phys.* 1971, Vol.4. Printed in Great Britain.
- [31] Sumaira Mehraj, M.Shahnawaze Ansari, Alimuddin, *Thin Solid Films* 589(2015)57 – 65.
- [32] Jasneet Kaur, Jyoti Shah, R.K. Kotnala, Kuldeep Chand Verma, *Ceramics International* 38(2012)5563 – 5570.
- [33] Sumaira Mehraj, M.Shahnawaze Ansari, Alimuddin, *Physica E* 65(2015)84 – 92.
- [34] S.H. Sun a, G.W. Meng, G.X. Zhang, T. Gao a, B.Y. Geng, L.D. Zhang, J. Zuo, *Chemical Physics Letters* 376(2003)103 – 107.

- [35] Enza Fazio, Fortunato Neri, and Salvatore Savasta, Salvatore Spadaro, Sebastiano Trusso, arXiv : 1112.1813 V1  
[Cond-mat.mtrl-SCi] 8 Dec 2011.
- [36] A.Diéguez et al. / Sensors and Actuators B 31(1996) *I* – 8.
- [37] JCPDS- International Center for Diffraction Data. Card no. 41-1445.1997(SnO<sub>2</sub>)