



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

➤ **Doudai Hanane**

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

**Simulation de la structure électronique de dioxyde d'étain
SnO₂**

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . DAHMANE FETHALLAH	MC(A). Centre Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^{me} . BESAHAOUI FATIHA	MC(A). Centre Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^r . MOKHTARI MOHAMED	MC(B). Centre Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2016/2017

REMERCIENT

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces deux années d'étude. Merci Allah de nous avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir.

*Nous tenant à remercier sincèrement madame **Fatiha BESAHAOUI**, qui, en tant que directrice de mémoire, elle est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu nous consacrer. Sans elle, ce mémoire n'aurait jamais vu le jour. Nous souhaitant adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Nous tenons à remercier vivement monsieur **Fethallah, DAHMANE** enseignant au sein du département des sciences de la Matière (SM) au centre universitaire de Tissemsilt, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous remercions monsieur **Mohamed MOKHTARI** enseignant au sein du département des sciences de la Matière (SM) au centre universitaire de Tissemsilt, d'avoir contribué au jury de ce mémoire.*

Ces remerciements vont également au corps professoral et administratif de l'Institut des Sciences et technologies, en particulier, le département des Sciences de la Matière (SM) pour la richesse et la qualité de l'enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. En fin nous tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

«Pour réussir, retenez bien ces trois maximes : voir c'est savoir, vouloir c'est pouvoir, oser c'est avoir. »

Alfred de Musset

Merci 

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et la structure électronique de l'oxyde d'étain (SnO_2). Cette étude est menée en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k basé sur les approches théoriques GGA et mBJ.

Parallèlement à cette étude, nous avons adopté une étude expérimentale sur le SnO_2 basée sur des méthodes spectroscopiques telle que la spectroscopie EELS qui permet d'identifier la structure électronique et l'environnement physico-chimique des matériaux à partir d'un bombardement électronique de leur surface.

D'après les résultats numériques et expérimentales obtenues, nous avons mis en évidence le type et l'énergie des états électroniques responsables des transitions interbande dans SnO_2 . A partir du diagramme de la densité d'états (DOS) associé au spectre EELS de SnO_2 , nous avons conclu que celui-ci possède une liaison ionique polarisée.

Ces résultats indiquent la bonne combinaison entre la simulation numérique et l'étude expérimentale adoptées dans ce travail de mémoire.

Abstract

The aim of this work is to study the structural properties and the electronic structure of tin oxide (SnO_2). This study is carried out using the first principles methods based on the Density Functional Theory (DFT) through the Linearly Increased Wave method (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k computation code based on theoretical approaches GGA and mBJ.

Furthermore, we have introduced an experimental study on SnO_2 based on spectroscopic methods such as EELS, which can identify the electronic structure and the physicochemical environment of materials from an electronic bombardment of their surface.

From the numerical and experimental results, we have identified the electronic states responsible of the interbande transitions in SnO_2 . From the Density of States (DOS) diagram associated with EELS spectrum of SnO_2 , we have constated that this one has a polarized ionic bond.

These results indicate the good combination between the numerical simulation and the experimental study adopted in this thesis work.

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I ETAT DE L'ART SUR LES OXYDES TRANSPARENTS

CONDUCTEURS

Introduction	10
1. Les oxydes transparents conducteurs	10
1.1. Définition d'un oxyde transparent et conducteur.....	10
1.2. Enjeu économique.....	10
1.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteur.....	11
1.3.1. Les propriétés optiques.....	11
1.3.2. Les propriétés électriques.....	12
1.3.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques.....	13
1.4. Applications technologiques des TCO.....	13
2. L'oxyde d'étain	15
2.1. Propriétés générales.....	15
2.1.1. Propriétés cristallographiques.....	16
2.1.2. Propriétés optiques.....	17
2.1.3. Structure électronique de bandes d'énergie.....	17
2.2. Importance technologique.....	18
2.2.1. Capteurs de gaz à semiconducteurs.....	19
2.2.2. Applications photovoltaïques.....	19
Conclusion	21

CHAPITRE II METHODES ET APPROCHES THEORIQUES DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MATERIAUX CRISTALLINS

Introduction	23
1. Méthodes et approches théoriques de calcul de la structure électronique des matériaux	23
2. Hamiltonien Moléculaire	23
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
2.2. Approximation de Hartree-Fock.....	25
2.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	25
2.3.1. Approximation de Hohenberg et Kohn.....	25

Sommaire

2.3.2. Ansatz de Kohn et Sham	27
2.3.2.1. Approximations de la Fonctionnelle d'Echange et de Corrélation.....	28
2.3.2.2. Approximation de la Densité Locale (LDA).....	28
2.3.2.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	29
2.3.2.4. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	29
2.4. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	30
2.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
2.4.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).....	33
2.4.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Total (FP- LAPW).....	34
2.4.4. Méthode LAPW avec les orbitales locales(LAPW+LO).....	35
2.5. Code de calcul WIEN2K.....	35
3. Détermination des propriétés de l'état fondamentale	37
Conclusion.....	38

CHAPITRE III RESULTATS ET COMPARAISONS

Introduction.....	40
1. Spectroscopie de Perte d'Energie d'Electrons (EELS).....	40
1.1. Principe de la méthode.....	40
1.2. Mécanismes d'interaction responsables des pertes d'énergie des électrons.....	40
1.3. Dispositif expérimental	42
2. Résultats obtenues et comparaisons.....	44
2.1. Propriétés structurales de SnO ₂	45
2.2. Propriétés électroniques de SnO ₂	47
Conclusion.....	48
CONCLUSION GENERALE.....	49
REFERENCES.....	50

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la possibilité de réaliser une variété des matériaux sur mesure constitue un défi majeur pour le développement de différents domaines technologiques tels que la microélectronique et l'optoélectronique ou encore le domaine médical. Par exemple, les nouveaux enjeux en matière d'environnement consistent à développer des matériaux plus performants, tels que les vitres autonettoyantes, les verres à isolation thermique, ciments dépolluantsetc.

Les oxydes transparents conducteurs font partie de cette nouvelle génération des matériaux. En effet, durant ces trois dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines technologiques. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible fait d'eux de candidats idéaux pour des applications optoélectroniques et dans les cellules photovoltaïques.

Ces matériaux orientés déposés en couche minces à l'aide de plusieurs méthodes de dépôt. Le dioxyde d'étain (SnO_2) fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs c'est un semiconducteur de type « n » de gap entre 3.5 et 4.1 eV . Le SnO_2 est considéré comme un matériau très approprié dans le domaine des capteurs de gaz et dans celui de cellules photovoltaïques ainsi que dans le domaine optoélectronique.

Cette importance est due à ses propriétés physiques particulières telles que, son caractère semiconducteur de type « n », sa transmission optique dans le domaine visible, sa réflexion dans l'infrarouge et son absorption dans l'ultraviolet.

L'originalité de notre travail réside dans la possibilité d'étudier la structure électronique de SnO_2 (la densité d'état et la structure de bandes d'énergie) à l'aide des approches théoriques introduites dans ce contexte et encore la possibilité de comparer cette étude à des études expérimentales menées sur ce type de matériaux

Dans le premier chapitre nous rappelons les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs. Puis nous identifions l'importance technologique de dioxyde d'étain (SnO_2) en présentant ses différentes propriétés structurales ainsi que ses propriétés optiques et électroniques.

La première partie du deuxième chapitre est consacrée à présenter les différentes approches et méthodes théoriques utilisées pour calculer la fonction d'onde électronique, ainsi que la structure électronique des matériaux cristallins.

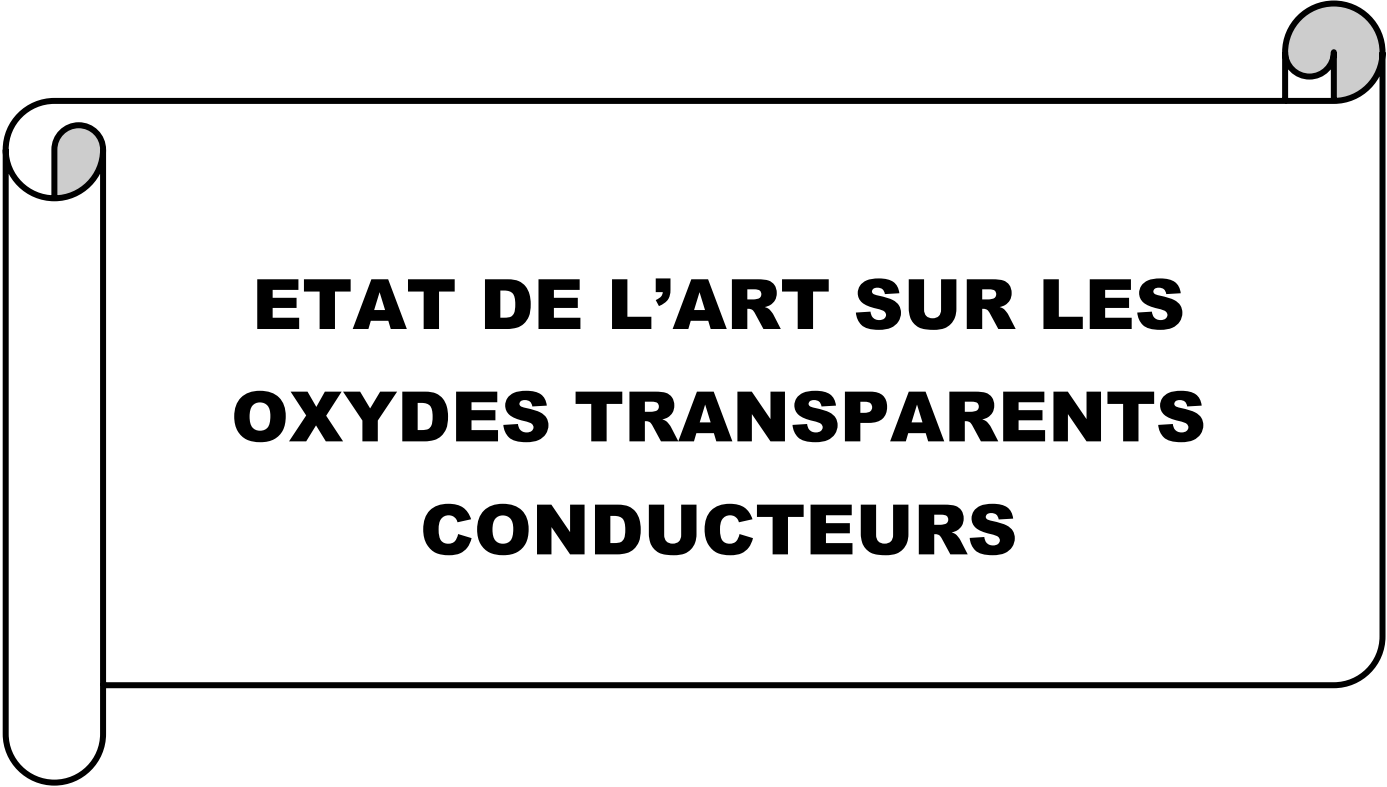
Nous introduisons, également, l'importance des approches théoriques du gradient généralisé GGA et mBJ pour améliorer la fiabilité de la méthode LDA. En plus nous présentons le concept théorique de la Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW) utilisée pour le calcul de la structure de bandes d'énergie et la densité d'états électroniques (DOS) de dioxyde d'étain (SnO_2).

Cette méthode est implantée dans le code (WIEN2k). Les étapes de calculs suivant ce code sont également données dans ce chapitre.

Nous présentons dans la deuxième partie de ce chapitre le principe physique de la Spectroscopie de Perte d'Énergie des Électrons (EELS) utilisée pour la caractérisation électronique des semiconducteurs. Cette méthode spectroscopique se base sur les mécanismes d'interaction électron-matière. L'excitation électronique produit des signaux qui permettent de donner quelques informations sur la structure électronique et l'environnement chimiques des matériaux.

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques à savoir la structure de bandes d'énergie et la densité d'états électroniques (DOS) de dioxyde d'étain (SnO_2) par les approximations GGA et mBJ. Puis nous complétons ces résultats par ceux trouvés expérimentalement par la méthode spectroscopique (EELS).

A la fin nous illustrons l'extrême compatibilité entre la simulation numérique et la méthode spectroscopique menées dans ce travail qui permettent d'étudier d'une manière judicieuse la structure électronique des matériaux cristallins.



ETAT DE L'ART SUR LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS

" La science n'est pas une illusion. Mais ce serait une illusion de croire que nous puissions trouver ailleurs ce qu'elle ne peut pas nous donner "

Sigmund Freud

Introduction

La découverte des oxydes transparents conducteurs remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. La cohérence entre ces deux propriétés physiques importantes dans ce type de matériaux a constitué un enjeu industriel important.

1. Les oxydes transparents conducteurs

1.1. Définition d'un oxyde transparent conducteur

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des oxydes métalliques. Ils sont en général des semiconducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO, avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène. Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium (In_2O_3), de cadmium (CdO), d'étain (SnO_2), de zinc (ZnO) et de gallium (Ga_2O_3)[2].

1.2. Enjeu économique

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [3], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence. Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure.1 montre l'évolution des publications concernant les oxydes In_2O_3 , SnO_2 et ZnO.

Depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc (ZnO) est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que ZnO possède de multiples propriétés physiques : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité et une faible absorption d'eau. Ce qui le rend très sollicité dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Ceci est dû sa forme pigmentaire qui lui

permet de diffuser et absorber fortement les rayonnements ultraviolets (UV). L'oxyde de Zinc est utilisé également dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.

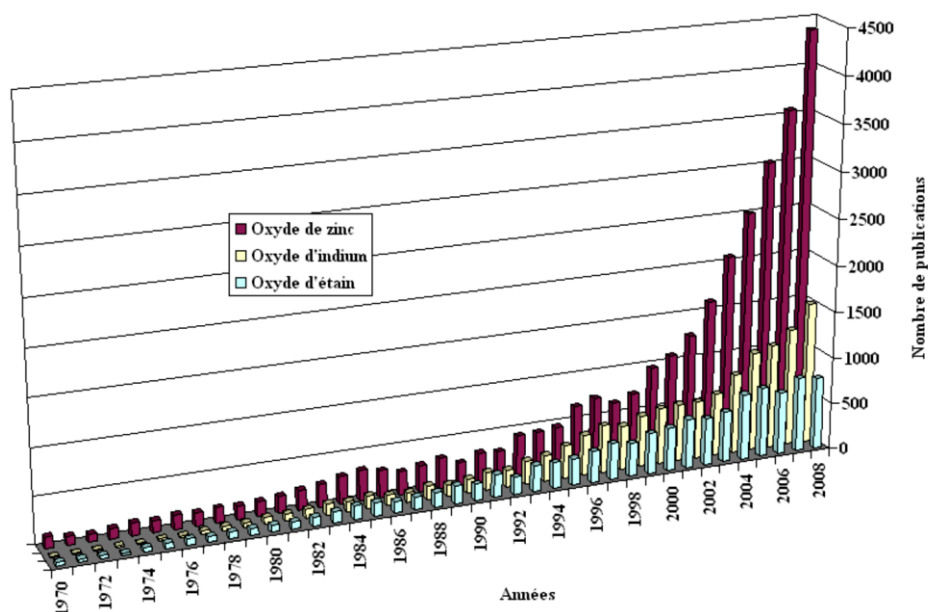


Figure .1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [4]).

Les deux autres oxydes (In₂O₃ et SnO₂) sont principalement étudiés comme des électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. Par exemple, l'oxyde de vanadium (V₂O₅) possède une transition métal – semiconducteur dépendant de la température. A une température de 68°C, le matériau change de structure et son comportement passe de semiconducteur à métallique [5]. L'oxyde de titane(TiO), quant à lui, a une surface photocatalytique réagissant aux UV [6]. Une application possible est la création d'une surface propre qui tue toutes bactéries à son contact sous illumination UV.

1.3. Propriétés des oxydes transparents conducteurs

1.3.1. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO₂ dopée par le fluor (SnO₂:F) est représenté sur la figure.2 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [7]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan [7]. La fenêtre optique est centrée entre

deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent.

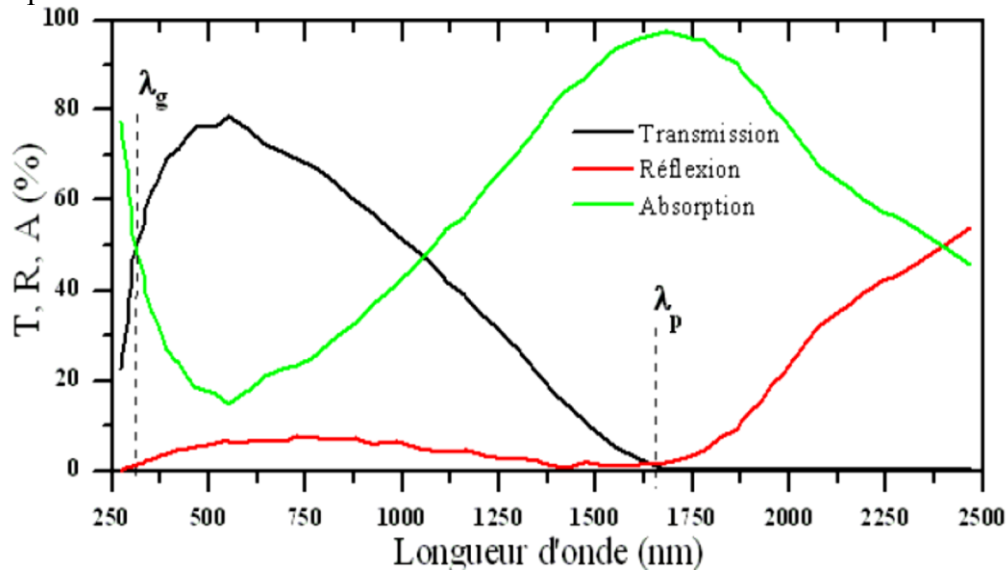


Figure.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [7].

- À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence. Ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction.
- À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchi par le matériau. λ_p , est appelée longueur d'onde de plasma qui nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} \tag{1}$$

Où c : la célérité de la lumière

1.3.2. Propriétés électriques

a). Conductivité électrique

La physique des semiconducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (Equation.2). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n . L'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium (In_2O_3) déposés en couche mince présentent une structure sub-stœchiométrique. Des vacances d'oxygène notées VO apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction.

b). Dopage de type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de sites vacants ou interstitiels. Dépendant de la valence des dopants ou des sites interstitiels accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p .

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium (In_2O_3) peut être dopé par du molybdène (Mo) [8] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane (Ti) [9]. Cependant, des travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain (Sn) donnant l'oxyde d'indium dopé étain (Indium tin oxide : ITO) [10]. Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In, etc.... Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions tels que Cu, Fe, Co et Ni, etc....

c). Dopage de type p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n . Néanmoins, depuis quelques années, des travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N SnO_2 :Sb, etc....

L'avènement de TCO de type *p* a permis d'ouvrir la porte sur une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des TCO à structure delafossite comme CuAlO_2 .

1.3.3 Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les propriétés optiques des TCO sont affectées par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma ω_p présenté par l'équation ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs n_v .

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \quad (4)$$

Avec :

m^* est la masse effective de l'électron ($m^* = 0.3m_0$) avec m_0 la masse de l'électron au repos
 ϵ_r exprime la permittivité relative du matériau et ϵ_0 exprime la permittivité du vide.

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission (T) et de réflexion (R) sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Ainsi, pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage (n) les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein. Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons, dans ce qui suit, les propriétés fondamentales de dioxyde d'étain (SnO_2) qui consiste le sujet principal de ce mémoire.

1.4. Applications technologiques des TCO

Les propriétés des TCO présentées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. En effet, grâce à ses propriétés piézoélectriques, le ZnO peut être utilisé comme des films détecteurs mécaniques. En plus, en raison de ses propriétés semiconductrices et optiques, l' In_2O_3 est utilisé en couches minces comme un enrobage transparent conducteur dans les dispositifs optoélectroniques électroluminescents des écrans plats FPD (Flate-Panel-Display), des écrans à plasma, des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides (LCD). Il est utilisé aussi comme une électrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les

transistors organiques OTFT (Organic Thin Film Transistor), les diodes électroluminescentes organiques OLED (Organic Light Emitting Diode). Le ZnO est employé, également, dans divers applications optoélectroniques comme des redresseurs, des filtres, des résonateurs pour les communications radio et dans le traitement d'image. Dû à leurs propriétés catalytiques et leur stabilité chimiques, les TCO sont employés comme des capteurs chimiques très sensibles dans la détection des gaz oxydés ou réduits et même les gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone (CO).

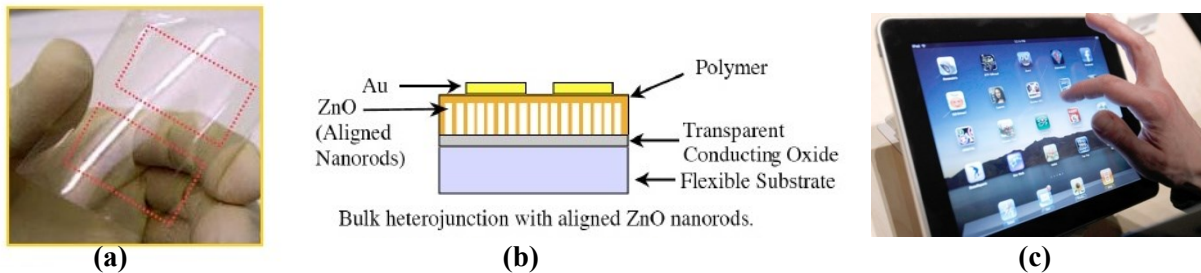


Figure.3. Illustration de diverses applications technologiques des TCO : (a)- Transistor à base de films de ZnO utilisé dans les circuits flexibles. (b)- Cellule solaire organique à base des nanofils (nanowires) de ZnO. (c)- Ecran tactile.

2. L'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain aussi dénommé dioxyde d'étain ou oxyde stannique est un produit chimique de formule SnO_2 prenant l'apparence d'une poudre blanche particulièrement fine. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par Daubree et Deville. Particulièrement, les propriétés physiques et chimiques de SnO_2 ont été en grande partie étudiées, vu les propriétés physiques et chimiques qu'il possède.

2.1. Propriétés générales

L'oxyde d'étain est un semiconducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [11,12]). Ce matériau présente des propriétés optiques et électriques améliorées liées à la densité d'électrons libres telle que la conductivité électrique qui est de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO_2 présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs [11,13-14] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

Il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...) [15].

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (Moh Scale)	7.8

Tableau.1. Propriétés physiques de SnO_2 [16].

2.1.1. Propriétés cristallographiques

Le dioxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise suivant une structure tétragonale de type rutile (Figure.4). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm). Elle contient six atomes : deux atomes d'étain (Sn) et quatre atomes d'oxygène (O). 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 isocèle.

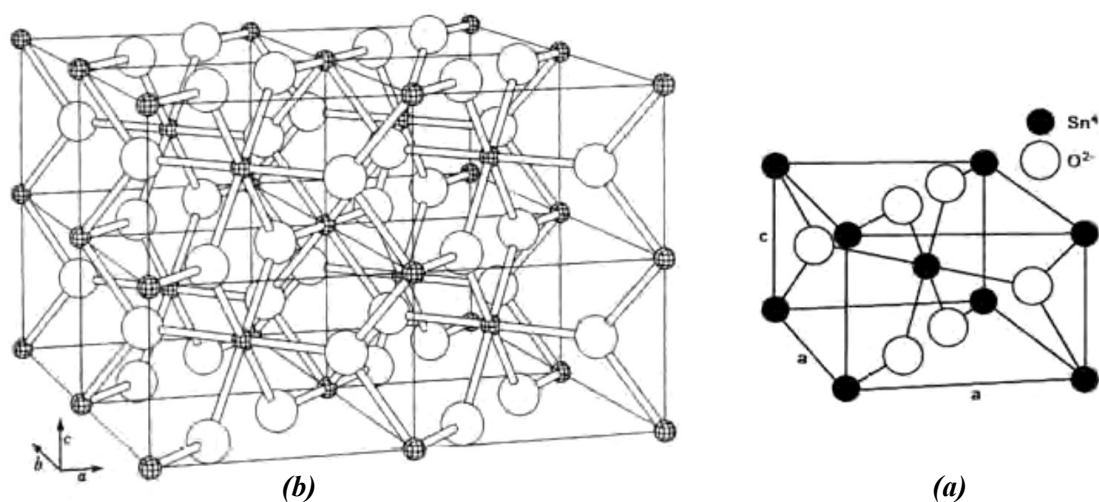


Figure.4. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain :(a) La maille élémentaire. (b) La structure Rutile.

- L'oxygène est en position $4f$ (groupe d'espace $P42/mnm$) donnée par :

($u ; u ; 0$), ($1-u, 1-u ; 0$), ($1/2+u ; 1/2-u ; 1/2$) et ($1/2-u ; 1/2+u ; 1/2$) avec $u = 0,31$.

- L'étain occupe la position $2a$ donnée par : ($1/2 ; 1/2 ; 1/2$) et ($0 ; 0 ; 0$).

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain. La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en $[101]$ ou $[110]$ mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C , les films déposés sont amorphes.

2.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semiconducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (E_g). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible. Ce qui veut dire qu'il présente une forte transmission dans la gamme spectrale du visible. En plus, il possède une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge

2.1.3. Structure électronique de bandes d'énergie

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :
$$\begin{cases} \text{O} : 1S^2 2S^2 2P^4 \\ \text{Sn} : 4d^{10} 5S^2 5P^2 \end{cases}$$

Les ions Sn^{4+} ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau S et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction. A cause du champ électrique du cristal, les niveaux S des cations non équivalents se séparent en $\Gamma 1+$ et $\Gamma 4+$ mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO_2 , l'état $\Gamma 1+$ est au-dessous de l'état $\Gamma 4+$ (Figure.5).

En 1974, J.L.Jacquemin fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour préciser la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [17] qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en $k = 0$. Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [18-19] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau P de l'ion O^{2-} puisque la couche $2P^6$ est pleine [20]

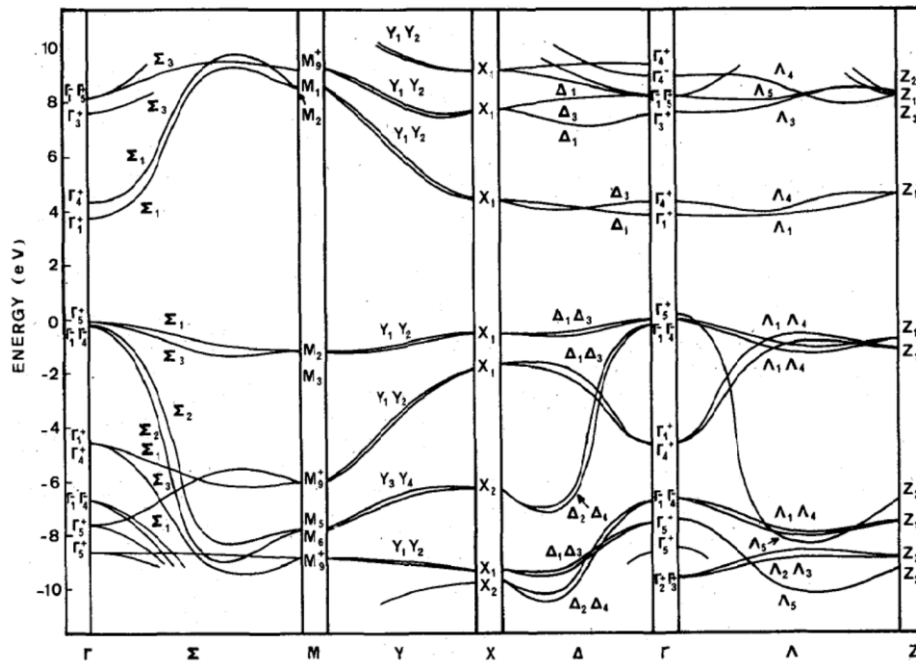


Figure.5. La structure électronique des bandes de SnO2 [20].

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($k = 0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. En lequel les électrons peuvent être excités à la bande de conduction sans aide des phonons.

2.2. Importance technologique

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel important du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semiconducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne conductivité électrique et une résistance chimique considérable. Ces propriétés permettent un grand nombre d'applications dans le domaine des capteurs de gaz et dans celui des cellules photovoltaïques ainsi que le domaine optoélectronique, notamment, dans la conception nanocristalline à base de colorant. Le dioxyde d'étain est sans doute le plus utilisé des oxydes TCO dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques.

Le dioxyde d'étain, également, très utilisé dans l'industrie des céramiques opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ jaune, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bleu-gris, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ rose).

2.2.1. Capteurs de gaz à semiconducteurs

Il existe plusieurs capteurs chimiques qui se distinguent par le type de couche sensible. Citons par exemple le micro capteurs à base de SnO_2 . Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semiconducteur commercial en 1968 destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. Les capteurs de gaz à base de SnO_2 présentent une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). L'addition de palladium (Pd) améliore la détection de CH_4 à 400-450°C [21,22] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut citer aussi l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrOX/SnO_2 pour une meilleure détection du monoxyde d'azote. La Figure.6. présente la réponse type d'un capteur à base de SnO_2 . Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.

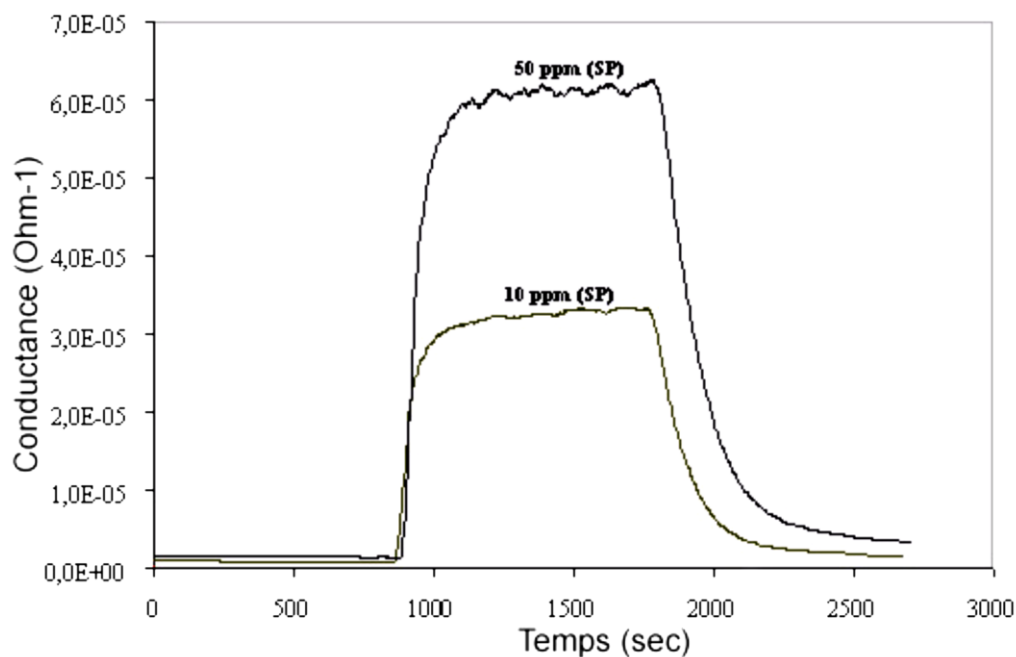
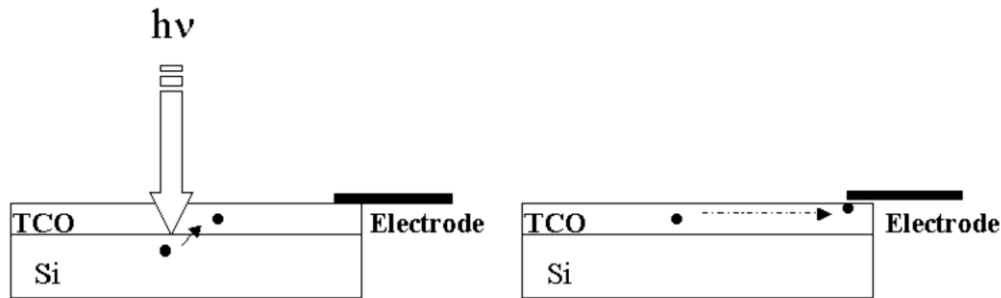


Figure.6. Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain à l'éthanol [23].

2.2.2. Applications photovoltaïques

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de

conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (Figure.7). Pour être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à une conductivité électrique plus forte possible : on parlera alors de couche TCO : Transparent Conductive Oxyde.



Conversion des photons en électrons par le silicium

Conduction des électrons vers l'électrode par la couche TCO

Figure.7. Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

Tentons de voir la position de l'oxyde d'étain vis à vis des autres couches TCO qui sont actuellement utilisées. Le tableau 4 présente une correspondance entre les propriétés clef dans la réalisation de photopiles et les couches TCO répondant le mieux à ces propriétés :

Propriétés	Matériau
Meilleure transparence	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure conductivité	In ₂ O ₃ :Sn
Meilleur contact avec Si	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
Meilleure stabilité thermique	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure résistance mécanique	TiN, SnO ₂ :F
Meilleure stabilité chimique	SnO ₂ :F
Plus faible toxicité	ZnO:F, SnO ₂ :F
Plus faible coût de fabrication	SnO ₂ :F

Tableau.2. Choix des couches TCO dans les photopiles [24].

Comme on peut le voir sur le tableau.2, les couches d'oxyde d'étain dopé fluor (SnO₂:F) font partie des plus fréquemment référencées. En effet, l'oxyde d'étain dopé (à l'antimoine ou au

fluor), peut présenter des densités de porteurs d'environ 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} et de fortes transmissions optiques dans le domaine de visible (supérieures à 90%).

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les propriétés suivantes :

(i) couche conductrice : forte valeur de conductivité électrique dans le cas d'un SnO_2 dopé fluor ou antimoine.

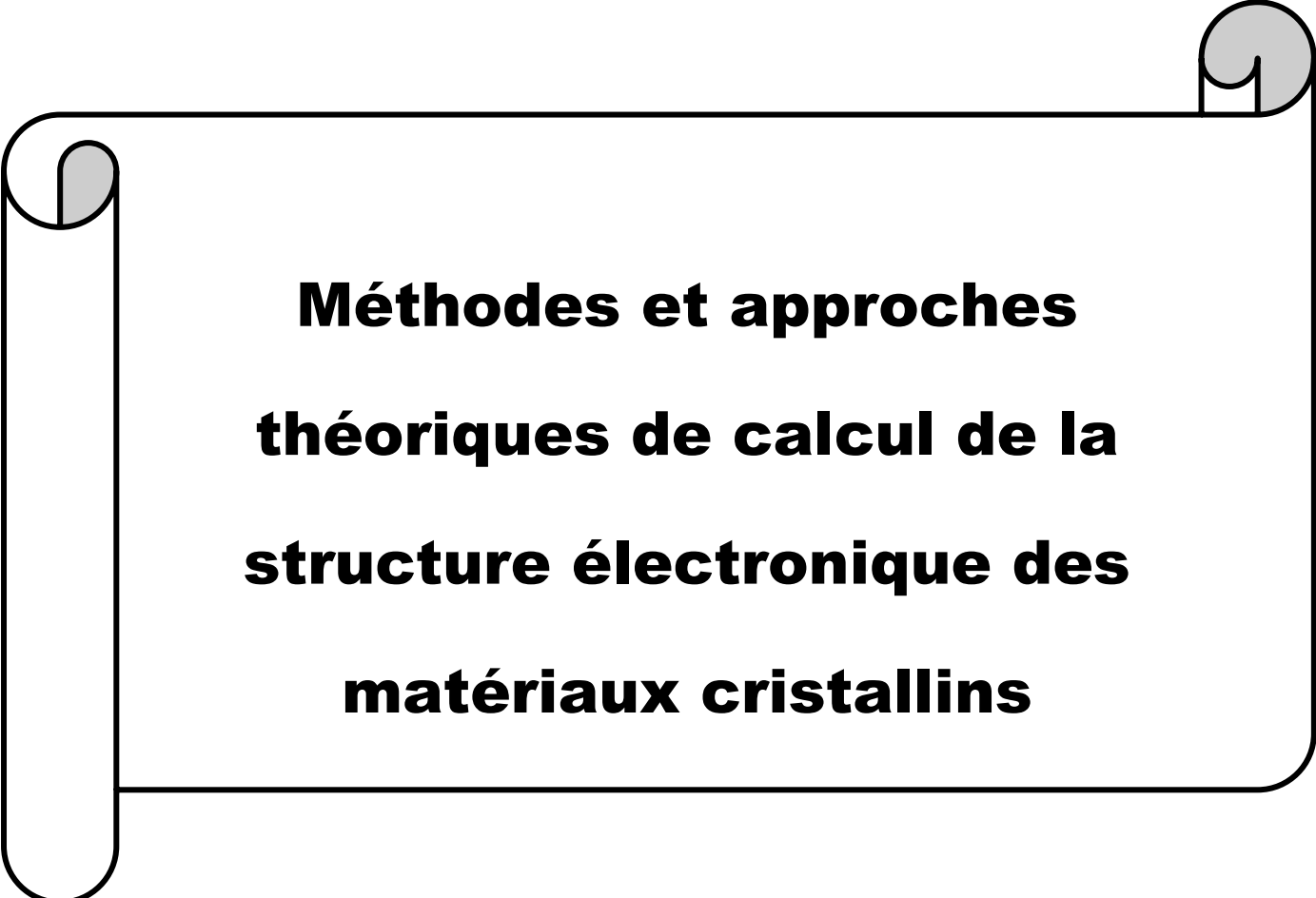
(ii) couche barrière de protection chimique : En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.

(iii) couche antireflet/anticouleur.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés structurales, optiques et électriques de oxydes transparents conducteurs en illustrant leur intérêt technologique dans différents domaines industriels. Cette importance technologique est due à la fois à leur transparence et à leur bonne conductivité électrique.

Nous avons concentré nos études sur le dioxyde d'étain (SnO_2) en exploitant ses différentes propriétés cristallographiques et optoélectroniques. Cette étude est menée vu l'importance de ce matériau dans différentes applications technologiques surtout dans les processus de la détection des gaz et les cellules photovoltaïques. Cet intérêt technologique porté par ce matériau est lié à ses propriétés structurales qui influent par conséquence sur ses propriétés optoélectroniques telles que la structure de bandes d'énergie et la densité d'états (DOS). Dans le prochain chapitre, nous proposerons une étude théorique détaillée de ces différentes propriétés qui sera munie à des mesures expérimentales.



**Méthodes et approches
théoriques de calcul de la
structure électronique des
matériaux cristallins**

Introduction

Du moment que les oxydes TCO tels que In_2O_3 , SnO_2 et ZnO présentent un grand intérêt technologique. Nous proposons, dans ce qui suit, une étude détaillée de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques (DOS) de dioxyde d'étain (SnO_2). Cette étude est très importante pour comprendre les différentes propriétés optoélectroniques de SnO_2 . En effet, les propriétés optoélectroniques d'un semi-conducteur sont fortement liées à sa structure de bandes d'énergie et à la distribution d'états d'énergie des électrons (c'est-à-dire à la densité d'états électronique). La modélisation de la densité d'états électronique peut nous renseigner sur le nombre d'états électroniques possédant une énergie quantifiée dans le matériau. Par conséquent, elle nous donne plus de détails sur les propriétés de transport et de diffusion des porteurs de charges. En plus, la DOS peut nous informer sur toutes les transitions quantifiées permises des électrons dans les atomes de la maille élémentaire qui constitue le solide. La modélisation de la structure électronique de dioxyde d'étain (SnO_2) est associée à une simulation numérique basée sur des méthodes et des approximations théoriques.

1. Méthodes et approches théoriques de calcul de la structure électronique des matériaux

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les formalismes théoriques qui fournissent des informations utiles sur l'arrangement électronique des systèmes continus, nous citons le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ainsi que d'autres approches théoriques utilisées dans le cadre de cette théorie pour le calcul de la DOS en tenant compte de certains paramètres et conditions imposés par le système étudié. Mais tout d'abord, nous fournirons l'ensemble de quelques concepts théoriques nécessaires à la compréhension de cette théorie.

2. Hamiltonien Moléculaire

Au début du XXIème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui permet de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires à partir de la résolution d'une équation stationnaire appelée équation de Schrödinger [25] :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Avec

E présente l'énergie totale du système de particules élémentaires ;

Ψ est la fonction d'onde (fonction propre) de système de particules élémentaires

H Présente l'hamiltonien de système de particules élémentaires.

Pour un système possédant N noyaux et M électrons, le problème général peut être posé sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le système. Le problème à traiter est alors un problème de $(N+M)$ particules en interaction électromagnétique L'hamiltonien exact du cristal résultant des forces électroniques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est :

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2)$$

T_n L'énergie cinétique des noyaux

T_e : L'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} L'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons

V_{e-e} L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

Une solution exacte de l'équation.1 est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée. Les trois principales méthodes de simplification généralement utilisées sont :

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- L'approximation de Hartree-Fock (HF)
- Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière condensée [26]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et par conséquent leur mouvement est bien plus rapide. On considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées \vec{r} des électrons et paramétriquement des coordonnées \vec{R} des noyaux. L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle.

2.2. Approximation Hartree-Fock

Pour les systèmes polyélectroniques, il n'existe de solutions exactes de l'équation.1 vu leur complexité intrinsèque notamment la présence de termes de répulsion coulombienne dans l'hamiltonien qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de surmonter cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule. Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [27].

2.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique des matériaux. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines [28]. Les approches théoriques de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. Cependant, dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction d'onde multiélectronique est remplacée par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. En plus, la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système). Alors que la densité électronique est seulement fonction de trois variables. Il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

2.3.1. Approximation de Hohenberg et Kohn

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920[29]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les

contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [30]. Pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

- Dans la première théorie, Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(r)$.

$$E = E[n(r)] \quad (3)$$

Dans la deuxième théorie, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exact de l'état fondamentale et que la densité qui mène à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamentale $n_0(r)$.

$$E(n_0) = \min E(n) \quad (4)$$

n_0 : Densité de l'état fondamentale.

En d'autres termes, il existe une correspondance entre la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$ et le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ et donc entre $n_0(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 . Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'énergie totale de Hohenberg et Kohn est décrite par :

$$E[n(r)] = F_{HK}[n(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)n(r)d^3r \quad (5)$$

F_{HK} présente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn exprimée par :

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (6)$$

Où \hat{T} est 'opérateur de l'énergie cinétique des électrons en interaction et \hat{V} l'opérateur de potentiel d'interaction des électrons avec les noyaux.

La fonctionnelle $F_{HK}[n]$ est universelle pour nimporte quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ est connu, alors il sera relativement facile de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de

l'état fondamental pour un potentiel extérieur. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[n]$.

2.3.2. Equations de Kohn et Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [31] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $n_0(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif $V_{eff}[n]$ donné par :

$$V_{eff}[n] = V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (7)$$

V_H est le potentiel de Hartree (l'interaction Coulombienne classique entre les électrons) ;

V_{xc} présente le potentiel d'échange et de corrélation ;

V_{ext} exprime le potentiel d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le potentiel d'échange et de la corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\widehat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (8)$$

Par conséquence, la fonctionnelle d'énergie totale exprimée dans l'équation (5) peut être remplacée par l'expression suivante : $E_S[n] = T_S[n] + V_{eff}[n]$

D'où :

$$E_S[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (9)$$

T_S est l'énergie cinétique du système sans interaction.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien nanoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui peuvent être résolues analytiquement.

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] | \psi_i(\vec{r}) \rangle = \varepsilon_i | \psi_i(\vec{r}) \rangle, \dots \dots i = 1, \dots, N \quad (10)$$

La densité d'états électroniques est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n | \psi_i(\vec{r}) |^2 \quad (11)$$

Les équations (7) et (10) donnent les équations de Kohn-Sham. Leur résolution doit être faite d'une manière auto-cohérente. C'est-à-dire, en démarrant d'une densité électronique initiale

pour laquelle un potentiel effectif est calculé à partir de l'équation.9 et par conséquent une nouvelle densité électronique est obtenue. A partir de cette dernière, un nouveau potentiel effectif sera calculé.

2.3.2.1. Approximations de la fonctionnelle d'échange et de la corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{xc}[n]$ qui figure dans l'équation.9 exprime tous les effets qui résultent des interactions entre les électrons. Ces effets peuvent être classés en trois catégories : Les effets de l'échange, de la corrélation dynamique et de la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électronique. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit.
- L'effet de corrélation dynamique qui désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne.
- L'effet de corrélation non dynamique qui provient du fait que les fonctions électroniques sont formulées en termes de particules indépendante. Il s'agit de la correction de « *self-interaction* » qui doit conduire à un captage correct du nombre de paires d'électron.

Donc, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation doit être prise en compte ainsi que la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} repose sur diverses approximations théoriques telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

a). Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) repose sur l'hypothèse que la fonctionnelle d'échange et de corrélation ne dépend que de la valeur locale $n(r)$. C'est-à-dire, dans le cadre de cette approximation, le système non homogène est traité comme étant un système localement homogène. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] d^3\vec{r}$$

(12)

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène. Kohn et Sham ont aussi élaboré, pour les systèmes magnétiques, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) dont l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (13)$$

La LDA suppose que $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale et décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(r)$ de corrélation $\varepsilon_c(r)$

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (14)$$

b). Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle était moins judicieuse en comparant avec les résultats expérimentaux. Car les systèmes atomiques où moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. C'est pour cette raison que le gradient de la densité électronique a été introduit en menant à une approximation non-locale du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation). La GGA a été développé de manière à prendre en compte la variation spatiale de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première). De manière générale, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) f[n(r), \nabla n(r)] d^3r \quad (15)$$

$f[n(r), \nabla n(r)]$ présente la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique $n(r)$ et son gradient $\nabla n(r)$.

L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer la fiabilité de la LDA. Différentes versions GGA ont été élaborées. Nous citons la version la plus utilisée de Perdew et Wang [32] où bien encore la version modifiée de Perdew et Wang (MPW : Modified Perdew Wang). Nous citons également les fonctionnelles d'échange B88 (Back88), Perdew86 et PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

c). Fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ)

Pour améliorer la fiabilité de l'approche théorique GGA, une approche améliorée est introduite appelée La fonctionnelle de Tran et Blaha notée mBJ (*modified Becke Johnson*). C'est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (GGA). Cette approche semilocale est introduite afin de modifier la GGA pour pouvoir simuler aussi la structure de bandes du matériau, y-compris le gap.

2.3.2.2. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham (KS) est basée sur le fait que les fonctions d'onde ψ_j sont prises comme une combinaison linéaire d'orbitales ϕ_i , appelé les orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \phi_i(K, r)$$

(16)

Où $\phi_i(K, r)$ expriment des fonctions de base et C_{ji} des coefficients de développement.

Les orbitales de Kohn- Sham ne sont pas identiques aux orbitales de Hartree-Fock (HF). Ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel.

Donc, la résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. En raison de symétrie dans la première zone de Brillouin, les calculs seront simplifiés. Cette résolution se fait suivant un processus itératif en utilisant un cycle d'itération auto cohérent. Un certain ensemble de paramètres tels que la densité d'états, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être pris en considération. Ce choix de paramètres permet de minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision.

2.4. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

Le calcul analytique et numérique de la structure électronique des systèmes polyélectronique (fonction d'onde électronique ainsi que la structure de bandes d'énergie et la densité d'états électronique,....etc.) a connu une amélioration importante au cours de ces dernières années. Dans ce contexte, les chercheurs ont développé des techniques de calcul basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe afin de calculer les fonctions d'onde électroniques. Ces méthodes sont mises en évidence dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Parmi ces méthodes, nous citons :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals : LCAO) très adoptées pour le calcul des bandes "d" des métaux de transition.
- Les méthodes des ondes planes orthogonalités (Orthogonalized Plane Wave Method : OPW) qui sont mieux adaptés aux bandes de conduction de caractère "s-p" des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave Method : APW) et les méthodes de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR), qui sont appliquées dans une variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises en point par Andersen, telles que la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave Method : LAPW) et la méthode des orbitales "Muffin-Tin" linéarisées (Linearized Muffin-Tin Orbitals : LMTO). Ces méthodes linéarisées permettent de gagner plusieurs ordres de grandeurs et réduire le temps de calculs.

2.4.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937 Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article[33] .Il a introduit des ondes planes augmentées comme des fonctions de base pour résoudre les équations a un électron, qui correspond aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Il a adopté une configuration approximative du champ de potentiel dans un environnement atomique qui correspond à l'approximation de Muffin-Tin (MT). En effet, au voisinage du noyau atomique, le potentiel est de la forme de "Muffin-Tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon R_a et entre les atomes le potentiel est choisis constant si bien que le mouvement de l'électron est gouverné par l'équation de Schrödinger pour une particule libre dont les solutions sont bien connues. En plus de lisser le potentiel dans la zone interstitielle qui peut s'avérer assez vaste dans certains cas, un potentiel Muffin-Tin comprend des discontinuités aux bords des sphères atomiques ce qui peut représenter un sérieux inconvénient, au moins du point de vue mathématique. La figure.1. présente le schéma du principe de la méthode APW basée sur le potentiel Muffin-Tin.

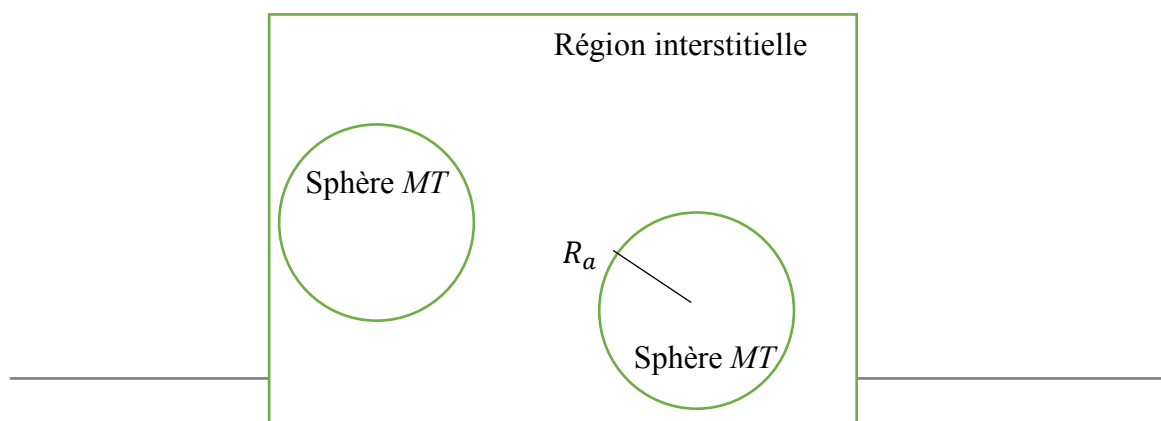


Figure.1. Potentiel "Muffin-Tin".

La cellule primitive est divisée en deux types de région :

- Des sphères (MT) de rayon R_a concentrées autour de tous un emplacement atomique constitutif.
- Une région interstitielle restante.

Par conséquence, les fonctions d'onde du réseau cristallin sont développées dans des bases de calcul déférentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et solution sous forme des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (17)$$

Où R_a est le rayon de la sphère MT.

Ω exprime le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont des coefficient du développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

k est le vecteur d'onde et G un vecteur du réseau réciproque

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (18)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Ces fonctions radiales sont ainsi des fonctions orthogonales a tout état électronique propre.

Cette orthogonalité sera disparue à la limite de sphère MT.

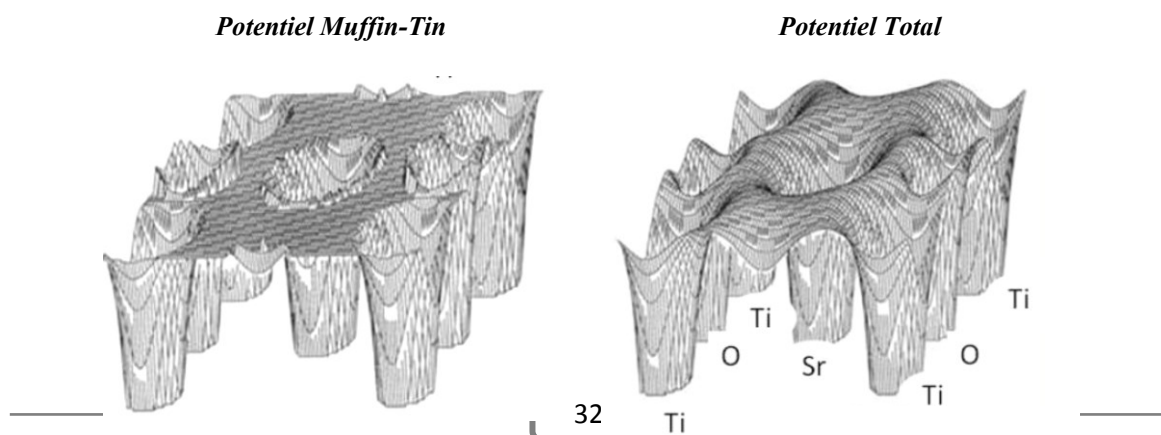


Figure.2. Exemple de Muffin-Tin potentiel. Coupe de potentiel dans le plan (110) de SrTiO₃[34].

Slater justifie le choix particulier des ondes planes par ce qu'il est possible de les prendre comme des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est considéré constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans les cas de potentiel sphérique de type MT et lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrée, et des moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer les continuités de la fonction $\phi(r)$ au bord de la surface de sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, les fonctions d'ondes individuelles calculées pour les nouveaux coefficients A_{lm} deviennent des fonctions compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères MT, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r)$ prise à la surface MT ($r = R_a$). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur $U_l(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Ce qui entraîne une discontinuité du potentiel et par conséquent une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celle proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonction radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.4.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW), les fonctions de base dans les sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonction radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ des fonctions radiales doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (19)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l , assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde augmentées $\phi(r)$ deviennent, ainsi, les fonctions de base de la méthode LAPW données par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases}$$

(20)

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que le coefficient A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieure des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, U_l peut être développées en fonction de ses dérivées \dot{U}_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (21)$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette approche, les calculs perdent leur précision en entraînant des erreurs sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ en comparant avec la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Malgré ces erreurs de calculs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande gamme énergétique. Lorsque cela devient impossible, on peut généralement diviser la gamme énergétique en deux parties. Ce qui est d'une grande simplification par rapport à la méthode APW.

2.4.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom "Full-Potentiel".

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (22)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (23)$$

2.4.3.1. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U et \dot{U} sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Par conséquent, les états de semi-cœur seront confondus avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW,

Alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, le calcul doit être effectué en modifiant E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, le rayon de la sphère MT doit prendre une grande valeur.

Finalement, il faut noter que les diverses valeurs de E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la méthode de calcul FP-LAPW, la structure électronique doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

2.4.4. Méthode LAPW avec les Orbitales Locales (LAPW+ LO)

Afin d'améliorer la méthode LAPW ainsi que la linéarisation (C-à-d augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, une base composée par des orbitales locales (LO) est ajoutée [35]. Ces orbitales locales sont des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (24)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie au lieu d'utiliser plusieurs fenêtres. Une orbitale locale est définie pour un l et m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en

considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basés sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

2.5. Code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implantée dans un code de calcul appelé code "WIEN2k". Ce code est constitué d'un ensemble de programmes informatiques permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides cristallins. Le code WIEN2k permet de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [36], les minéraux [37], les surfaces des métaux de transition [38], les oxydes non ferromagnétiques [39], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [40]. À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [41] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne de l'Autriche. Le code a été distribué pour la première fois en 1990. Il existe plusieurs versions de code WIEN dont le WIEN93 et WIEN97 qui ont été par la suite améliorés pour donner le code WIEN2k [42]. L'écoulement et l'utilisation des différents programmes de WIEN2k sont illustrés dans l'organigramme de la figure.3.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon de la sphère.

LSTART : Il permet de générer les densités atomiques et déterminer aussi la manière de traitement des orbitales atomiques dans le calcul de la structure de bande autant que états de cœur ou sans orbitales locales. Ce programme est utilisé pour générer le potentiel atomique tronqué au rayon Muffin-Tin.

SYMMETRY : Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels. Il génère, également, l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

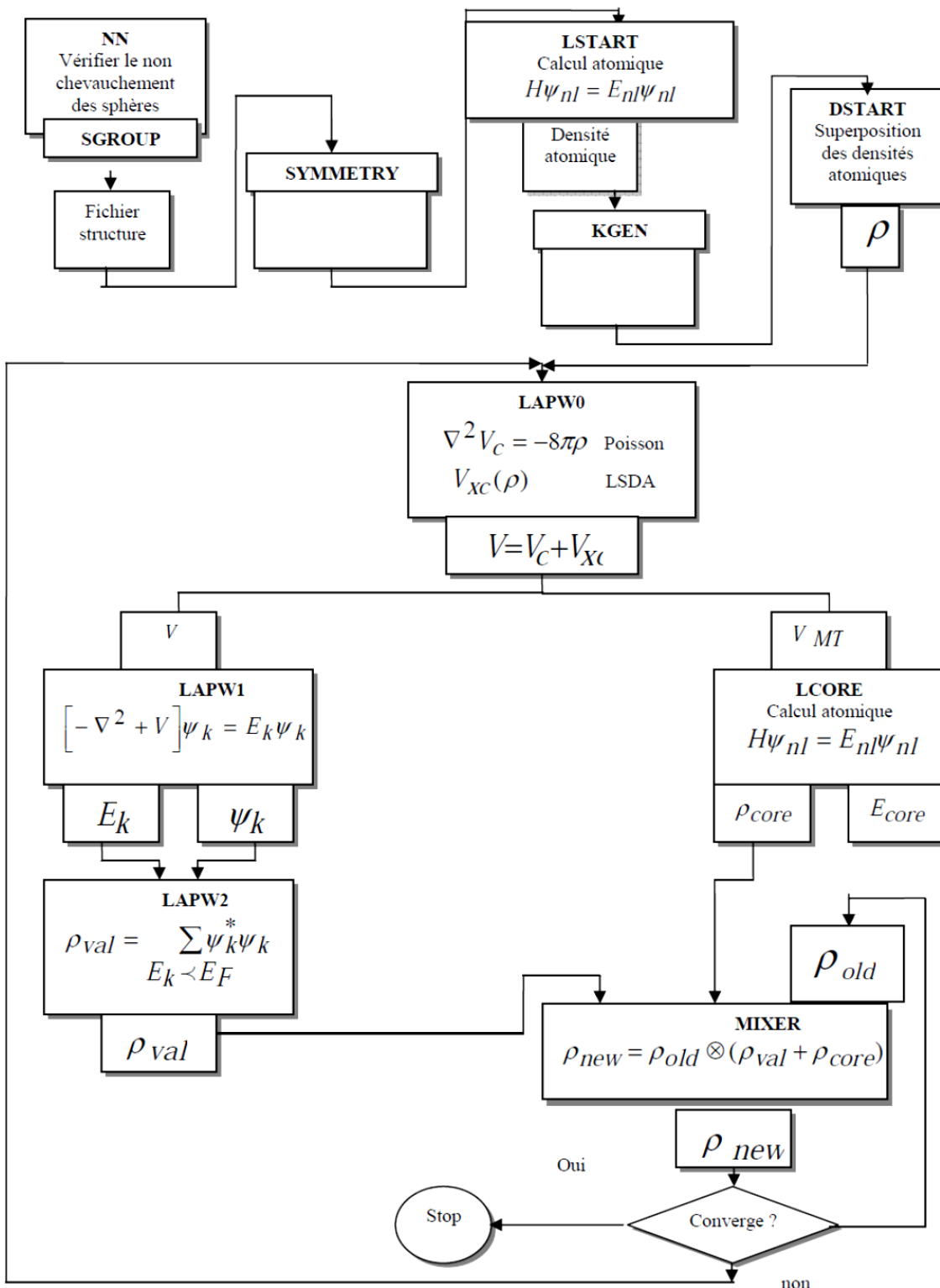


Figure.3. L'organigramme du code WIEN2k.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : Il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Il calcule les états de cœur et les densités

MIXER : Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur) et vérifie le critère de convergence

3. Détermination des propriétés de l'état fondamental :

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

En résumé, le code WIEN2k permet le traitement des fonctions d'onde dans tout l'espace et sans aucune approximation sur leur forme (en ce sens, les potentiels calculés sont eux aussi exacts). C'est un code de type "Tous électrons" et "Potentiel complet". Donc, les calculs effectués sont extrêmement précis. Les calculs numériques élaborés dans ce mémoire sont effectués par ce code.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la majorité des méthodes et des approches théoriques utilisées pour le calcul de la structure électronique des matériaux cristallins. Ainsi, nous avons donné un aperçu général sur le code de calcul Wien2K qui sert à calculer la fonction d'onde, la structure de bandes d'énergie ainsi que la densité d'états des matériaux suivant la méthode FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous allons décrire les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique des matériaux. Ces méthodes de caractérisation constituent un outil expérimental puissant qui sert à identifier les différentes transitions intra et inter-bandes dans les matériaux semiconducteurs.

Résultats et Comparaisons

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la structure électronique du SnO₂ par les approches GGA et mBJ. Ces résultats numériques seront vérifiés en les comparant avec des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie de Perte d'Énergie d'Electrons (EELS) et effectués sur le SNO₂. Mais tout d'abord, nous effectuons un survol rapide sur le principe physique de cette méthode de caractérisation ainsi que sur les informations obtenues lors de son application.

2. Spectroscopie de Perte d'Énergie d'Electrons (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons est une méthode de caractérisation spécifique qui permet l'identification de la structure électronique et la composition chimique du matériau. Elle est basée sur la mesure des pertes d'énergie caractéristiques d'électrons obtenues après leur interaction inélastique par la surface du matériau. Le processus d'interaction est basé sur l'échange d'énergie entre les électrons incidents et la cible.

2.1. Principe de la méthode

Quand un faisceau d'électrons incident de moyenne ou basse énergie entre en contact avec un matériau, il peut interagir avec celui-ci de deux façons, en cédant de l'énergie au réseau des ions (phonons) ou aux électrons de valence (plasmons de surface). Certains de ces électrons incidents seront soumis à des interactions inélastiques avec le matériau cible. Ce qui signifie qu'ils perdront de l'énergie et que leurs trajectoires subiront une déflexion faible et aléatoire. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) consiste à mesurer cette perte d'énergie (ΔE) en utilisant un analyseur en énergie. Suite à certaines caractéristiques physiques liés au matériau cible, la valeur mesurée de ΔE sera interprétée. Ce qui permettra finalement de donner des informations sur la composition et l'environnement chimique de matériau.

2.2. Mécanismes d'interaction responsables des pertes d'énergie des électrons

Les spectres de pertes d'énergie des électrons rétrodiffusés par une cible solide révèlent des structures caractéristiques observées à $E_0 - E_c$ où E_0 est l'énergie initiale des électrons et E_c est une énergie caractéristique associée à l'excitation de phénomènes collectifs ou individuels.

- Les excitations collectives sont essentiellement les vibrations du réseau des ions (phonons) ou les oscillations des électrons de valence (plasmons de surface).
- Les excitations individuelles recouvrent deux sortes de phénomènes.

- (a). Vibrations de molécules, généralement adsorbées en surface, ou de groupements moléculaires.
- (b). Excitations des électrons du solide qui peuvent être de plusieurs types :
- La promotion d'un électron vers un niveau supérieur vide de sa propre bande électronique (transition intra-bande) ou d'une autre bande (transition inter-bande).
 - La création d'une paire électron-trou liés (rayons X).
 - Emission d'un électron secondaire par ionisation d'un atome.

Un exemple typique de la distribution des électrons réémis suivant leurs pertes d'énergie est représenté sur la figure.1.

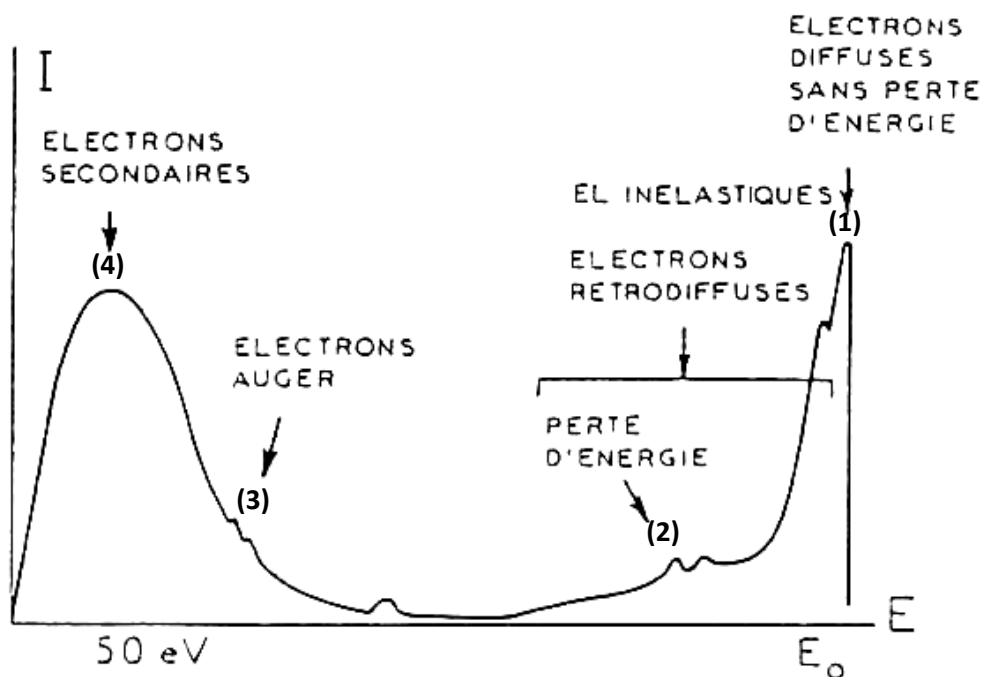


Figure. 1. Spectre typique de l'énergie des électrons réémis par une surface d'un solide [43].

Sur la figure.1, nous remarquons que l'énergie moyenne des électrons incidents a diminué. Une partie des électrons a interagi avec la matière a perdu de l'énergie. Le spectre typique obtenu peut être dissocié en quatre régions :

Région (1)

L'étude de la réponse spectrale montre qu'une partie des électrons primaires est rétrodiffusée élastiquement. Ils forment le pic élastique (1). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Notons que les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge

positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon. La spectroscopie EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) fait appel à cette partie de distribution des électrons qui consiste à mesurer le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement.

Région (2)

Dans cette région, on trouve les électrons primaires inélastiquement rétrodiffusés ayant perdu une partie de leur énergie après avoir subi un certain nombre de chocs inélastiques (Pic 2). La spectroscopie de perte d'énergie caractéristique (EELS) est associée à ces électrons. Notons que les pics de pertes d'énergie caractéristique sont adjacents au pic élastique.

Région (3)

Une catégorie importante des électrons secondaires est représentée par le pic 3, ce sont les électrons Auger. Ils caractérisent les espèces chimiques présentes à la surface de substrat. Ils sont essentiellement investigués par la spectroscopie Auger (AES).

Région (4)

Le reste du spectre est constitué d'électrons secondaires "vrais". Ce sont les électrons du solide excité par des collisions inélastiques et ils ne sont émis que s'ils possèdent une énergie supérieure à la barrière de potentiel de la surface du solide (substrat-vide). Ils possèdent une énergie cinétique très faible ≤ 50 eV. Le large pic 4 résulte de l'émission d'électrons secondaires vrais de grande intensité [45]. Nous notons que le fond continu n'apporte pas d'informations sur les liaisons chimiques [46,47].

2.3. Dispositif expérimental

Les spectroscopies EELS sont identiques à ceux utilisés pour la spectroscopie des électrons Auger (AES) et pour la spectroscopie de photoélectrons (XPS). Ces spectroscopies sont constituées essentiellement d'un canon à électrons dans lequel le faisceau d'électrons d'énergie E_0 est produit par émission thermoélectrique d'un filament chaud. La largeur de la distribution en énergie des électrons incidents dépend de la température du filament. Les électrons provenant de la cible traversent un système composé de trois lentilles L_1 , L_2 et L_3 dont le rôle est de focaliser les électrons émis à l'entrée de l'analyseur. Ce dernier est dispersif de type électrostatique. La différence de potentiel appliquée entre les deux déflecteurs de l'analyseur (hémisphères ou cylindres) crée un champ central (analyseur hémisphérique) ou

axial (analyseur cylindrique) qui disperse les électrons émis en fonction de leur énergie. Seuls seront sélectionnés par le diaphragme de sortie de l'analyseur, et par conséquent détectés, les électrons qui ont une énergie égale à l'énergie de passage (E_P) dans l'analyseur. Cette énergie dépend de la différence de potentiel ΔV appliquée entre les deux déflecteurs de l'analyseur.

$$E_P = K e \Delta V$$

(1)

K est une constante qui dépend des rayons de courbure R_1 et R_2 des deux déflecteurs de l'analyseur.

$$K = \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}$$

Le signal électronique émis par l'analyseur est ensuite amplifié par un multiplicateur d'électrons à dynode situé à la sortie de l'analyseur et dont le gain de l'ordre de 10^6 .

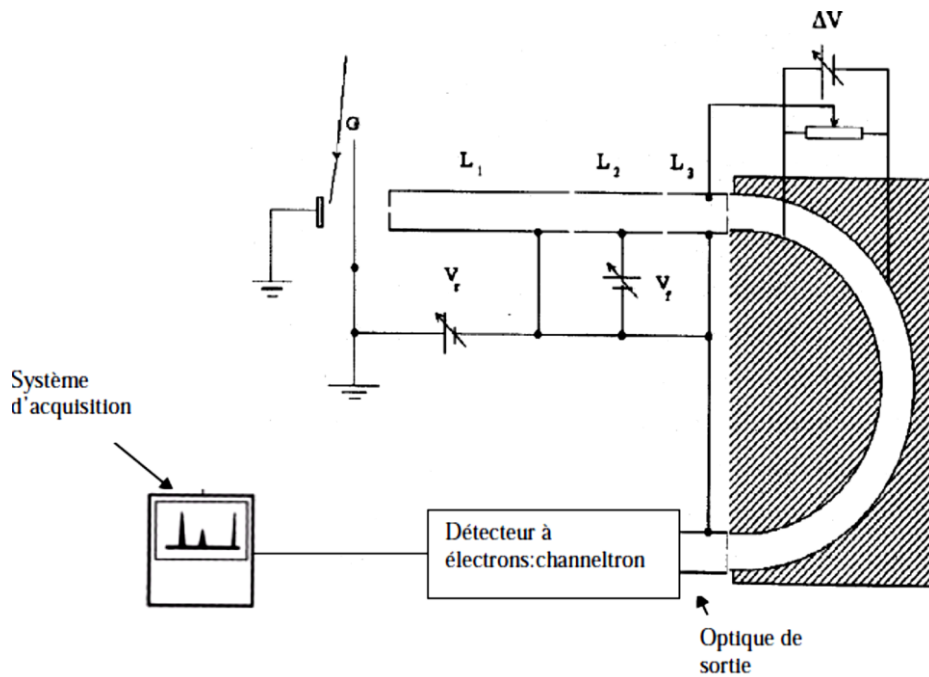


Figure.2. Schéma simplifié d'un spectromètre hémisphérique de pertes d'énergie (EELS).

La transmission T de l'appareil peut être représentée par le rapport entre le nombre d'électrons $N_s(E)$ à la sortie de l'analyseur et le nombre d'électrons $N_e(E)$ à l'entrée, soit :

$$T = \frac{N_s(E)}{N_e(E)}$$

(2)

Ce paramètre représente physiquement la probabilité pour un électron d'énergie E puisse arriver à la chaîne de réception. Pour avoir le compromis entre la transmission de l'appareil et

la réflexion des défecteurs, on doit choisir une énergie d'analyse E_p convenable. On utilise souvent $\Delta V = 66$ Volts qui correspond à une valeur d'énergie d'analyse E_p d'environ 80 eV. En réduisant l'énergie d'analyse, l'intensité du signal diminue, ainsi la résolution augmente et la transmission diminue.

3. Résultats obtenues et comparaisons

3.1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales consiste à déterminer les paramètres de structure d'un matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B' . Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan.

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

(3)

Où : E , B , V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

B' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

(4)

Le dioxyde d'étain (SnO_2) présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/mnm$. Pour déterminer la géométrie d'équilibre de SnO_2 , il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : le volume de la maille V , le rapport c/a et le paramètre interne u . On a procédé de la manière suivante :

- a). Optimiser le paramètre interne u_{equ} en utilisant une structure idéale.
- b). La valeur d'équilibre u_{equ} est utilisée ensuite pour optimiser le rapport c/a .
- c). Les valeurs ainsi déterminées u_{equ} et c/a_{equ} nous permet d'optimiser le volume et par suite d'aboutir aux paramètres d'équilibre a_{equ} et c_{equ} .

La figure.3. présente la variation de l'énergie totale calculée en fonction du volume utilisant l'approche GGA.

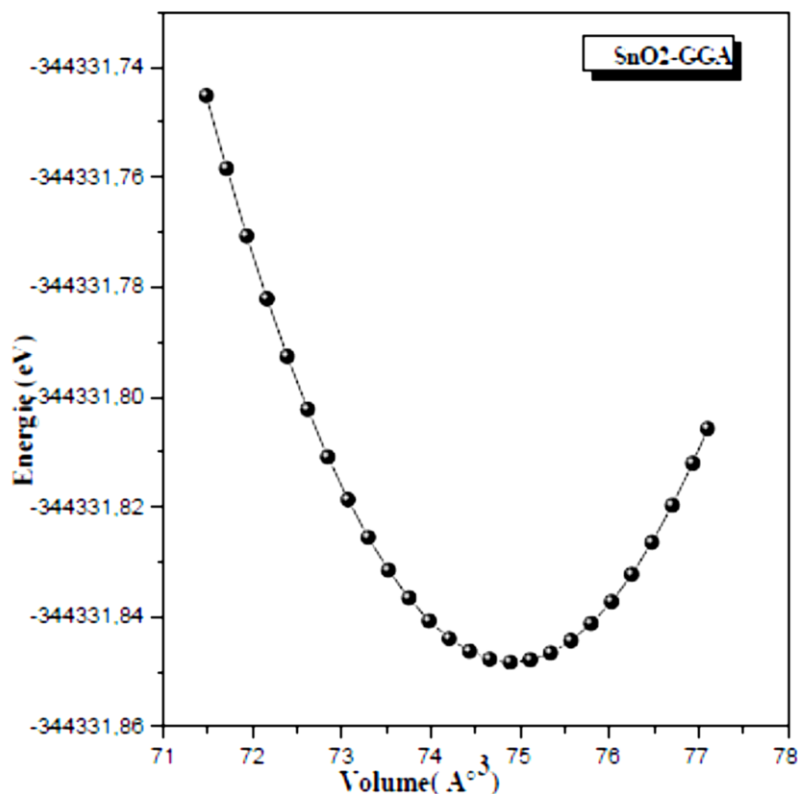


Figure.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SnO₂.

Les valeurs calculées sont exposées dans le tableau.1. La valeur du paramètre interne u est égale à 0.3070 par GGA et elle est égale à celui trouvé par LDA.

	Méthode	a (°Å)	c (°Å)	B	B'	u	V(°Å ³)
Nos calculs	GGA	4.8028	3.2799	181.1	4.9054	0.3070	75.6598
Exp [47]	--	4.7367	3.1855	205	7	0.3070	71471
Calc [48]	LDA	4.699	3.165	244.7	4.44	--	69.5539

Tableau.1. Paramètres de la structure d'équilibre de SnO₂ calculés suivant GGA.

Par comparaison, nous concluons que la valeur calculée surmonte légèrement le volume du réseau d'environ 5.61%. En plus, le module de compression B est inférieur de 11.65% par rapport à celui trouvé expérimentalement. Notons qu'un très bon accord des valeurs du paramètre interne u calculé par GGA.

3.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

3.2.1. Densité d'états électroniques (DOS)

La figure.4. présente la densité d'états électroniques (DOS) de SnO_2 calculée par les approches GGA et mBJ implantées dans le code WIEN2k. Nous remarquons une hybridation entre les états p de l'oxygène et les états s, p, d de la bande de valence de l'étain.

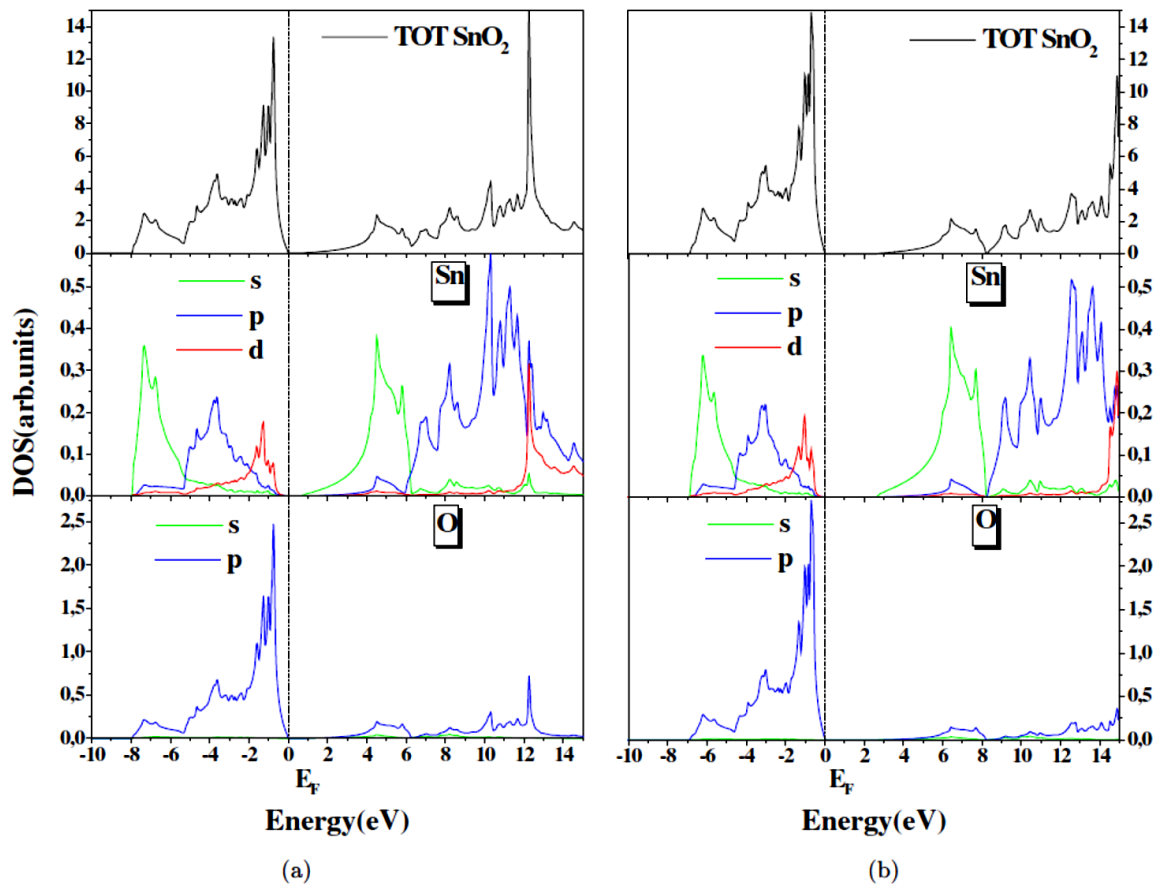


Figure. 4. Densité d'états de SnO_2 calculée suivant : (a) L'approche GGA. (b) l'approche mBJ.

Les résultats de la simulation numériques sont confrontés à des mesures EELS de SnO_2 (Figure.4). Les spectres de EELS sont enregistrés pour deux valeurs d'énergie primaire incidente (E_p) afin de pouvoir distinguer entre le comportement des plasmons de surface et plasmons de volume de SnO_2 [49]. Nous avons obtenu le même comportement traduit par un épaulement des pics de plasmons de surface et de volume de SnO_2 . Cela signifie que les plasmons de surface et de volume sont fortement liés. En plus, nous avons remarqué la présence deux autres pics EELS autour de 4 eV et 10 eV. Ces deux pics sont liés à des transitions interbande dans SnO_2 . A partir des résultats de la simulation, nous pouvons identifier les états électroniques responsables de ces transitions. En effet, la transition interbande enregistrée autour de 4 eV correspond aux états p et d de Sn et les états p de O. La transition interbande enregistré autour de 10 eV correspond aux états S de Sn.

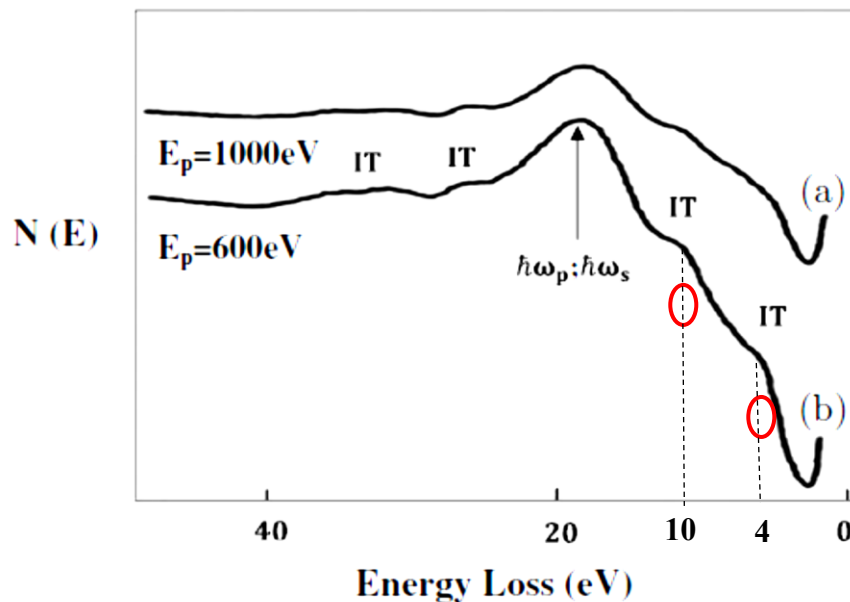


Figure. 4. Spectres EELS de SnO_2 enregistrés pour des énergies primaires de 1000 eV et de 600 eV.

3.2.1. Densité de charges

La figure.5. présente la densité de charges de SnO_2 calculée par les approches GGA et mBJ. Nous remarquons que la population électronique est élevée autour de l'oxygène. Cela peut nous donner une indication sur le type de la liaison chimique entre l'étain et l'oxygène.

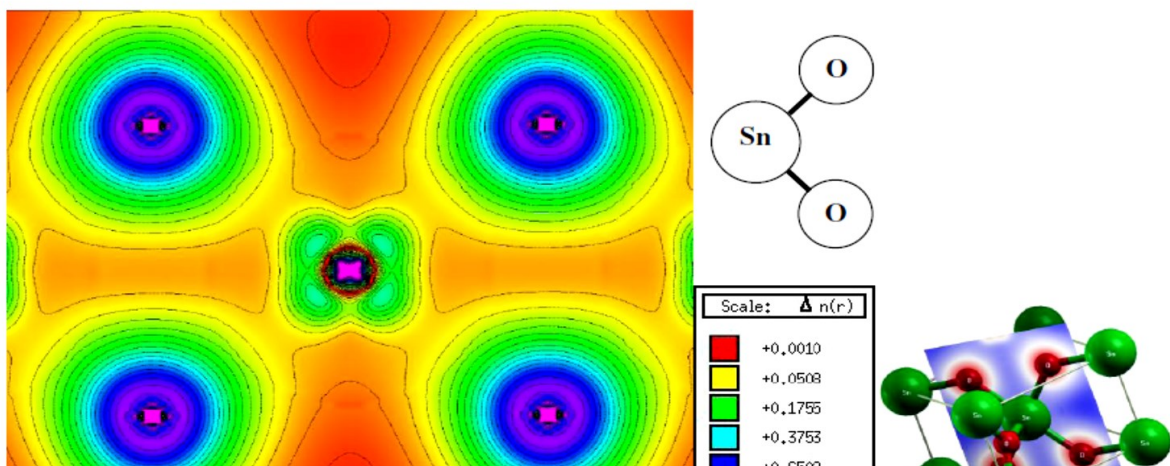


Figure.5. Densité de charges de SnO₂ (110) déduite par l'approche GGA.

En effet, dû à l'électronégativité de l'oxygène, nous déduisons que la liaison chimique Sn-O est de type ionique. En plus, la grande concentration de charges autour de O (couleur verte), rend cette liaison ionique, polarisée. Suivant les mesures EELS de SnO₂ (Figure.4), une énergie conséquente autour de 18 eV est nécessaire pour une vibration collective des électrons autour de l'oxygène.

Conclusion

La simulation numérique basée sur les approches GGA et mBJ a permis d'obtenir une description détaillée de la structure électronique de dioxyde d'étain (SnO₂) ainsi que de sa densité de charges. Cependant, elle doit être associée à des méthodes de mesure expérimentales telles que la Spectroscopie de Pertes d'Énergie d'Électrons (EELS) qui a permis de donner une description électronique fine en volume et en surface du matériau considéré. La compatibilité obtenue entre la simulation numérique et la spectroscopie EELS a permis de mieux comprendre le type des transitions électroniques ainsi que le type de liaison chimique de SnO₂.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons étudié la structure électronique du dioxyde d'étain (SnO_2) en adoptant une simulation numérique basée sur les approches théoriques GGA et mBJ. Le calcul numérique effectué a permis de déterminer la densité d'états électroniques (DOS) ainsi que la densité de charges de SnO_2 . Lors de la comparaison des résultats numériques trouvées avec les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie EELS, nous avons identifié le type des transitions électroniques dans le SnO_2 et nous avons constaté que les plasmons de surface et de volume sont fortement liés. En plus, la densité de charges électroniques obtenue par l'approche GGA a permis de déduire une grande concentration de charges autour de l'oxygène. Ceci signifie que la liaison ionique de SnO_2 est une liaison polarisée. Le spectre de perte d'énergie de SnO_2 a permis d'évaluer l'énergie de cette liaison ionique polarisée qui est autour de 18 V. La présence d'une telle liaison est très importante dans un matériau. Car elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde.

A la fin, nous concluons que la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) présente une bonne sensibilité pour une analyse fine du matériau en surface et en volume. En plus la simulation numérique menée dans ce travail assimilée à la spectroscopie EELS a permis de donner une étude judicieuse des propriétés électroniques de SnO_2 .

Références

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, p. 399, (1996).
- [2] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [3] K. Badeker, Ann. Phys. vol 22, p. 749, (1907).
- [4] www.scopus.com.
- [5] A. Zylbersztein and N.F. Mott, Physical Review B, vol 11(11), p. 4383-4395, (1975).
- [6] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, Journal of Materials Research, vol 10(11), p. 2842-2848, (1995).
- [7] E. Elangovan, K. Ramamurthi, vol 249, p. 183–196, (2005).
- [8] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, vol 93(1) p.92-97 ,(2009).
- [9] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, vol 87(3), p. 1-3, (2005).
- [10] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y 1998, vol 83(5), p. 2631-2645 (1998.)
- [11] Kohnke E.E, vol 23, p. 1557-1562, (1962).
- [12] Reimann K. and Steube M, vol 105, p. 649-652, (1998).
- [13] J. Maier and W. Goepel, vol 72, p. 293-302, (1988).
- [14] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, vol 4, p. 195-202, (1965).
- [15] M. Gaidi « Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).
- [16] K. Kessairi « Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain » Thèse de Magister, Université d'Oran, (2003).
- [17] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan, vol 15, P. 916, (1960).
- [18] F. Summitt, J. Marleyj, et A. Borrellini, J. Phys. & Chem. Solids, vol 25, p. 1465, (1964).
- [19] L. D. LOCH, J, vol 110, p. 1081, (1963).
- [20] L. Jacquemin, p. C3-255, (1974).
- [21] Y. Farber, F. Khonsari-Arefi, J. Amouroux, vol 241, p. 282, (1994).
- [22] C. Oehr, H. Suhr, vol 155, p. 65, (1987).
- [23] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux vol 3574, p. 1, (2000).
- [24] R. Gordon, vol. 25, N° 9, p. 52, (2000).

Références

- [25] E. Schrödinger, , Phys. Rev., vol. 28, N° 6, p. 1049-1070, (1926).
- [26] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Der. Physik., vol 84. p. 457, (1927).
- [27] J. C. Slater, Phys. Rev., vol. 34, p. 1293, (1929).
- [28] **T. Ziegler, Chem. Rev., vol. 91, N° 5, p. 651– 667, (1991).**
- [43] G.A. Harrower. Phys. Rev. B. Vol. 104. N° 1, 1956, 52-56.
- [44] “Analyse structurale et chimique des matériaux”, J.P.Eberhart, Dunod, France (1997).
- [45] “Surface Analytical Techniques”, Livre de J.C. Riviere, Clarendon Press, Oxford (1990).
- [46] “Surface Analysis by Electron Spectroscopy”, G.C.Smith, , Updates in Applied Physics & Electrical Technology (Hardcover), (1994).
- [47] “ The investigation of the electron behavior of SnO₂ by the simulation methods GGA and mBJ associated with the EELS experimental analysis technique”, Z. chelahi chikr, A. mokadem, M. Bouslama, F. Besahraoui, M. Ghaffour, A. Ouerdane, K. Boulenouar, N. Chauvin, B. Benrabah. Surf. Rev. Lett. Vol.20, 2013, 1350050-1350058.L. Thomas, Proceedings of the Royal Society of London. Series A 114 (768), p. 561–576, (1927).
- [30] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B., vol. 136, p. B864, (1964).
- [31] W.Kohn.L.J.Sham, Phys. Rev., vol. 140, p. A1133, (1965).
- [32] J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang., Phys.Rev.B., vol. 33, p. 8800, (1986).
- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev.B., vol. 12, p. 3060, (1975).
- [34] Karlheinz Schwarz, "Computation of Materials Properties at the Atomic Scale", Chapitre (10) Institute de la Chimie des Matériaux, Université Technique de Vienne, Autriche.
- [35] D.singh, Phys. Rev. B., vol. 43, p. 6388, (1991).
- [36] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B., vol. 42, p. 2051, (1990).
- [37] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, vol. 81, p. 545, (1996).
- [38] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., vol. 74, p. 1387, (1995).
- [38] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., vol. 81, p. 1038, (1998).
- [40] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., vol. 75, p. 3545, (1995).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Comput. Phys. Commun., vol. 126, p. 294, (2000).
- [42] P. Blaha, Comput. Phys. Commun., vol. 59, p. 300, (1990).
- [43] G.A. Harrower. Phys. Rev. B. Vol. 104. N° 1, 1956, 52-56.
- [44] “Analyse structurale et chimique des matériaux”, J.P.Eberhart, Dunod, France (1997).

Références

- [45] “Surface Analytical Techniques”, Livre de J.C. Riviere, Clarendon Press, Oxford (1990).
- [46] “Surface Analysis by Electron Spectroscopy”, G.C.Smith, , Updates in Applied Physics & Electrical Technology (Hardcover), (1994).
- [47] “ The investigation of the electron behavior of SnO₂ by the simulation methods GGA and mBJ associated with the EELS experimental analysis technique”, Z. chelahi chikr, A. mokadem, M. Bouslama, F. Besahraoui, M. Ghaffour, A. Ouerdane, K. Boulenouar, N. Chauvin, B. Benrabah. Surf. Rev. Lett. Vol.20, 2013, 1350050-1350058.