



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie  
Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie du raffinage**

Présentée par : **DERKAOUI Imane**

**NAHAL Khadidja**

*Thème*

---

**Etude des Propriétés Thermodynamique et Structure  
Cristalline du dioxyde D'étain « SnO<sub>2</sub> »**

---

Soutenu le, 08 / 11 / 2020

**Devant le Jury :**

M. AISSAT Miloud	Président	M.C.B	CU-Tissemsilt
M. HAID Slimane	Encadreur	M.A.B	CU-Tissemsilt
M.CHALALI Rachid	Examineur	M.C.B	CU-Tissemsilt
M.LADAG Soufaine	Examineur	M.C.B	CU-Tissemsilt

**Année universitaire : 2019-2020**

**Résumé :** Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et Thermodynamiques de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation était traité par différentes approximations GGA, LDA et mBJ. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que  $\text{SnO}_2$  possède un caractère de semi-conducteur à bande interdite large (gap) directe égale 3.74eV situé à la direction de L-L, avec un paramètre de réseau  $a=b=4.673\text{\AA}$  et  $c=3.143\text{\AA}$ . Enfin, pour les propriétés thermodynamiques, les résultats obtenus concernant la température de Debye, module de compressibilité, la capacité thermique a volume constant et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés.

**Mots Clés :**  $\text{SnO}_2$ , DFT, GGA, mBJ, les propriétés structurales et thermodynamiques.

**Abstract:** In this work we studied the structural, electronic and thermodynamic properties of tin dioxide  $\text{SnO}_2$ , using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations GGA, LDA and mBJ. The obtained results showed that the  $\text{SnO}_2$  compound has a direct wide band gap equal to 3.74eV located at the L-L direction, with lattice constant of  $a=b=4.673\text{\AA}$  et  $c=3.143\text{\AA}$ . Finally, for thermodynamic properties, the results obtained concerning the Debye temperature, compressibility modulus, the thermal capacity at constant volume and the entropy informed us that these materials are very rigid, non-deformable and are highly ordered.

**Keywords:**  $\text{SnO}_2$ , DFT, GGA, mBJ, structural and thermodynamic properties.

**ملخص:** في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والديناميكا الحرارية لثاني أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة GGA، LDA، و mBJ أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن مركب لثاني أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  له فجوة واسعة النطاق مباشرة تساوي 3.74 eV تقع في اتجاه L-L. بطول شبكة  $a = b = 4.673\text{\AA}$  و  $c = 3.143\text{\AA}$ . أخيراً، بالنسبة للخصائص الديناميكية الحرارية، فإن النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بدرجة حرارة دوباي، ومعامل الانضغاط، والقدرة الحرارية في الحجم الثابت والانتروبياً أبلغتنا أن هذه المواد صلبة للغاية، وغير قابلة للتشوه في درجة حرارة عالية وضغط مرتفع.

**كلمات البحث:**  $\text{SnO}_2$ , DFT, GGA, mBJ, الخصائص الهيكلية والديناميكا الحرارية

Tout d'abord, Nous remercions Dieu tout puissant qui nous avons donné la force pour terminer ce travail. Nous tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, Nous avons l'honneur d'exprimer nos gratitudees à monsieur **HAIID Slimane** Maître assistant classe **B**, pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique. La qualité de ses conseils, le soutien et la confiance qu'il nous accordés, nous avons permis de réaliser le présent travail dans les meilleures conditions. Recevez ici mos profond respect.

Nous remercions énormément Monsieur **AISSAT MILOUD**, Maître assistant classe **A** Centre Universitaire Tissemsilt pour avoir accepté la présidence de jury.

Un grand remerciement à Monsieur **LADAG Soufiane** , Maître de conférence classe **B** et Monsieur **CHALALI RACHID** Maître de conférence **B**, Centre Universitaire Tissemsilt pour l'acceptation de juger ce mémoire.

Et enfin, nous ne pouvons pas clôturer cet avant-propos sans exprimer nos remerciements à nos amis du Département de Science et Technologie, et particulièrement notre promotion du Master 2 qui m'ont offert l'esprit du travail et le soutien moral.

**DERKAOUI Imane**

**NAHAL Khadidja**

## ***Chapitre I: Méthodes de calcul***

I.1 : Introduction .....	02
I.2. l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal.....	02
I. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	04
I.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	05
I.5. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	07
I.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	07
<i>Théorème 1</i> .....	07
<i>Théorème 2</i> .....	08
I.5.2 <i>Les équations de Kohn –Sham</i> .....	08
I.5.3 : <i>Résolution des équations de Kohn et Sham</i> .....	10
I.6. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation .....	11
I.6.1. <i>Approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	11
I. 6. 2. <i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	12
I.6.3 : <i>Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)</i> .....	12
I. 7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou FP-LAPW .....	14
I. 7. 1. <i>La méthode des ondes planes (APW)</i> .....	14
I.8. Wien2k.....	17
Références bibliographiques.....	18

## ***Chapitre II : Les matériaux binaires et leurs applications***

II.1 : Introduction.....	20
II.2 : Les composés binaires .....	21
II.3 : Dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	22
II.3.1: Préparation de SnO <sub>2</sub> .....	23
II.3.2 : Propriétés de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	24
Propriétés physiques.....	25
Propriétés chimiques.....	25
Propriétés optiques.....	25
II.4 : Structure cristallographique.....	26
II.5. Structure et propriétés électronique.....	27
II.6: Applications de l'oxyde d'étain.....	28
Références bibliographiques.....	29

## ***Chapitre III: Résultats et discussions***

III.1. Introduction.....	31
III. 2. Détails de calcul.....	31
III.3. Les Propriétés Structurelles.....	32
III.4. Les Propriétés Electroniques .....	35
III.4.1 :Structure des bandes.....	35
III.4.2 : Densité des états (DOS).....	36
III.5.Les Propriétés Thermodynamiques .....	38
III.5.1.Volume.....	38
III.5.2.Module de compressibilité (Bs).....	39
III.5.3. Température de Debye ( $\theta_D$ ).....	40
III.5.4. Chaleur spécifique à volume constante (Cv).....	41
III.5.5.L'entropie (S).....	42
Références bibliographiques.....	43
.....	44

# Introduction Générale

La science des matériaux connaît un grand intérêt, en raison de l'importance de la matière dans la vie humaine. En particulier, les matériaux semi-conducteurs qui ont des propriétés physiques spécifiques et varient sont très importants pour construire des générations de composants de haute technologie, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes. Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un oxyde métallique inorganique de type n qui a une propriété semi-conductrice avec une grande bande interdite, il est parmi les matériaux oxydes conducteurs transparents TCO (En anglais : **Transparent Conducting Oxides**), La conductivité des films de  $\text{SnO}_2$  dépend essentiellement des lacunes d'oxygène, plus les lacunes plus l'affaiblissement de la qualité des films minces [**Huang et al, 2010**].  $\text{SnO}_2$  est un matériau intelligent qui est largement utilisé pour de nombreuses applications tels que les super-condensateurs, les photo-catalyseurs, les batteries, les dispositifs électroluminescents, etc.

Après cette introduction générale qui donne des flashes d'information sur notre axe de recherche et sur notre composé étudié, ce manuscrit est organisé comme suit :

- **Le premier chapitre** expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de  $\text{SnO}_2$ .
- **Le deuxième chapitre** est consacré à une présentation sur le matériau dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dans lequel on aborde les propriétés physique, chimique, optique et les propriétés cristallographiques ainsi que les différentes applications de  $\text{SnO}_2$ .
- **Le troisième chapitre (Résultats et discussions)** regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, **une conclusion générale** résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées.

---

[**Huang et al., 2010**]: Huang, Y., Li, G., Feng, J. and Jhang, Q. (2010). Investigation on structural, electrical and optical properties of tungsten-doped tin oxide thin films," Thin Solid Films, Vol. **518**, pp. 1892-1896

## I.1. Introduction aux Méthodes de calcul

L'étude des différentes propriétés des matériaux tel que les propriétés électroniques, structurales, optiques...ect, est basée sur la détermination de leurs structures. L'étude des propriétés des matériaux par simulation et modélisation est basé actuellement sur trois méthodes sont :

**Les méthodes empiriques :** On utilise l'expérience pour trouver les paramètres physiques d'un modèle.

**Les méthodes semi-empiriques :** Mixage des paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prévoir d'autres propriétés à déterminer.

**Les méthodes ab-initio :** qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ce dernier dit aussi méthodes de premier principe, elles sont basées sur les concepts de la mécanique quantique, et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales, passant par différentes approximations de simplification <sup>[1]</sup>

## I.2. l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal

La mécanique classique est insuffisante pour expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides. Il faut donc faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante  $\Psi$ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger <sup>[2]</sup> indépendante du temps qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux au sein du formalisme de la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger des états stationnaires (indépendante du temps) s'écrit sous la forme :

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du cristal,  $\Psi$  sa fonction propre et E représente l'énergie propre du système. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction qui sont la répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) <sup>[3]</sup>.

Pour un système chimique donné, l'hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire comme suit [3-5]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (I.2)$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les formes explicites suivantes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n} \quad \text{Est l'opérateur énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \quad \text{Est l'opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} \quad \text{Est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad \text{Est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron)}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \quad \text{Est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).}$$

Où  $Z_k$  représente le nombre atomique de l'atome  $k$ ,  $e$  est le module de la charge de l'électron,  $m_e$  et  $M_n$  la masse des électrons et noyaux respectivement.

$\vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons.

$\vec{R}_k, \vec{R}_{k'}$  : définissent les positions des noyaux.

Pour un système possédant M atomes et N électrons, le problème à traiter est un problème à (M+N) particules en interactions électromagnétiques. La complexité du problème devient trop importante sauf pour le cas simple de l'atome d'hydrogène. Des simplifications deviennent essentielles, les trois simplifications généralement utilisées sont:

1. L'approximation de Born-Oppenheimer,
2. Approximation de Hartree -Fock,
3. Théorie de la fonctionnelle de Densité



### I. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer <sup>[6]</sup> ; il propose une approche basée sur la grande différence de masse et de vitesse entre le noyau et l'électron. Ou cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio. Ainsi, le système peut être comparé à un nuage d'électrons gravitant autour d'un champ de noyaux fixes. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\Psi(R)$  et d'une autre fonction d'onde décrivant les positions des électrons  $\Psi_{el}(r;R)$  :

$$\psi(r_i, R_A) = \psi_i(r_i, R_A)\psi_n(R_A) \quad (I. 3)$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies mettant en jeu seulement, les effets électroniques des molécules pour des positions nucléaires fixées. Les seules particules à considérer sont désormais les N électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux : Le terme d'énergie cinétique des noyaux est négligé et le terme de répulsion noyaux-noyaux  $V_{M-M}$  est égal à une constante. L'Hamiltonien du système sera donc à :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (I. 4)$$

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I. 5)$$

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de manière significative le degré de complexité, l'équation électronique restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps (elle dépend des coordonnées de tous les électrons et en raison de leur interaction mutuelle, elle ne peut pas être découplée) <sup>[6]</sup>. Cette équation n'a pas de solution exacte (sauf dans le cas très particulier des ions hydrogénoïdes) et reste trop complexe pour être résolue dans des calculs utilisant les ressources informatiques. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour arriver à une solution effective de l'équation pour le cas réel des matériaux, notamment par le couplage de l'approximation de Hartree-Fock.

### I.4. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock<sup>[7,8]</sup> suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène le système complexe de N électrons à un système d'un seul électron. L'Hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron:

$$H = \sum H_i \quad (I.6)$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale)  $\psi_i(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (I.7)$$

Avec 
$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (I.8)$$

$$U(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_k|}$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|}$$

Où :

$U_i(r_i)$  est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux ( $k$ ).

$\vec{R}_k$  : est la position fixe des noyaux  $k$ .

$V_i(r_i)$  est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier est approximée par le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (I.9)$$

Et 
$$E = E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (I.10)$$

$$\text{Avec} \quad \hat{H}_i \psi = E_i \psi \quad (\text{I. 11})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion la fonction d'onde totale doit être anti symétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour remédier à cela, Fock<sup>[9]</sup> a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli ou la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

Une expression de la fonction d'onde  $\psi$  est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater <sup>[10]</sup>.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_N) & \psi_N(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 12})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation

$$\psi_i(r_i) = \phi_i(r_i) \alpha \xi_i \quad \text{avec } \xi_i \text{ la variable de spin } (\pm \frac{1}{2})$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r))\psi_i(r) + V_X\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I. 13})$$

Où  $V_X$  est le terme d'échange ajouté

$$V_X\psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_i^*(r') \psi_i(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (\text{I. 14})$$

La théorie de la Hartree-Fock est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Une théorie plus puissante pour les solides est la théorie fonctionnelle de la densité.

### I.5. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais: Density Functional Theory) énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, cette dernière remplace la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La DFT consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn<sup>[11]</sup>.

#### I.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1**: L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.15)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie.

Dans le cas d'un système à  $N$  électrons en interaction plongés dans le potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad (I.16)$$

On a:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (I.17)$$

Et :

$$V^{ext}[\rho(r)] = V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (I.18)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (I.19)$$

Où  $F_{HK}$  contient la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

**Théorème 2** : pour un potentiel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité  $\rho$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental.

$$E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

Avec

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{I.21})$$

La densité par rapport auxquelles on minimise doit vérifier la condition

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{I.22})$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser l'expression (I.15) sous la contrainte (I.22)

$$\left[ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (\text{I.23})$$

Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable principale.

### ***1.5.2 Les équations de Kohn -Sham***

Les équations de Kohn et Sham, <sup>[12]</sup> publié en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique. Ils constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

Kohn et Sham ont introduit la notion d'un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la même densité électronique dans son état fondamental  $\rho_0(r)$  que le système des électrons en interaction. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de  $N$  électrons sans interaction implique.

La résolution de  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes : *c'est les équations de Kohn et Sham.*

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (I.24)$$

Avec :

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

$V_H$  : Est le potentiel de Hartree

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.25)$$

$V_{XC}(r)$  : Le potentiel d'échange et corrélation.

Dans cette expression (I.25)  $E_{XC}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

La seconde utilise le potentiel effectif dans les  $N$  équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir  $\varphi_i$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.26)$$

Avec

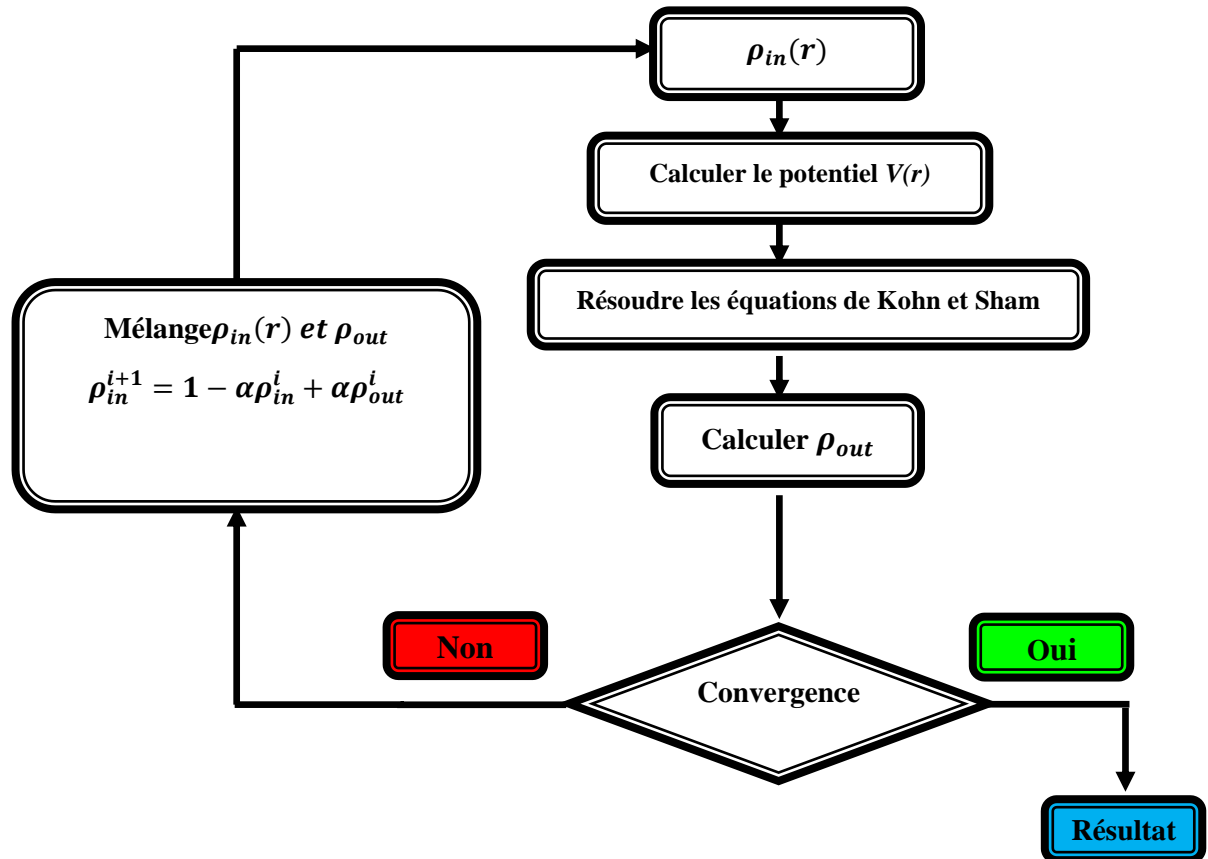
$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{XC} \quad (I.27)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions monoélectroniques  $\varphi_i$ :

$$\sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.28)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

## I.5.3 : Résolution des équations de Kohn et Sham



**Figure I.1:** La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

## I.6. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation

Le formalisme développé par H-K-S (**Hohenberg\_Kohn\_Sham**) est en principe exact à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et corrélation, plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte.

Malheureusement celle-ci demeure encore inconnue et tous les calculs DFT sont en pratique réalisés avec des approximations pour cette fonctionnelle, Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

En effet, deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA)* et *l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA)*.

### I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (En anglais: Local Density Approximation) proposée par Kohn et Sham en 1965 <sup>[13]</sup> est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. En fait, en tout point  $r$  de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation réelle est remplacée par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (I.29)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  et une partie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (I.30)$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac <sup>[14]</sup> est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (I.31)$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte.



### I. 6. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se base sur le modèle du gaz d'électrons et admet une densité électronique uniforme. Néanmoins, les systèmes atomiques ou moléculaires sont généralement très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale, on peut admettre que tous les systèmes réels sont inhomogènes ce qui signifie que la densité électronique possède une variation spatiale. Le concept du GGA consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (I.32)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_X^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] + \varepsilon_C^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (I.33)$$

### I.6.3 : Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elles sousestiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson <sup>[19]</sup> ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 <sup>[20]</sup>, il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ( *modified Becke JohnsonPotentiel*), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{X,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma'(r)}} \quad (I.34)$$

Avec :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \text{ Représente la densité des électrons.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} V \phi_{i,\sigma}^*(r) V \phi_{i,\sigma}(r) \quad \text{Représente la densité de l'énergie cinétique.}$$

Le paramètre  $c$  est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{I.35})$$

Avec:

$V_{\text{cell}}$  est le volume de la maille élémentaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ . Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

Et  $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$  dans l'équation (I.34) représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) <sup>[21]</sup> qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = \frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{I.36})$$

Où :

Le terme  $x_{\sigma}$  est déterminé d'après une équation non linéaire contient  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  et  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  et le terme  $b_{\sigma}(\mathbf{r})$  est calculé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{B \pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (\text{I.37})$$

### I. 7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou FP-LAPW :

Trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est la principale difficulté rencontrée lorsqu'on veut appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de structures électroniques dans les solides. En se basant sur les propriétés de symétrie de translation inhérentes au solide périodique infini, Bloch [22] a supposé que celles-ci peuvent prendre la forme d'une fonction ayant la périodicité du réseau multipliée par une onde plane. En théorie, les ondes planes s'imposent donc naturellement comme une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, elles peuvent se révéler insuffisantes quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex : les excitations des états du coeur).

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème [23]. La première est la base APW (Augmented Plane Wave) introduite par Slater [24], qui a remarqué qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT) (sphères), ces derniers (le potentiel et les fonctions d'onde) sont similaires à ceux d'un atome : ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon  $R$ .

#### I. 7. 1. La méthode des ondes planes (APW)

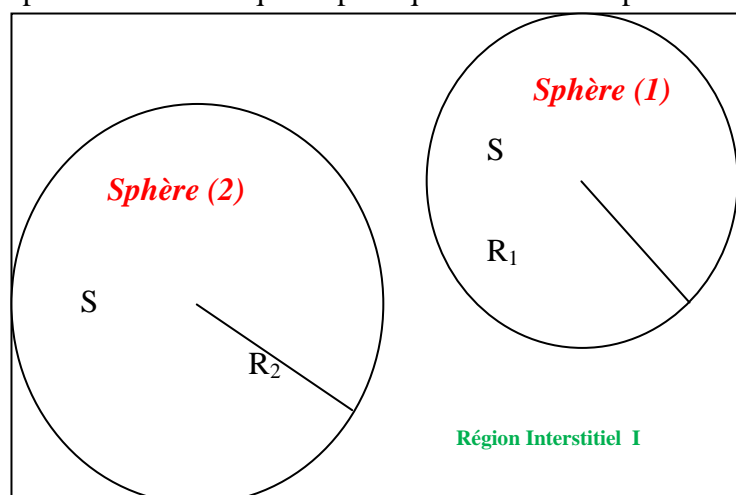
Selon l'approximation APW la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne chevauchent pas entre elles et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure. I.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

2- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II)

**Figure I.2 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.



A la base de ces données, la fonction d'onde  $\varphi(r)$  s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{I.38})$$

Où :

$\Omega$  : Représente le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : Représentent les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique  $Y_{lm}$ .

$K$  : Représente le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

$G$  : Le vecteur du réseau réciproque.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.39})$$

$V(r)$  est le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation <sup>[25]</sup>.

Slater a justifié l'emploi de ces fonctions en précisant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés d'une manière à garantir la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y parvenir, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes dans les régions interstitielles. On obtiendra alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l}} \sum_{R_l} C_G J_l(|k + g|R_l) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{I.40})$$

$J_l$  est la fonction de Bessel donnée par :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

Au centre de la sphère se trouve l'origine. Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergies sont les coefficients variationnels de la méthode APW.

On remarque que l'équation (I.40) contient le terme ( $R_\infty$ ) au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour les quelles ( $R_\infty$ ) s'annule à la limite de la sphère. Et par conséquent, les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus ardu quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling<sup>[26]</sup> et par Andersen<sup>[27]</sup>.

### I.8. Wien2k :

Le code WIEN2k est un programme informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz <sup>[28]</sup> de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FPLAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace.

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed). Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes <sup>[29]</sup>: **x nn**, **x sgroup**, **x symmetry**, **x lstart**, **x instgen\_lapw**, **x kgen** et **x dstart**.

Quand un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : calcule le potentiel total à partir de la densité.

**LAPW1** : construit l'Hamiltonien et calcule par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

**LAPW2** : calcule l'énergie de fermi et les densités de valence.

**Lapwdm** : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

**lcore**: calcule les états de coeur pour la partie sphérique du potentiel.

**mixer**: mélanger les densités électroniques pour les états de coeur, semi-coeur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié

## Références bibliographiques

- [1] M. Springborg. « *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids* ». édité par Wiley (New York, 2000).
- [2] E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », Phys. Rev., vol. 28, 1926, p. 1049-1070
- [3] A. R. Leach, « *Molecular Modelling - Principles and Applications* ». Addison Wesley Longman Limited, (1996). [3] I. N. Levine. « *Quantum Chemistry* ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [4] I. N. Levine. « *Quantum Chemistry* ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications. New York, (1996).
- [6] M. Born and J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. **87**, 57 (1927).
- [7] R.G.Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [8] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [9] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [10] J. C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36 : 57, (1930).
- [11] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [14] Richard L. Martin, op. cit, p.479.
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978(1993).
- [18] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, 1997 (1989).
- [19] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [20] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [21] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).

- [22] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin. "Solid State Physics", (Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, 1976).
- [23] D. J. Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", (Kluwer Academic, 1994).
- [24] C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [25] K. Benguerine, "Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe », thèse de doctorat, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes, 2008.
- [26] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. **5**, 2041 (1975).
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, **12**, 3060 (1975)
- [28] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).



**II.1 : Introduction**

La science des matériaux comporte un nombre important de type des composées telles que les composés binaire, triaire et quaternaire et aussi un grand nombre des familles des matériaux comme les Pérovskites, les Heusser et les Cluster...etc. À ce titre, la science des matériaux, est un domaine très actif dans la recherche scientifique pour contribuer à la construction de technologies modernes et réponde aux besoins de marche industrielle.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux jouent habituellement un rôle important dans la sélection d'un matériau pour une application bien particulière. L'intérêt essentiel, réside sur la connaissance élémentaire de ces propriétés fondamentales et comment ces dernières peuvent être modifiées par de nombreux facteurs <sup>[1]</sup>, de cette raison dans ce chapitre, on va présentera une recherche brèves sur les composés binaires, en particulier le dioxyde d'étain (préparation, propriété, structure et leur applications).

- **Propriété des matériaux**

Chaque matériau possède des propriétés physiques et chimiques qui lui sont propres. Les principales propriétés sont la résistance à la rupture, l'élasticité, la masse volumique, la dureté, l'oxydabilité et la conductibilité, où :

- **Masse volumique:** La masse d'un certain volume de matériau.
- **Résistance à la rupture:** Capacité à bien supporter les forces extérieures.
- **Dureté:** Capacité d'un matériau à résister à la pression.
- **Elasticité:** Capacité d'un matériau à reprendre sa forme après avoir être déformé.
- **Oxydabilité:** Capacité d'un matériau à se transformer au contact de l'oxygène.
- **Conductibilité:** Capacité d'un matériau à transmettre la chaleur ou l'électricité.

Une autre propriété est la capacité d'un matériau à subir des déformations pour être façonné (Aptitude au façonnage) <sup>[2]</sup>.

**II.2 : Les composés binaires**

Chimiquement, un composé binaire est un composé chimique combinant deux éléments, où ces peuvent être ; à l'état gazeux, à l'état solide ou liquide. Dans ce manuscrit nous intéressons à l'étude des composés binaires l'état solide.

La famille des composés binaires de comportement semi-conducteur sont parmi les composés binaires l'état solide et ils sont très nombreux, parmi les quelle :

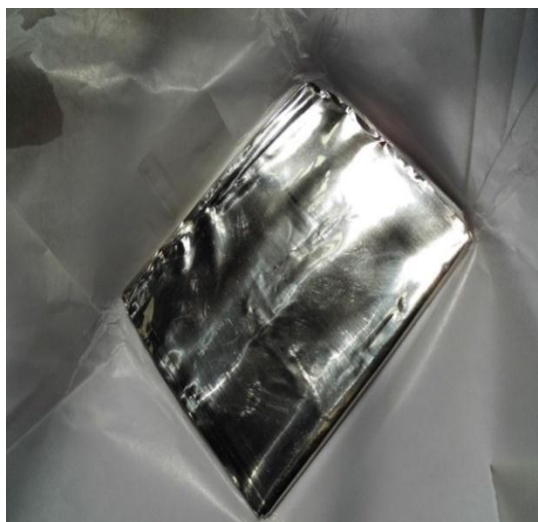
- Semi-conducteurs IV-VI.
- Semi-conducteurs III –V.
- Semi-conducteurs II-VI.
- .....ect

Notre étude est concentrée principalement sur l'étude des semi-conducteurs IV-VI. On particulier le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . Les composants de ce type présentent un grand intérêt dans de nombreux domaines d'application grâce à leurs propriétés particulières :

- Matériaux très abondants et disponibles, donc économiques.
- Matériaux facilement synthétisables et purifiables industriellement.
- Grand gap ( $E_g > 2.8$  eV, soit le domaine UV).
- Grande énergie de liaison excitonique ( $> 60$  meV).
- Grande résistance mécanique, thermique.
- Grande stabilité physico-chimique.

II.3 : Dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ 

L'étain est l'élément chimique de numéro atomique 50, de symbole Sn (du latin stannum). C'est un métal pauvre du groupe 14 du tableau périodique, (Voire **Tableau. II.1**).L'étain existe aux états d'oxydation 0, +2 et +4. À température ambiante le corps simple étain est un solide métallique (Voire la **Figure. II.1**).L'étain est connu depuis l'antiquité où il servait à protéger la vaisselle de l'oxydation et pour préparer le bronze. Il est toujours utilisé pour cet usage, et pour le brasage. Cet élément est peu toxique. Rare à l'état natif, l'étain est essentiellement extrait d'un minéral appelé cassitérite où il se trouve sous forme d'oxyde  $\text{SnO}_2$  (**Dioxyde d'étain**).



**Figure.II.1** : Montre une feuille d'étain pur

Position dans le tableau périodique	
Symbole	Sn
Nom	Etain
Numéro atomique	50
Groupe	14
Période	5 <sup>ème</sup> période
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Métal pauvre
Configuration électronique	[ Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$

**Tableau .II.1** : Position dans le tableau périodique.

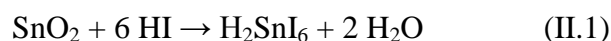
Donc, l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ou « Oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros « étain »), lui a été donné par le minéralogiste français **Beudant** en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle peut être transparente ou translucide, elle

est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1600 °C) [3]. Plus de ça, l'oxyde d'étain est parmi les oxydes semi-conducteurs transparents à cause de leur large bande interdite et le comportement métallique d'étain.

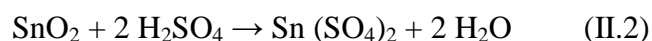
### *II.3.1: Préparation de SnO<sub>2</sub>*

Le dioxyde d'étain peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, SnO<sub>2</sub> est obtenu en insufflant de l'air chaud sur le métal fondu ou en oxydant, la vapeur d'étain vers 1700°C. L'oxyde obtenu est alors une poudre blanche particulièrement fine. Par voie humide, on l'obtient par action de l'acide nitrique sur l'étain, par précipitation d'une solution de sel stannique par l'ammoniaque ou par hydrolyse à l'ébullition en présence de sulfate de sodium. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par **Daubée** et **Deville** [4].

Le dioxyde d'étain est purifié par réduction jusqu'à l'étain puis combustion de ce dernier à l'air libre. Les oxydes d'étain se dissolvent dans les acides. Les acides halogénohydriques attaquent SnO<sub>2</sub> pour donner des hexahalostannates tels que [SnI<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. La réaction d'un échantillon attaqué par de l'acide Iod-Hydrique (HI) pendant plusieurs heures a été décrite :



De même façon, SnO<sub>2</sub> se dissout dans l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour donner le sulfate d'étain(IV) Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> comme suit:



$\text{SnO}_2$  se dissout dans les bases fortes pour donner des stannates, par exemple avec l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  pour donner du stannate de sodium  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ .

Le dioxyde d'étain commercial possède une surface spécifique. C'est pourquoi, il nous a semblé nécessaire de trouver une méthode de synthèse permettant d'aboutir à un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée après calcination à  $600^\circ\text{C}$ , la calcination étant nécessaire à la stabilisation du solide, afin de stabiliser le solide<sup>[4]</sup>.

Néanmoins, l'obtention d'une surface spécifique élevée n'est pas le seul critère des élections du mode de synthèse, outre la facilité de mise en œuvre de la méthode (rendement, durée, ...), la pureté du produit final se révèle également primordiale. En effet, la présence d'impuretés telles que des ions chlorures pourrait avoir un rôle inhibiteur dans les réactions catalytiques ou encore modifier les propriétés semi-conductrices de  $\text{SnO}_2$ . Afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et faciliter l'étude des interactions entre les gaz et la surface de  $\text{SnO}_2$ , il est nécessaire d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz sur le dioxyde d'étain. Ceci peut être réalisé par le biais d'une surface spécifique élevée. De plus, les phénomènes relatifs aux propriétés sensorielles et catalytiques sont principalement localisés à la surface des matériaux. Il est donc possible qu'une aire spécifique élevée puisse améliorer l'activité catalytique de  $\text{SnO}_2$  et sa sensibilité à la détection de gaz.

### *II.3.2 : Propriétés de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$*

L'oxyde d'étain est un solide poudreux, blanc-gris, inodore un oxyde transparent type- *n*. Il a été le premier TCO (Transparent Conductor Oxyde) à être commercialisé (**Voire la Figure. II.2**). Le  $\text{SnO}_2$  en anglais c'est Tin dioxyde, est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et il est stable vis à vis de l'atmosphère<sup>[5]</sup>. Il a des caractères physiques, chimiques et optiques importants :

- **Propriétés physiques**

Le dioxyde d'étain est un solide diamagnétique incolore, semi-conducteur et amphotère, prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche comme le montre dans la figure II.2 .C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain.



Figure II.2 : Le  $\text{SnO}_2$  est une poudre cristallisée blanche.

Il cristallise avec la maille du rutile, dans laquelle les atomes d'étain ont une coordinence égale à 6 et les atomes d'oxygène ont une coordinence égale à 3.  $\text{SnO}_2$  est généralement considéré comme un semi-conducteur de type- $n$  à déficit d'oxygène.

- **Propriétés chimiques**

Le  $\text{SnO}_2$  est un matériau très résistant aux agents chimiques. Les acides sulfuriques concentrés  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  concentré et la soude  $\text{NaOH}$  ne peuvent pas attaquer les films d'oxyde d'étain déposés sur le silicium ou le verre. Une attaque chimique des films  $\text{SnO}_2$  déposés sur du verre avec l'acide fluorhydrique cause le détachement des films du substrat. Cela peut s'expliquer par l'attaque du verre par le Fluorure d'Hydrogène (HF) <sup>[6]</sup>.

- **Propriétés optiques**

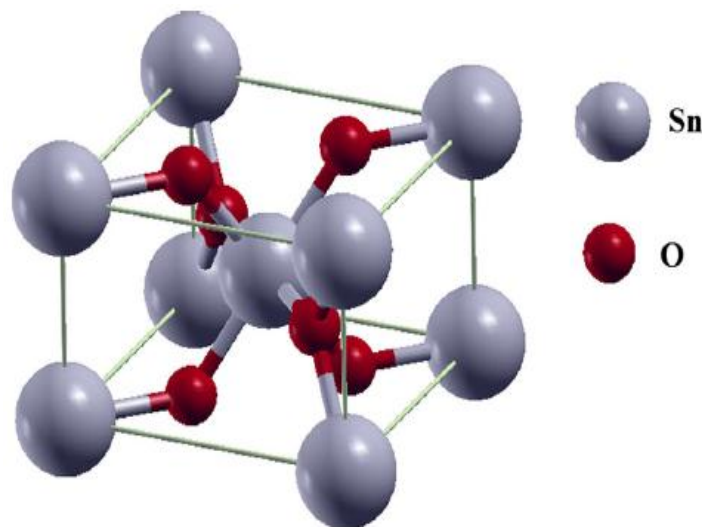
L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission <sup>[6]</sup>.

### II.4 : Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ) est un matériau très stable qui a une structure tétragonale de type rutile avec  $a = b = 0,474 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$ , (**Voire la Figure.II.3**). C'est un semi-conducteur de type  $n$  à large bande interdite entre 3,5 et 4,1 eV [7-11]. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de  $\text{SnO}_2$  présente des ruptures de la périodicité du réseau : [7,12-13] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans  $\text{SnO}_2$ , le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

La maille contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène placés au sommet d'un octaèdre régulier. 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. 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,  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  et  $(0 ; 0 ; 0)$ .

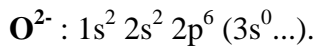
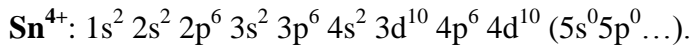
Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.



**Figure.II.3:** Structure cristalline de  $\text{SnO}_2$ .

### II.5. Structure et propriétés électronique

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, sous sa forme stœchiométrique, SnO<sub>2</sub> est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-*n* avec un gap de (3,6- 4,0 eV) <sup>[14]</sup>. Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8 sont :



Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans le SnO<sub>2</sub> est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels. Dans la gamme de température 200-1350°C, *Moustaki et al.* ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène



## II.6: Applications de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent, largement industrialisé grâce à leurs excellentes propriétés physiques électriques et optiques, donc le  $\text{SnO}_2$  est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz, le premier brevet a été déposé en 1962 par **Taguchi**<sup>[15]</sup>, **Yamazoe et al**<sup>[16]</sup> résumant dans un ouvrage de référence sur les capteurs. Le  $\text{SnO}_2$  aussi :

- Il est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme 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).
- Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface.
- Des films plus épais (1  $\mu\text{g}$ ) fournissent des couches électriquement conductrices, qui après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescent (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc.
- Les systèmes à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène.
- Il est efficace dans le domaine des applications photovoltaïques:
- Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques <sup>[15, 16]</sup>.

## Références bibliographiques

- [1] Matériaux « *LIVRE* » (Tomes 1 et 2) , Michael F. Ashby, Davis R.H. Jones, Dunod, 1991.
- [2] Traité Des Matériaux « *LIVRE* »- Tome 1, Introduction À La Science Des Matériaux Wilfried Kurz.
- [3] Yahiaoui. S, Thèse de magistère, «*L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique*», en physique, université de Bisikra, (2014).
- [4] Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VIII.Germanium, Etain, Plomb.Publié sous la direction de Paul Pascal, 816 pp., 1963.
- [5] Bourahla .M, master en physique, «*Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel*», univvrstité de Boumerdès, (2017).
- [6] ALLEM. H., thèse de magister, «*Etude de l'influence de la couche d'oxyde interfaciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS*», université de Tizi-ouzou, (2009).
- [7] Kohnke E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 1557-1562.
- [8] Heiland. G, Homogeneous semiconducting gas sensors, Sensors and Actuators B, 2 (1982) 343-361.
- [9] Demichelis.F, Minetti-Mezzetti.E, Tagliaferro and Tresso.E, Determination of optical properties of tin dioxide films, NuovoCimento Soc. Ital. Fis., D, 4D (1984) 68-78.
- [10] Shanthi.E, Dutta.V, Banerjee.A and Chopra.K.L, Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, J. Appl. Phys., 51 (1980) 6243-6251.

- [11] Casey.V and Stephenson.M.I, A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique, J. Phys. D: Appl. Phys., 23 (1990) 1212-1215.
- [12] Reimann.K and Steube.M, Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub>, Solid State Commun., 105 (1998) 649-652.
- [13] Maier.J and Goepel.W, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin(IV) oxide, J. Solid State Chem., 72 (1988) 293-302.
- [14] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst. Growth 259 (2003) 282-285.
- [15] Taguchi.N, Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [16] Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., and Seiyama T., Interactions of tin oxide surface with oxygen, water, and hydrogen, Surf. Sci., 86 (1979) 335-344.

### III.1. Introduction

Le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , est un semi-conducteur IV-VI, constitués par l'association d'un élément de la colonne IV (Sn) avec un élément de la colonne VI (O) de la classification périodique de Mendeleïev. Il fait l'objet d'un intérêt considérable et est très étudié pour leur propriété optique, électronique et structurale. Dans ce partie de notre travail, on a étudié les propriétés structurelles et électronique de ce composé par simulation, utilisent la méthode dit FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k, comme une première partie. La deuxième partie de ce travail, on a examiné ce composé sous l'effet de haut pression et haut température, c'est-à-dire, on a étudié les propriétés thermodynamique de ce composé a haut pression et haut température utilisent le programme dit GIBBS2 implémenté dans le code Wien2k.

### III. 2. Détails de calcul

Dans ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) <sup>[1]</sup> dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que mise en oeuvre dans le code Wien2K <sup>[2]</sup>, pour exécuter le calcul des propriétés structurales et électroniques. Les propriétés thermodynamique ont été effectuées également, mais à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique mis en oeuvre dans le code GIBBS <sup>[3,4]</sup>. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE <sup>[5]</sup> et par l'approximation LDA. Pour mieux décrire les propriétés électronique, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) <sup>[6]</sup>, cette approximation peut calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire de l'expérimental <sup>[7]</sup>. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon ( $R_{\text{MT}}$ ) pour chaque composé est illustré dans le **tableau III.1**, où ces valeurs sont réduites de 10% dans l'étape d'optimisation de chaque calcul. Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à  $l_{\text{max}} = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$  où  $R_{\text{mt}}$  indique le plus petit rayon de la sphère atomique et  $K_{\text{max}}$  est la valeur maximale du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de Fourier a été tronquée à  $G_{\text{max}} = 12$ . Le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 84 k-points de  $12 \times 12 \times 12$  mailles ce qui équivaut à 2000 k-points dans

BZ. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers  $10^{-5}$ Ry.

Composé	R <sub>MT</sub>		Les coordonnées	
	Sn	O	Sn	O
SnO <sub>2</sub>	1.72	1.48	0, 0, 0	0.307/0.307/0

**Tableau III.1** : Les valeurs des R<sub>MT</sub> et les coordonnées de SnO<sub>2</sub> pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

### III.3. Les Propriétés Structurelles

Afin de pouvoir décrire exactement les propriétés physiques de notre composé par l'utilisation de la méthode FP-LAPW, il est indispensable de déterminer l'état fondamental de l'énergie, c'est à dire l'énergie minimale du système. Nous avons effectué des calculs auto cohérents pour résoudre les équations de Kohn et Sham, dans le but de calculer l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire du cristal. Dans le **tableau III.2**, nous avons regroupé les paramètres structurelles obtenus tels que : le paramètre de réseaux  $\alpha$ , la compressibilité B et sa dérivée B<sub>p</sub> correspondant à chaque approximation utilisée, comparés avec d'autres résultats théoriques et aussi expérimentaux. Les datas obtenues par l'optimisation de l'énergie de l'état fondamental en fonction de volume pour différentes approximations GGA et LDA, sont schématisées dans les **Figures III.1et III.2**, après leurs amendements par l'utilisation de l'équation de Murnaghan<sup>[8]</sup>, cette dernière est donnée par la relation suivante :

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

Où : E<sub>0</sub> et V<sub>0</sub> sont respectivement l'énergie et le volume à l'état fondamental. B est le module de compressibilité (bulkmodulus) et B<sub>p</sub> sa dérivée par rapport à la pression. Le volume V<sub>0</sub> et l'énergie E<sub>0</sub> sont donnés par le minimum de la courbe E(V) et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V<sub>0</sub>.

La mesure du module de compression B, nous informe sur la rigidité du cristal et sa résistivité à la déformation, en effet plus la valeur de ce module est grand, plus ce cristal est rigide.

Selon nos résultats, notre matériau est très rigide et il n'aura aucune déformation dans les conditions normales. Cependant, la déformation du cristal peut être créée, mais après l'application d'une grande énergie sur le volume du cristal. L'expression de B est donnée comme suit :

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

	GGA	LDA	Autre
<b>a (Å)</b>	4.673	4.673	4.794 <sup>[9]Exp</sup> 4.830 <sup>[10]Cal</sup> 4.80 <sup>[11]Cal (GGA)</sup> 4.737 <sup>[12]Exp</sup>
<b>C (Å)</b>	3.143	3.1429	3.178 <sup>[9]Exp</sup> 3.246 <sup>[10]Cal</sup> 3.217 <sup>[11]Cal (GGA)</sup> 3.186 <sup>[12]Exp</sup>
<b>B (GPa)</b>	186.234	220.1872	219.384 <sup>[11] Cal (GGA)</sup>
<b>Bp</b>	4.84	5.04	4.935 <sup>[11] Cal (GGA)</sup>
<b>E<sub>min</sub> (Ry)</b>	-25318.508062	-25293.708327	////
<b>V<sub>min</sub> (boh<sup>3</sup>)</b>	513.1574	485.7757	////

**Tableau III.2 :** Paramètres structurels obtenus en utilisant l'approximation de GGA et LDA avec d'autres travaux pour la comparaison.

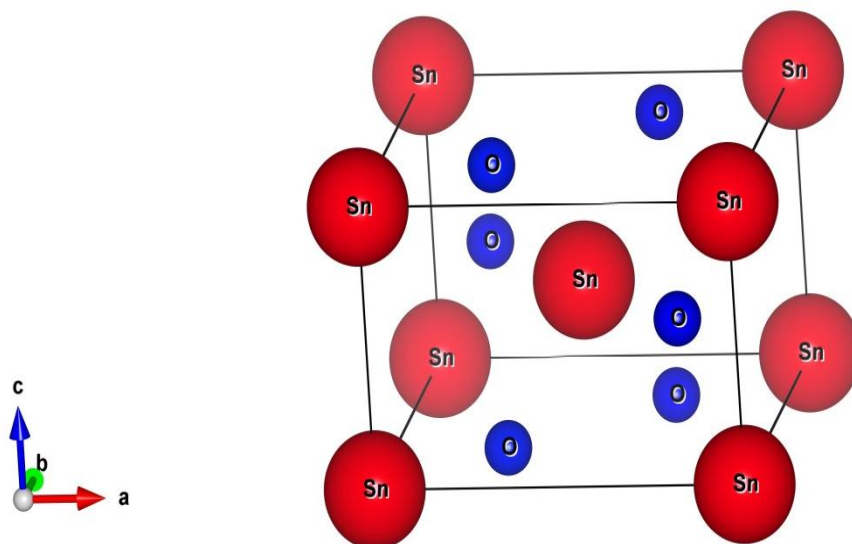


Figure.III.1: Représentation de la structure du SnO<sub>2</sub> utilisée.

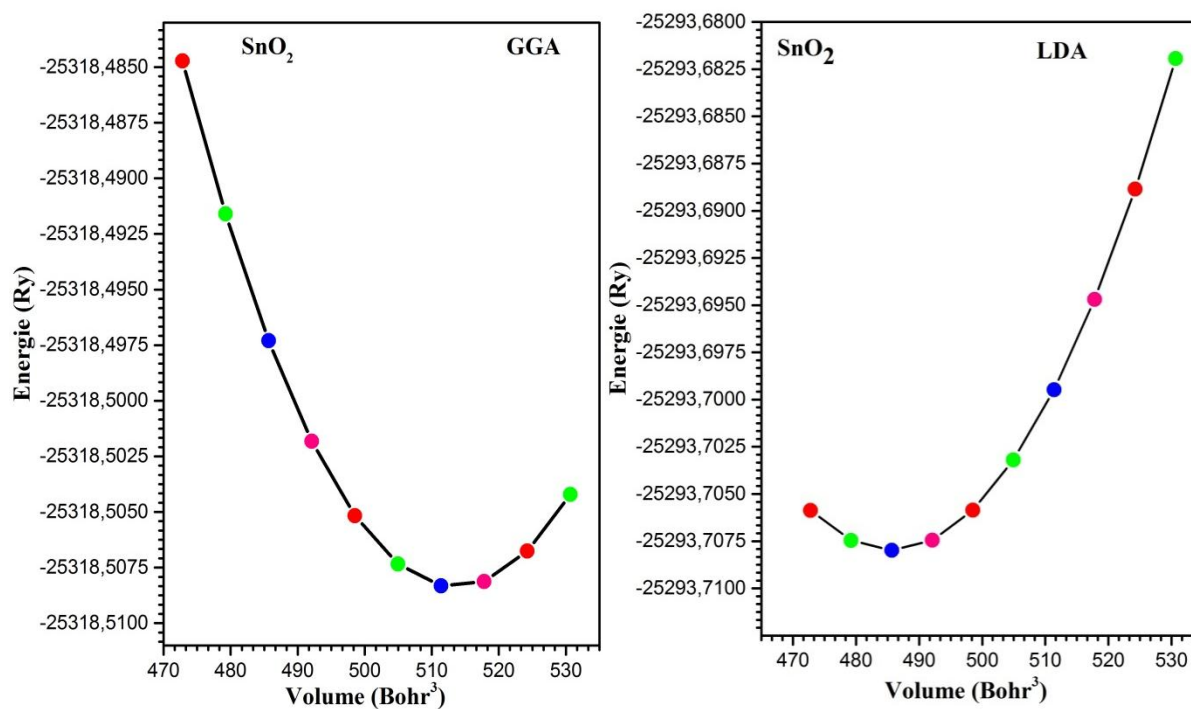


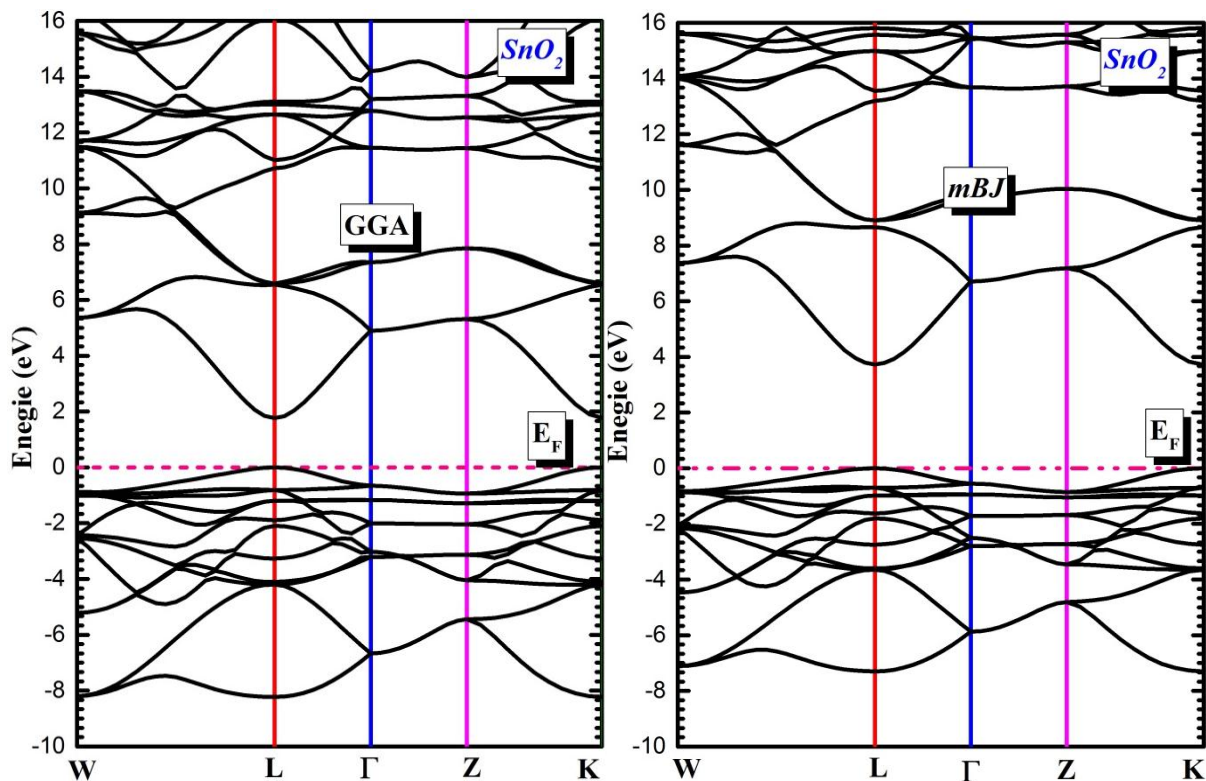
Figure.III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume, utilisant les deux approximations GGA et LDA.

### III.4. Les Propriétés Electroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux. Dans notre cas, le système étudié est non magnétiques par conséquent les calculs à non spins polarisés sont effectués .En utilisant l'approximation de GGA et mBJ. Les propriétés électroniques étudiées sont : la structure de bande (SB) et les densités d'états (DOS).

#### III.4.1 : Structure des bandes

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les antis liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur  $E_g$ . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La représentation de ces bandes d'énergie dans l'espace réciproque donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$ . cette représentation est réalisé exactement dans un sous-ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Brillouin.



**Figure.III.3** : Structure des bandes du SnO<sub>2</sub> calculée par l'approximation de GGA et mBJ.



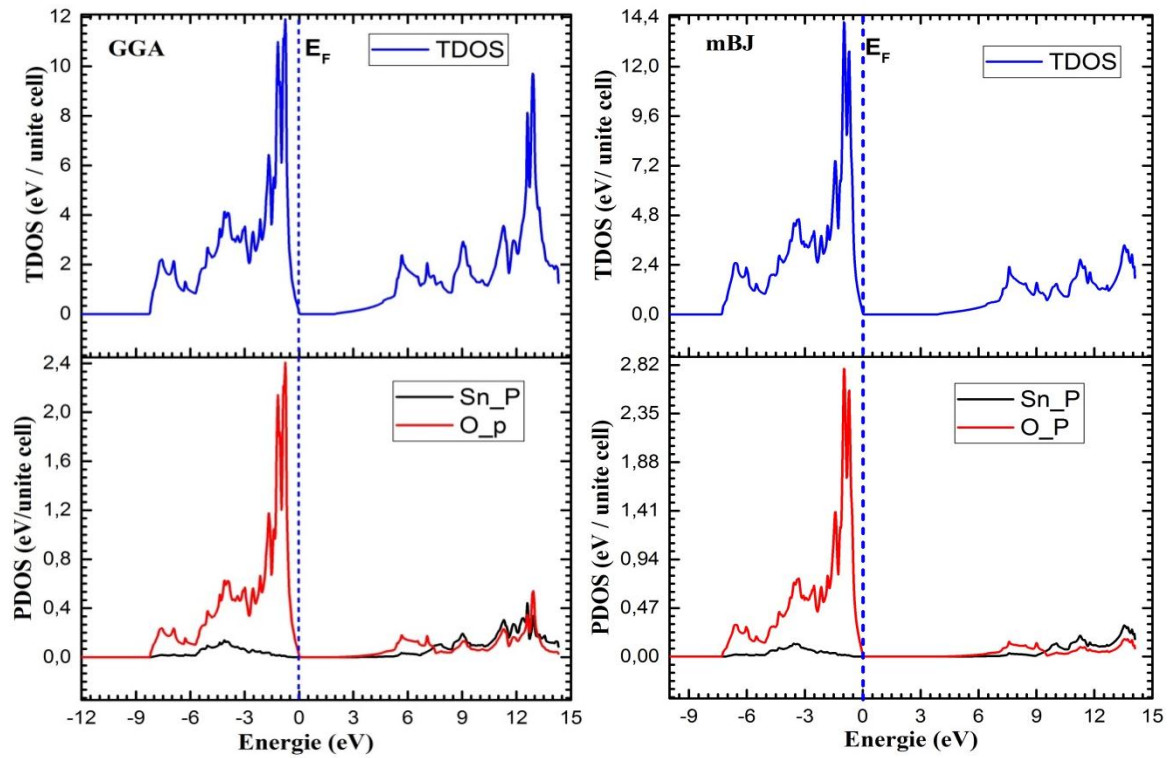
A partir de ces figures, on remarque que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont situés à la direction de **L-L**. Ce qui signifie, le SnO<sub>2</sub> agit un matériau à gap direct avec large bande interdite égal 3.74 eV (Voire le **Tableau III.3**).

SnO <sub>2</sub>	GGA	mBJ	Autres
Energie de gap (Eg)	1.87	3.74	3.89 <sup>[9]</sup> Exp
	2.73 <sup>[10]</sup>	2.73 <sup>[10]</sup>	3.56 <sup>[12]</sup> Exp
	0.77 <sup>[11]</sup>	2.86 <sup>[11]</sup>	
Direction	Direct (Γ-Γ)	Direct (Γ-Γ)	////

**Tableau.III.3** : L'énergie de bande interdite et leur nature (gap-energy) en eV.

#### III.4.2 : Densité des états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une caractéristique physique très intéressante pour mieux comprendre la structure de bande. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées par la densité d'état. A partir des résultats obtenus, on voit que la bande de valence (BV) est principalement dominée par les états de l'orbital p de l'oxygène (O), cependant la bande de conduction (BC) est dominée par les états de l'orbitale d-Sn et de p-O, où ce dernier est le responsable de la conduction des électrons.



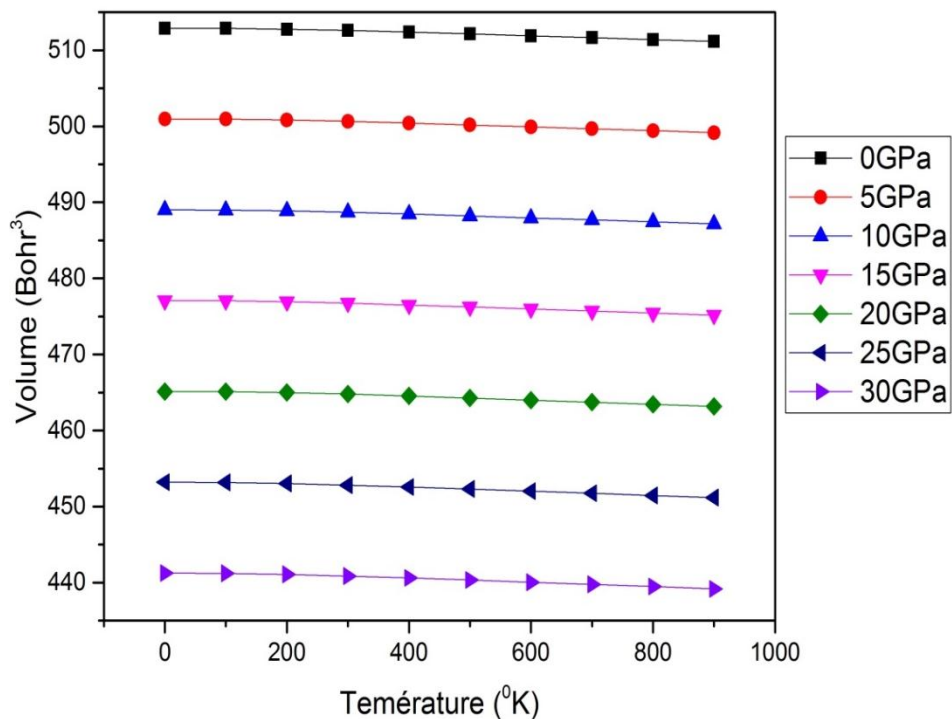
**Figure.III.4 :** Densité d'états totale et partielle du SnO<sub>2</sub> calculée par l'approximation de GGA et mBJ.

### III.5. Les Propriétés Thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques revêtent une importance primordiale et sont considérées parmi les concepts nécessaires et caractéristiques de la science des matériaux. L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une importance capitale pour approfondir nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles qu'un environnement à haute pression et à haute température. De ce contexte, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de  $\text{SnO}_2$ , les paramètres thermodynamiques étudiés sont Volume, Module de compressibilité, Température de Debye ( $\theta_D$ ), Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ ) et L'entropie ( $S$ ). Nous avons varia la température de 0 K à 900 K de pas de 100 K. Pour la pression, nous avons appliqué une pression évolutive de 0 à 30 GPa d'un pas de 5 GPa.

#### III.5.1. Volume

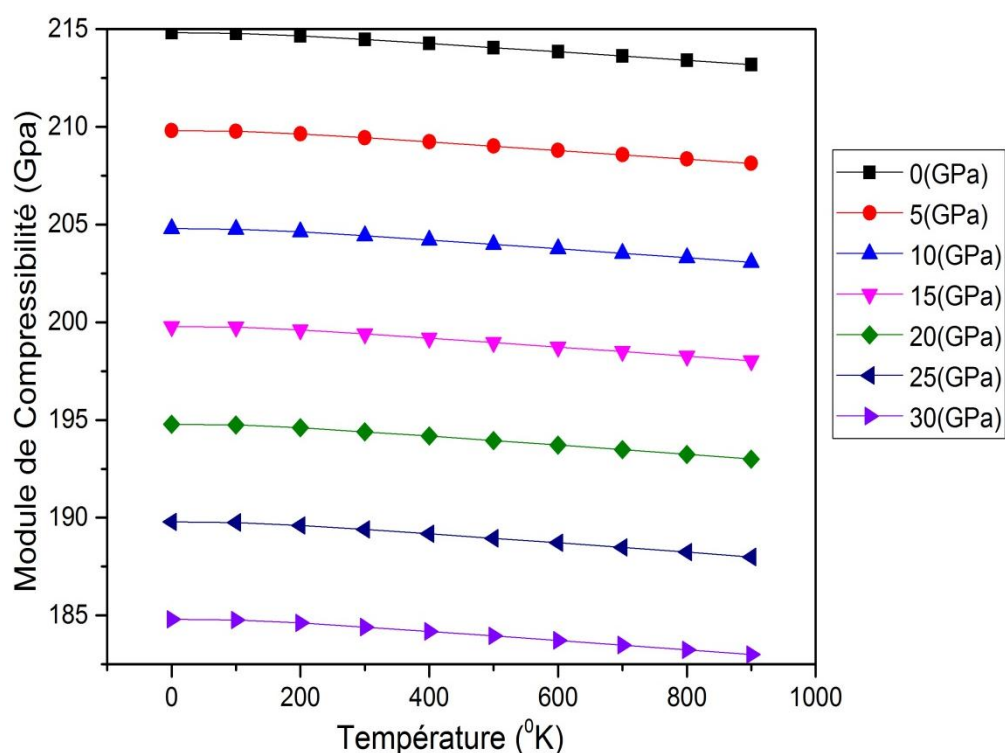
L'évolution du volume en fonction de la pression à différentes températures est représentée dans la **figure III.5**. On constate que le volume diminue quasi-linéairement avec la hausse de la pression pour les différentes températures considérées, ce qui signifie que le taux de croissance du paramètre de maille du réseau cristallin décroît significativement quand la pression augmente.



**Figure.III.5:** Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions.

### III.5.2. Module de compressibilité ( $B_s$ )

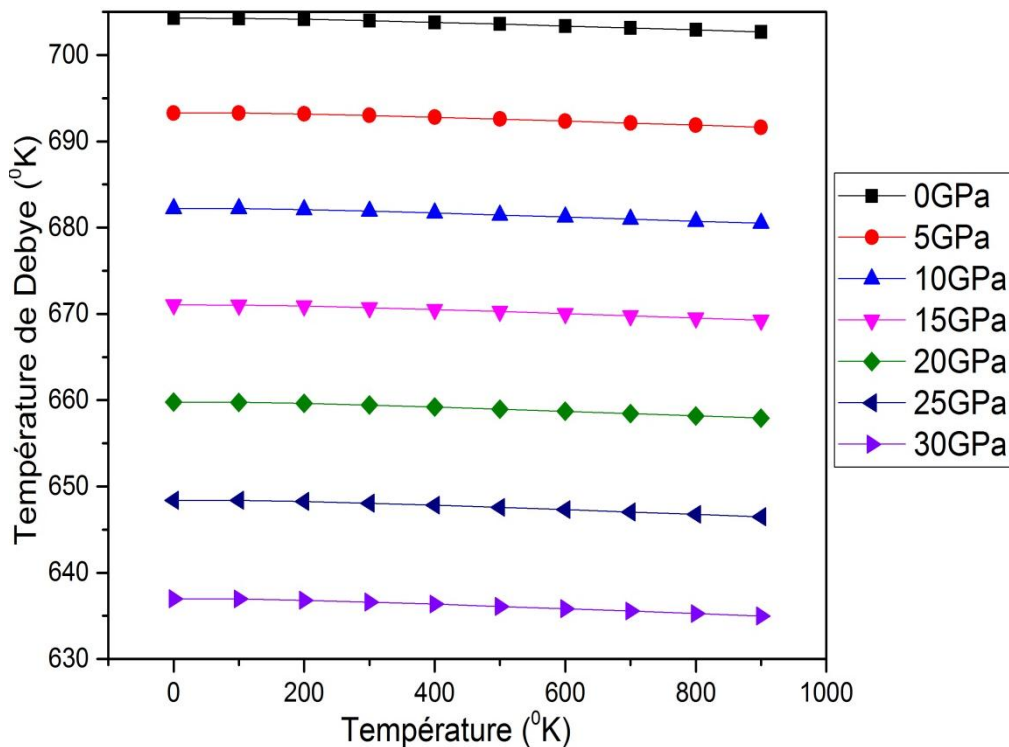
Le module de compressibilité indique la force moyenne du couplage entre les atomes voisins. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température est représentée par le tracé de la **figure III.6**. Avec l'accroissement de la température la valeur du module de compressibilité est presque une fonction linéaire décroissante. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée. Cela signifie que l'augmentation de la température et de la pression en parallèle provoque une réduction de la rigidité du matériau. A 0 GPa et 300K, la valeur obtenue de  $\theta_D(K)$  est 214.46 GPa.



**Figure.III.6:** Variation du module de compressibilité ( $B_s$ ) en fonction de la température à différentes pressions.

### III.5.3. Température de Debye ( $\theta_D$ )

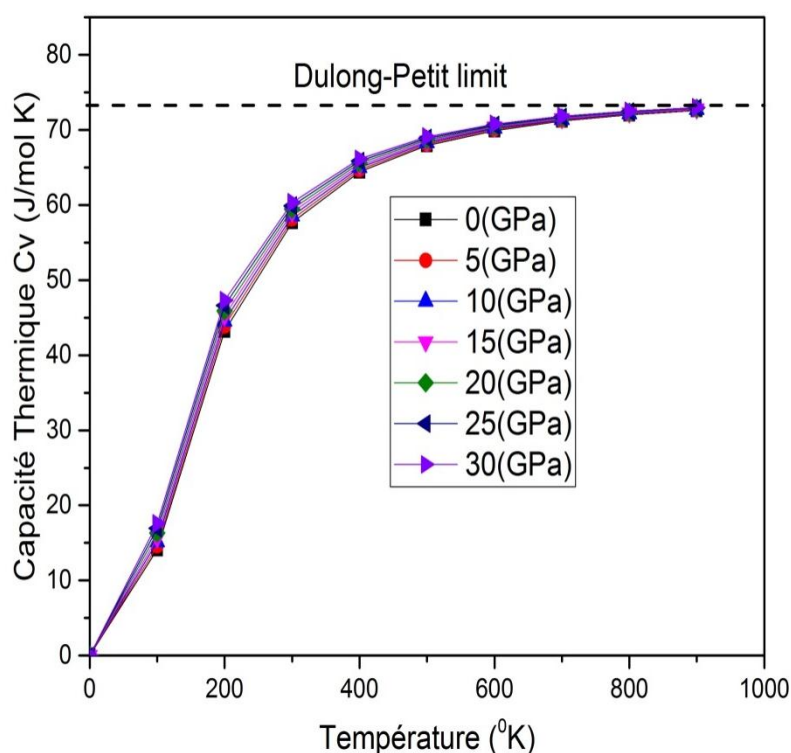
La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion.  $\theta_D$  est reliée à la fréquence de coupure correspondante  $\nu_m$  à travers la relation  $\theta_D = h\nu_m/k_B$ ; d'où l'importance de cette grandeur qui représente alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie [13]. L'évolution de la température de Debye  $\theta_D$ (K) en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 30 GPa est représentée par la **figure III.7**. A 0 GPa et 300K, la valeur obtenue de  $\theta_D$ (K) est 704 K.



**Figure.III.7:** Variation de la température de debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à différentes pressions.

### III.5.4. Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ )

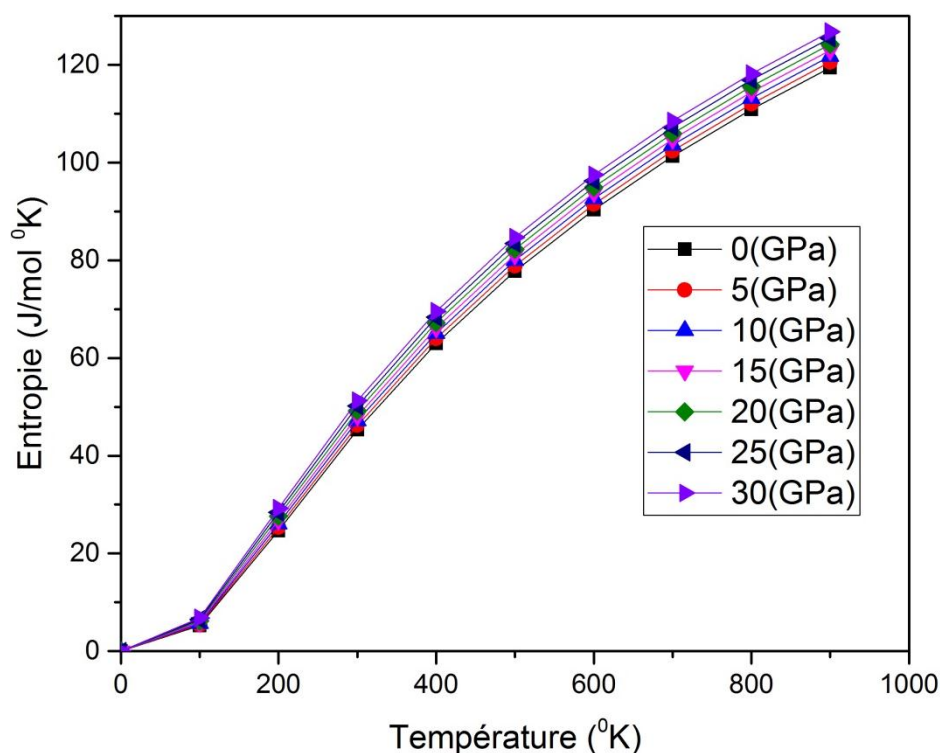
La capacité calorifique  $C_v$  caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. L'évolution du  $C_v$  en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 30 GPa est représentée par la **figure III.8**. A (0 GPa) et (300K), la capacité calorifique à volume constant est  $57.684 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Pour des températures inférieures à (600K),  $C_v$  dépend de la température et de la pression en raison de l'anharmonicité, sa variation est proportionnelle à  $T^3$ . Au-delà d'une certaine température (800K)  $C_v$  présente un profil horizontal. La valeur de Dulong-petit limit est  $72.598 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .



**Figure.III.8:** Variation de capacité thermique a volume constant ( $C_v$ ) en fonction de la température à différentes pressions.

### III.5.5.L'entropie (S)

La variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température pour différentes pressions comme illustré sur la **Figure III.9**. On remarque clairement qu'à pressions fixes  $P$ , l'entropie  $S$  augmente de façon monotone avec la température  $T$ . par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300 K) et pression nulle (0 GPa), la valeur de  $S$  pour notre composé est 45.335 J/mol K. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont hautement ordonnés.



**Figure.III.9:** Variation de l'entropie ( $S$ ) dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions.

## Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192.
- [4] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [5] W. Zhigang and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [6] F. Tran and P. Blaha. Physical Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [7] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Physical Rev. B 85, 155109 (2012).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [9] Paramita Sarkar, S. K. Tripathy, and K. L. Baishnab, International Conference on Advanced Research in Applied SCIENCE and ENGINEERING 12-14 JULY, 2019 Amsterdam, NETHERLANDS.
- [10] A. Slassi, M. Hammi, Z. Oumekloul, A. Nid-bahami, M. Arejda, Y. Ziat, O. El Rhazouani, Opt Quant Electron (2018) 50:8 <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1262-6>.
- [11] M.A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhaf, Superlattices and Microstructures 84 (2015) 80–90.
- [12] Kim, G.K.H., Lee, S.W., Shin, D.W., Park, C.G.: Effect of antimony addition on electrical and optical properties of tin oxide film. J. Am. Ceram. Soc. 77, 915–921 (1994).
- [13] F.Y. Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, mémoire de magister, USTO-Oran.



# Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons réalisé une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA, LDA et mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de SnO<sub>2</sub>. les résultats obtenus durant ce travail sont résumés comme-suit :

Tout d'abord, nous avons fait une optimisation de l'énergie minimale en fonction de volume de la cellule élémentaire de SnO<sub>2</sub>, en utilisant la GGA et LDA. Nos résultats obtenus tel que : le paramètre de maille optimisés, bulkmodulus et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales existants.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états. Nos résultats montrent que le SnO<sub>2</sub> possède un caractère de semi-conducteur à bande interdite large (gap) directe égale 3.74eV situé à la direction de **L-L**. la bande de valence (BV) est principalement dominée par les états de l'orbital p de l'oxygène (O), cependant la bande de conduction (BC) est dominée par les états de l'orbitale d-Sn et de p-O, où ce dernier est le responsable de la conduction des électrons.

Finalement, nous avons présenté une étude sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur le SnO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus concernant la température de Debye, module de compressibilité, la capacité thermique à volume constant et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés.

Pour les perspectives de ce travail, on peut envisager d'employer un autre code pour étudier les propriétés thermoélectrique de SnO<sub>2</sub>.