

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : BEZZERROUK Mohamed Amine

Spécialité : Physique

Option : Physique et chimie des matériaux

Intitulée

***Elaboration et étude des propriétés microstructurales et
optoélectroniques du dioxyde d'étain SnO₂ pur et dopé :
Etude de premier principe et expérimentale***

Soutenue le : 01 décembre 2016

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Sidi-Belabbès</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>ADNANE Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ USTO Oran</i>
	<i>ABDICHE Ahmed</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ Tiaret</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>BAGHDAD Rachid</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Tiaret</i>
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Sidi-Belabbès</i>

Année universitaire : 2016 - 2017

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (LGP).

Tout d'abord je remercie très particulièrement **Mr. BAGHDAD Rachid**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret et Chef d'équipe C2MO- LGP, qui a accepté de diriger ce travail. Sa disponibilité permanente, son aide et sa patience.

J'adresse un vif remerciement à **Mr. BOUHAFS Bachir**, Professeur à l'université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être un Co-directeur de thèse. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **Mr. ABBAR Boucif**, Professeur à l'université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement **Mr. ADNANE Mohamed**, Professeur à l'université des sciences et de technologie d'Oran, qui a bien voulu examiner ce travail. Et **Mr. ABDICHE Ahmed** Maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je remercie sincèrement **Mr. ZELLAMA Kacem**, Professeur à l'université de Picardie Jules Verne d'Amiens-France, qui m'a été bien accueilli dans le laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) Amiens France, durant mes séjours en France.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à **Mr. M. BOUSMAHA (Houcine), Mr. A. AKRICHE, Mr. B. KHARROUBI, Mr. K. DJAKHDANE, Mr. I. HATTABI, Mr. H. BOUAFIA, Mr. B. DJABOUR, Mr. H. MADANI** pour ses soutiens et ses encouragements et pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail.

Je remercie sincèrement les membres de l'équipe (C2MO) de laboratoire de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret **R. LARDJANI, A. REGGAD, K. CHEBBAH, S. REGUIEG, A. RACHEDI, F. KADARI**, pour ses encouragements et ses conseils.

Je n'oublierai pas de remercier les membres de laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret. Tous mes amis et mes collègues ; les enseignants, les agents de sécurité, le staff administratif de l'institut des sciences vétérinaires, Université de Tiaret.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A Mon très cher père, Ma très chère mère et Mes très chers beaux-parents.

A Ma très chère fille : Basma Anfel.

A Ma très chère femme.

A Mes sœurs, Mes frères, Mes belles-sœurs, Mes beaux-frères.

A Mes Neveux : El Mehdi et Kamel.

A Mes Nièces : Safa, Maria, Marwa, Rytedj, Hayam.

A la mémoire de ma Tante : La mère de Houcine.

Table des Matières

Table des Matières

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO₂)

I.1 Introduction.....	04
I.2 L'étain (Sn).	04
I.3 Les composés de l'étain	05
I.4 Le dioxyde d'étain (SnO ₂):	05
I.5 Structure cristalline.	05
I.6 Propriétés électroniques.	06
I.7 Propriétés électriques.	08
I.8 Propriétés optiques.	08
I.9 Domaines d'application	09
I.10 Conclusion.	11
Références du Chapitre	12

Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.1 Introduction	13
II.2 L'équation de Schrödinger	14
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	15
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	16
II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	18
II.5.1 Les débuts de la la théorie de la fonctionnelle de densité	19
II.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	20
II.5.3 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	20
II.6 Equations de Kohn et Sham.....	21
II.7 Résolution de l'échange et de corrélation	22
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	22
II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder	23

II.7.4 Approximation de Hedin et Lunnqvist.....	24
II.8 Le théorème de Kohn et Hohenberg.....	25
II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule.....	25
II.10 La self-consistance dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité	26
II.11 Méthodes de calculs	27
II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
II.12.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	28
II.12.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	31
II.13 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	31
II.14 Développement en orbitales locales	32
II.14.1 La méthode LAPW+LO	32
II.14.2 La méthode LAPW+lo	33
II.15 Le concept de la méthode FP-LAPW	34
II.16 Le code de calcul Wien2k	34
Références du Chapitre	37

Chapitre III Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisation

1- Première partie : Méthodes de dépôt

III.1.1 Introduction	40
III.1.2 Définition d'une couche mince	40
III.1.3 Formation et croissance d'une couche mince.....	40
A) La condensation	41
B) La nucléation	41
C) La coalescence.....	41
D) La croissance.....	41
III.1.4 Classification des modes de croissance	42
III.1.4.a La croissance en îlots (mode Volmer-Weber).....	42
III.1.4.b La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	42
III.1.4.c La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov).....	42
III.1.5 Techniques de dépôt des couches minces	43
III.1.5.1 Méthodes physiques	43
III.1.5.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	44

III.1.5.1.2 Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	44
III.1.5.1.3 Ablation laser (PLD : Pulse Laser Deposition).....	45
III.1.5.1.4 L'évaporation.....	45
III.1.5.2 Méthodes chimiques.....	47
III.1.5.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	47
III.1.5.2.2 Sol-gel	48
III.1.5.2.3 Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.....	48
III.1.5.2.3.1 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces.....	49
III.1.5.2.3.1.a Influence de la température du substrat.....	50
III.1.5.2.3.1.b Influence de la solution du précurseur	50
III.1.5.2.3.1.c Modèles de dépôt par spray pyrolyse	50
❖ Atomisation de la solution du précurseur.....	51
❖ Transport d'aérosol	52
❖ Décomposition précurseur.....	53
III.1.6 Choix de la technique de dépôt	55
III.1.6.1 Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique	55
III.1.6.2 Automatisation de la technique	55
a- Développement de la carte	56
b- Programmation du PIC.....	58
c- Transfert du programme.....	58
III.1.6.3 Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	59
III.1.7 Préparation de nos échantillons.....	59
III.1.7.1 Préparation des substrats	59
III.1.7.1.1 Choix du substrat de dépôt	59
❖ Substrat en verres	59
❖ Substrat en silicium	60
III.1.7.1.2 Nettoyage des substrats	60
III.1.7.2 Préparation des solutions.....	60
III.1.7.3 Paramètres modulables de déposition	61
❖ Les avantages de la technique de spray pyrolyse par ultrasons	61
❖ Les inconvénients de la technique de spray pyrolyse par ultrasons	61

2- Deuxième partie : Techniques de caractérisation

III.2.1 Introduction	62
III.2.2 Profilométrie.....	62
III.2.3 Microscopie Electronique à Balayage.....	63
III.2.4 Diffraction des rayons X	64
III.2.5 Spectroscopie Raman	68
III.2.5.1 Généralités.....	68
III.2.5.2 Effet Raman.....	69
III.2.5.3 Le spectre Raman	71
III.2.5.4 Cas de l'oxyde d'étain SnO ₂	71
III.2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	72
III.2.7 Mesures optiques	74
III.2.7.1 Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	74
III.2.7.2 Mesures des propriétés optiques	75
❖ Détermination du coefficient d'absorption.....	76
❖ Détermination de la largeur de la bande interdite	77
III.2.8 Mesures électriques	78
Références du Chapitre	80

Chapitre IV Résultats et discussions - *ab initio*

IV.1 Introduction	82
IV.2 Les détails de calcul	82
IV.3 Propriétés structurales	85
IV.4 Propriétés électroniques	87
IV.4.1 Structure de bande.....	87
IV.4.2 Densités d'états.	89
IV.5 Propriétés thermodynamiques	91
Références du Chapitre	96

Chapitre V Résultats et discussions – *Expérimental*

1^{ère} partie :

Optimisation de la concentration de la solution de SnO₂ pure

V.1 Introduction	98
V.I.1 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	99
V.I.2 Mesures optique	101
V.I.3 Mesures électriques	103

2^{ème} partie :

A) Dopage au Bismuth

V.II.1 Préparation des solutions de SnO ₂ dopées	105
❖ Dépôt des couches mince par « Spray pyrolyse ultrasonique »	106
❖ Mise au point du protocole	106
❖ Paramètres de dépôt	107
V.II.2 Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)	108
V.II.2.1 Structure cristallographique	108
V.II.2.2 La taille des grains	110
V.II.3 Morphologie des couches, Étude quantitative (MEB – EDS)	111
V.II.4 Mesures par spectroscopie de diffusion Raman	114
V.II.5 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	118
V.II.6 Mesures optiques	119
V.II.7 Mesures électriques	122

B) Dopage au Nickel

V.III.1 Préparation des solutions de SnO ₂ dopées Nickel	124
V.III.2 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	125
V.III.3 Mesures par spectroscopie de diffusion Raman	126
V.III.4 Mesures optiques	127
V.III.5 Mesures électriques	129

C) Dopage au Lithium

V.IV.1 Préparation des solutions de SnO ₂ dopées Lithium :	131
V.IV.2 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	132
V.IV.3 Mesures par spectroscopie de diffusion Raman	133
V.IV.4 Mesures optiques.....	134
V.IV.3 Mesures électriques :.....	136
V.2 Conclusion	138
Références du Chapitre	139

Conclusion générale

Conclusion générale	141
----------------------------------	------------

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Maille élémentaire de l'oxyde d'étain	06
Figure I.2. Structure de bande du SnO ₂ en utilisant l'approximation GGA + TB-mBJ	07
Figure I.3. Diagramme énergétique du SnO ₂	07

Chapitre II

Figure II.1. Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27
Figure II.2. Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.....	28
Figure II.3. Structure du code Wien2k.....	36

Chapitre III

Figure III.1. Les trois modes de croissance des couches minces. (a) la croissance en îlots, (b) la croissance en couches, (c) la croissance mixte	42
Figure III.2. Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	43
Figure III.3. Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"	45
Figure III.4. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	46
Figure III.5. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.....	47
Figure III.6. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes	47
Figure III.7. Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip et spin-coating ..	48
Figure III.8. Schéma de la technique spray pyrolyse ultrasonique.....	49
Figure III.9. Modes à jet conique et multi-jet	52
Figure III.10. (a) Transport de l'aérosol. (b) Dépôt des gouttelettes formant des résidus poudreux	53
Figure III.11. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat	54
Figure III.12. Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique	55
Figure III.13. Schéma de circuit imprimé sur un papier photo.....	56
Figure III.14. Le circuit imprimé.....	57
Figure III.15. La carte électronique finale	57
Figure III.16. Schéma d'une mesure d'épaisseur	63
Figure III.17. Interaction Electron-Matière	63

Figure III.18. Schéma de principe du dispositif expérimental.....	64
Figure III.19. Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin	65
Figure III.20. Diffusion élastique	65
Figure III.21. Interférence des ondes diffusées- Phénomène de diffraction.....	66
Figure III.23. Loi de Bragg	67
Figure III.24. Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	67
Figure III.25. Description schématique et simplifiée de l'effet Raman	70
Figure III.26. Spectre typique Raman d'un de nos échantillon SnO ₂ : Ni, déposé à 450°C, C _{Ni} = 5at%	72
Figure III.27. Fonctionnement d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier	73
Figure III.28. Spectre de transmission infrarouge sur un film du SnO ₂ (0,5M/L).....	74
Figure III.29. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-NIR	75
Figure III.30. Spectre de transmission de couche mince de SnO ₂ (0,3M/L)	76
Figure III.31. Détermination du gap optique pour une couche mince de SnO ₂ - Bi 9 at % ...	77
Figure III.32. Les contacts électriques	78

Chapitre IV

Figure IV.1. Représentation schématique de la structure Rutile.....	84
Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SnO ₂ dans la structure Rutile	86
Figure IV.3. Structure de bandes du SnO ₂ avec GGA (a), GGA+TB-mBJ (b).....	88
Figure IV.4. Densités d'états totales et partielles du SnO ₂ : GGA (a), GGA+TB-mBJ (b) ...	90
Figure IV.5. Variation du module de compression (B ₀) du SnO ₂ en fonction de la température pour différentes pressions.....	91
Figure IV.6. Variation de la capacité calorifique (C _V) du SnO ₂ en fonction de la température pour différentes pressions.....	92
Figure IV.7. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) du SnO ₂ en fonction de la température pour différentes pressions	93
Figure IV.8. Variation de la température de Debye (θ _D) du SnO ₂ en fonction de la température pour différentes pressions	94
Figure IV.9. Variation de l'entropie (S) du SnO ₂ en fonction de la température pour différentes pressions	95

Chapitre V

Figure V.1. Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités ..	99
Figure V.2. Modes de vibrations des liaisons Sn-O	99
Figure V.3. Spectres de transmission optique de nos films de SnO ₂ à différentes molarités	101
Figure V.4. Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique	102
Figure V.5. Variation du gap optique du SnO ₂ en fonction de la molarité	103
Figure V.6. Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.....	103
Figure V.7. Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn	104
Figure V.8. Schéma illustrant le protocole d'élaboration de couches minces de SnO ₂ : Bi .	105
Figure V.9. Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO ₂ : Bi, C _{Bi} = 1 at% (a), 3 at% (b), 5 at% (c), 7 at% (d) 9 at% (e) et 11 at% (f)	108
Figure V.10. Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO ₂ : Bi.....	109
Figure V.11. Images MEB de nos échantillons de SnO ₂ : Bi 5 at % pour différentes résolutions : (a) :10 μm, (b) :5 μm, (c) :1 μm et (d) : Vue en tranche	112
Figure V.12. Spectre EDS: (a): SnO ₂ pur, (b): SnO ₂ dopé Bi 3 at %	113
Figure V.13. Spectre typique de diffusion Raman du SnO ₂ purement cristallin.....	115
Figure V.14. Spectre Raman du Bismuth pur.....	115
Figure V.15. Spectre Raman de l'oxyde de Bismuth Bi ₂ O ₃ pur	116
Figure V.16. Spectre Raman de l'oxyde d'étain pur	116
Figure V.17. Spectres Raman des films du SnO ₂ déposés à des taux en bismuth de 1, 3, 5, 7, 9 et 11 at%	117
Figure V.18. Spectres typiques d'absorption infrarouge du SnO ₂ : Bi	118
Figure V.19. Spectres de transmission des films de SnO ₂ : Bi	119
Figure V.20. Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique du SnO ₂ dopé Bismuth 3 at %	120
Figure V.21. Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au Bismuth	121
Figure V.22. Exemple de la variation du courant en fonction de la tension	122
Figure V.23. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au bismuth	123
Figure V.24. Protocole d'élaboration de couches minces de SnO ₂ :Ni.....	124
Figure V.25. Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO ₂ :Ni....	125
Figure V.26. Spectre typique de diffusion Raman du SnO ₂ purement cristallin.....	126
Figure V.27. Spectres Raman de nos échantillons	126

Figure V.28. Spectres de transmission des films de SnO ₂ :Ni	127
Figure V.29. Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au nickel. (Inset : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de SnO ₂ -Ni 5 at%.)	128
Figure V.30. Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.....	129
Figure V.31. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au nickel.....	130
Figure V.32. Schéma illustrant le protocole d'élaboration de couches minces de SnO ₂ : Li	131
Figure V.33. Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO ₂ : Li ..	132
Figure V.34. Spectres Raman de nos échantillons	133
Figure V.35. Spectres de transmission des films de SnO ₂ : Li.....	134
Figure V.36. : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au Lithium. (Inset : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de SnO ₂ - Li : 9 at%.)	135
Figure V.37. Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.....	136
Figure V.38. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au Lithium	137

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Les isotopes de l'étain et leur abondance dans la nature.....	04
Tableau IV.1 Différents paramètres introduit dans le code Wien2K.....	85
Tableau IV.2 Paramètre de réseau a_0 , Module de compression B_0 et sa dérivée B' . Pour le SnO_2	86
Tableau IV.3 La capacité calorifique (C_V), coefficient de dilatation thermique (α), Température de Debye (θ_D) et l'entropie (S) du SnO_2 pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K.....	95
Tableau V. 1 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 pures.....	98
Tableau V. 2 Fréquences de vibration d'oxyde d'étain	100
Tableau V. 3 Valeurs du gap optique.....	102
Tableau V.4 Valeurs de la résistivité	104
Tableau V.5 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.....	105
Tableau V.6 Quantités du chlorure d'étain et Bismuth pour les différents dopages.....	106
Tableau V.7 Paramètres structurels du SnO_2 pur et dopé Bismuth (1 à 11 at%).....	111
Tableau V.8 Résultats EDS du SnO_2 pur et dopé Bismuth (3 at%)	114
Tableau V.9 Valeurs du gap optique du SnO_2 dopé Bismuth.....	121
Tableau V.10 Valeurs de la résistivité de nos couches minces.....	122
Tableau V.11 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.....	124
Tableau V.12 Quantités du chlorure d'étain et nickel pour différents dopages	125
Tableau V.13 Valeurs du gap optique.....	128
Tableau V.14 Valeurs de la résistivité de nos couches minces.....	129
Tableau V.15 Résumé des conditions de dépôt de nos films minces.....	131
Tableau V.16 Quantités du chlorure d'étain et lithium pour différents dopages	132
Tableau V.17 Valeurs du gap optique.....	135
Tableau V.18 Valeurs de la résistivité de nos couches minces.....	136

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou et comme fenêtres électro-chromiques. L'oxyde d'étain est un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires et dans tant d'autres applications en magnéto-optoélectroniques.

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux à un intérêt particulier sur le progrès technologique et industriel. Les développements sont basés essentiellement sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation de ces matériaux.

La démarche expérimentale n'est toutefois pas la seule démarche dite "scientifique". Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Par ailleurs, comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique. Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes *ab initio*. Des classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

- Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour le calcul des structures électroniques. Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont disponibles. Cependant, dans le cas où ces paramètres seraient absents ou si un système présente un comportement inhabituel, l'alternative serait alors d'utiliser les méthodes du premier principe *ab initio*.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs *ab initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un

certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas. Il n'en demeure pas moins que les méthodes *ab initio* sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières décennies.

Afin de corroborer l'expérience et les conséquences de l'hypothèse et vu les moyens insuffisants existant dans notre laboratoire et le coût très élevé de l'achat et l'installation d'une machine « High Tech » pour le dépôt de nos matériaux. Nous avons procédé à la mise en œuvre d'une technique simple de dépôt du SnO_2 en couches minces et nanostructures. En effet cette technique faisant partie de la spray-CVD (pour Chemical Vapor Deposition), utilise une source d'ultrasons pour atomiser les solutions de départ contenant nos matériaux purs et dopés. Par ailleurs, mon équipe et moi-même avons procédé à l'optimisation des conditions de dépôt pour chacun de nos matériaux étudié. De ce fait, et dans notre cas, des couches minces nanostructurées de SnO_2 dopé Bi, Ni, et Li ont été préparées avec succès par cette méthode très simple dite : Spray Pyrolyse Ultrasonique.

Le manuscrit s'organise de la façon suivante :

- *Une partie théorique concernant l'étude théorique de premier principe du SnO_2 .*
- *Une partie expérimentale consacrée au SnO_2 pur et dopé Bi, Ni et Li en couches minces nanostructurées déposés par spray pyrolyse ultrasonique.*

Le manuscrit est composé de cinq chapitres:

- Le premier chapitre présente des généralités sur le dioxyde d'étain.
- Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW (full potential linearized augmented plane wave) avec les approximations la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) et GGA ou LDA +TB mBJ.
- Le troisième chapitre porte sur les méthodes de dépôt et les techniques de caractérisation.
- Le quatrième chapitre est consacré sur la présentation des résultats obtenus par l'étude de premier principe en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la

méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation (Tb-mBJ) Tran-Blaha-modified Becke–Johnson. Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques sont calculées et interprétées et comparées avec des résultats de la littérature.

- Le cinquième chapitre est dédié aux résultats obtenus par l'étude expérimentale du SnO₂ pur et dopé Bismuth, Nickel et Lithium. Ces résultats sont commentés et comparés avec certains travaux théoriques et expérimentaux cités dans la littérature.

Enfin, le manuscrit est terminé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO_2)

I.1. Introduction:

La découverte des TCO 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 luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus, citons en particulier: In₂O₃, SnO₂, ZnO, Cd₂SnO₄, CdSnO. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre la transparence de la lumière visible et la bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important. Le dioxyde d'étain (SnO₂) a été choisi dans notre cas puisqu'il est un matériau plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Ces propriétés électriques liées à l'adsorption de surface, cette adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500 °C. L'oxyde d'étain joue aussi le rôle d'un catalyseur, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques.

I.2. L'étain (Sn):

L'étain est un élément appartenant au groupe IV-b du tableau de la classification périodique. Son symbole est Sn, de l'étymologie latine stannum: plomb argentifère. Son numéro et sa masse atomique sont respectivement $Z = 50$ et $M = 118.69$ g/mol. L'étain naturel est formé des isotopes de masse atomiques de 112 à 124 (Tableau I.1) [2].

Isotope	Masse atomique relative	Abondance (%)
¹¹² Sn	111.904821(5)	0.97(1)
¹¹⁴ Sn	113.902782(3)	0.65(1)
¹¹⁵ Sn	114.903346(3)	0.34(1)
¹¹⁶ Sn	115.901744(3)	14.53(1)
¹¹⁷ Sn	116.902954(3)	7.68(7)
¹¹⁸ Sn	117.901606(3)	24.23(11)
¹¹⁹ Sn	118.903309(3)	8.59(4)
¹²⁰ Sn	119.902197(3)	32.59(10)
¹²² Sn	121.903440(3)	4.63(3)
¹²⁴ Sn	123.905275(1)	5.79(5)

Tableau I.1. Les isotopes de l'étain et leur abondance dans la nature [2]

I.3. Les composés de l'étain:

Le chlorure stanneux SnCl₂ est le composé de l'étain (II). Par l'électrolyse Il sert à étamer le fer et pour le traitement des surfaces des verres. C'est un réducteur très fort, principalement pour les manganates, les chromates et pour les ions des métaux nobles.

La composition structurale des dérivés inorganiques de l'étain IV est basée sur la géométrie octaédrique dans les composés qui présentent plus de liaisons ioniques ainsi que dans la plupart des complexes de l'étain IV. Le tétrachlorure SnCl₄ et l'oxyde d'étain SnO₂ Sont des composés particuliers de l'étain IV. L'oxyde d'étain IV, les stannates IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solide qui a des propriétés physiques intéressantes.

I.4. Le dioxyde d'étain (SnO₂):

Le dioxyde d'étain ou l'oxyde d'étain se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. 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. Il est un matériau chimiquement inerte et stable mécaniquement et thermiquement; il résiste aux hautes températures [3]. L'oxyde d'étain est parmi les oxydes les plus importants; c'est un semi-conducteur de type n avec un gap de l'ordre de 3.6 eV [4].

I.5 Structure cristalline:

Le dioxyde d'étain présente une phase stable appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile similaire à la structure cristallographique du TiO₂ rutile, dont chaque ion d'étain Sn⁴⁺ est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions d'oxygène O²⁻, chaque O²⁻ étant entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Avec sa structure Rutile associée au groupe d'espace P4₂/mnm [4], le paramètre de maille expérimental a₀ = b = 4.737 Å and c = 3.186 Å. La maille élémentaire contient six atomes: deux atomes d'étain (Sn) occupant les positions 2a Wyckoff: (0, 0, 0) and (0.5, 0.5, 0.5) et quatre atomes d'oxygène (O) occupant les positions 4f: (u, u, 0), (-u, -u, 0), (0.5 + u, 0.5 - u, 0.5), and (0.5 - u, 0.5 + u, 0.5), avec u = 0.307 [5,6,7]. (Figure I.1).

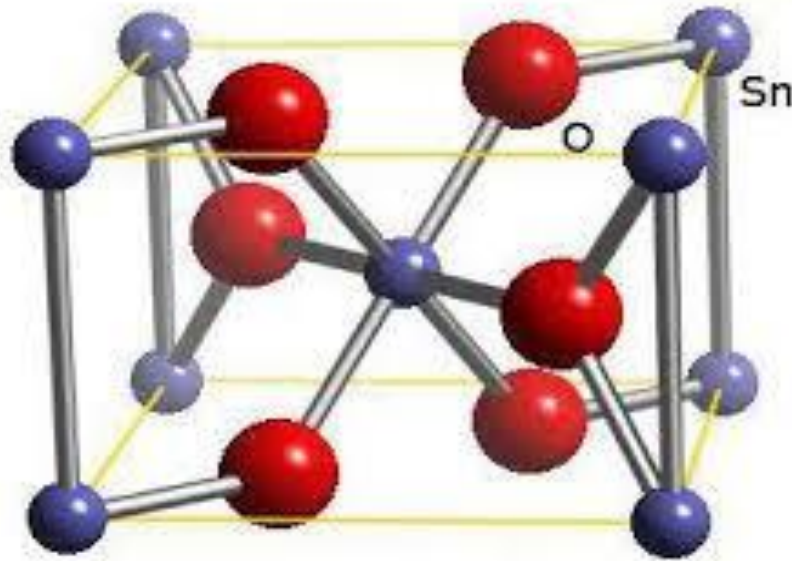


Figure I.1. Maille élémentaire de l'oxyde d'étain.

I.6. Propriétés électroniques:

Le SnO_2 est un isolant avec sa forme stœchiométrique, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type-n avec un gap de 3.6 eV [4]. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le SnO_2 présente des défauts ou des ruptures dans la périodicité du réseau. Ces ruptures sont généralement attribuées d'une part à des lacunes d'oxygène considérées comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans le SnO_2 , ce qui le rend sous stœchiométrique en oxygène, et, d'autre part, à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn^{4+} en ions Sn^{2+} afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique peut alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn^{2+} vers les sites de Sn^{4+} . Cependant, les données expérimentales suggèrent que l'origine de la non-stœchiométrie dans SnO_2 est plutôt liée aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels. Les ions Sn^{4+} possèdent 10 électrons dans leur couche externe $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Par conséquent, la bande de conduction de SnO_2 est constituée des orbitales vacantes $5s$ des ions Sn^{4+} et présente une faible densité d'état. Les atomes d'étain Sn^{2+} constituent des impuretés qui se comportent alors comme donneurs d'électrons. Il s'agit d'un semi-conducteur de type n, ou les cations Sn^{2+} constituent un niveau discret dans le diagramme de bande du SnO_2 .

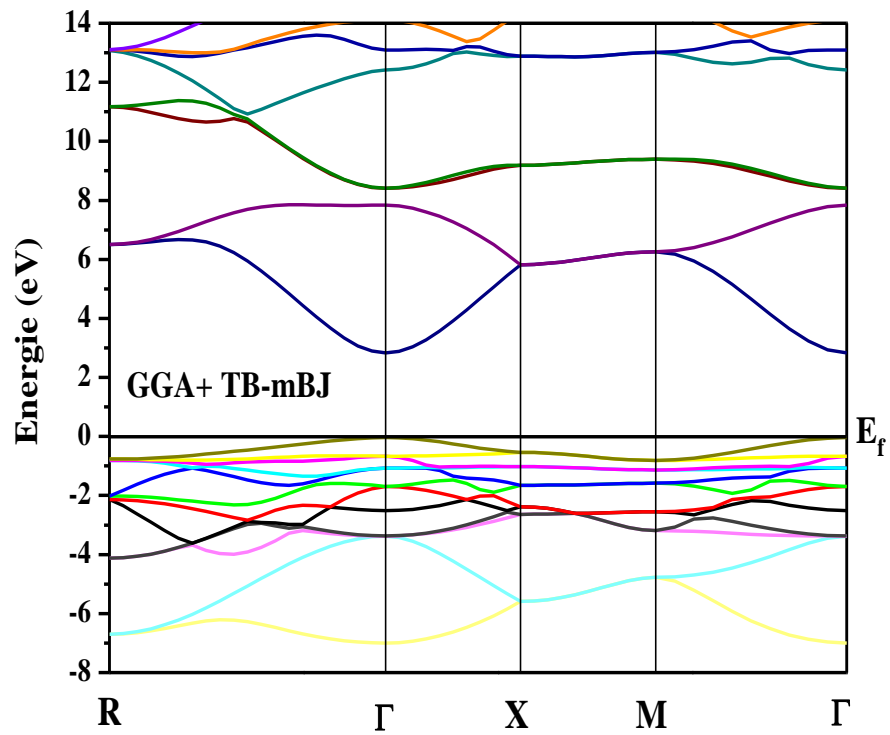


Figure I.2. Structure de bande du SnO_2 en utilisant l'approximation GGA + TB-mBJ [7].

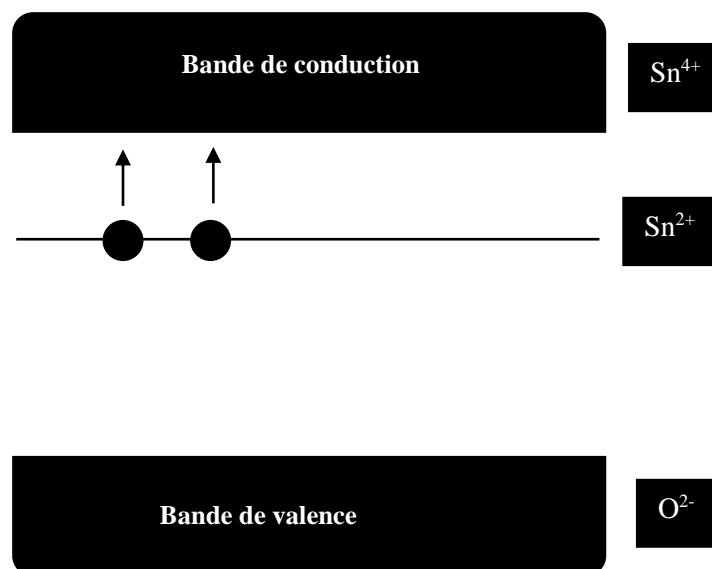


Figure I.3. Diagramme énergétique du SnO_2 [8].

I.7. Propriétés électriques:

Les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs dépendent des défauts de leur structure (Défauts ponctuels) résultant d'un désordre dans le réseau cristallin au niveau atomique. Le dioxyde d'étain présente une sous stœchiométrie en oxygène lors de l'exposition à l'air, cette sous stœchiométrie qui est due principalement à la présence de lacunes d'oxygènes qui représentent les défauts prédominants dans le SnO_2 reliée au mode d'élaboration des films et de la quantité d'oxygène environnante [8,9]. L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV. À température ambiante, il est pratiquement isolant (SnO_2 stœchiométrique) mais une fois dopé il devient un bon conducteur. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [10]. Par exemple, il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F^- remplace O^{2-} et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb^{3+} se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly cristallin, les mécanismes de conductivité sont différents.

I.8. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge et une forte transmission dans le domaine visible.

L'étude des propriétés optiques des couches minces peut nous permettre de définir quelques paramètres importants tels que l'indice de réfraction, l'épaisseur de la couche, l'énergie de gap du semi-conducteur. Le SnO_2 est parmi les rares semi-conducteurs qui sont optiquement transparent dans le domaine visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables [11]. L'oxyde d'étain sous forme de couche mince est un matériau transparent dans le domaine visible.

Les films de SnO_2 dopés avec le Bismuth, possède une moyenne de transmission optique de 80 % avec un substrat de quartz ayant une transmission d'une valeur de 93%, Alors que la valeur corrigée pour la transmission finale du SnO_2 est de 90 %. [12]. En utilisant le spectre UV/Visible pour le SnO_2 dopé Nickel, le gap optique a été calculé par la formule de Tauc qui

donne la relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie du photon incident [13]. Notons que la transparence moyenne en tenant compte le substrat dans le domaine visible est de 80% pour le SnO_2 dopé Li [14].

I.9 Domaines d'application:

Le SnO_2 attire beaucoup d'attention grâce à sa simple fabrication, sa réponse rapide. Avec ces propriétés électriques et optiques de haute qualité il est utilisé dans le domaine photovoltaïque, matériaux électrodes, les LEDs (Light emitting diodes) les écrans plats et les détecteurs à gaz.

Le dioxyde d'étain est utilisé comme:

- 1- Couche anti reflet grâce à son indice de réfraction qui est intermédiaire entre celui de l'air et du silicium ainsi ses meilleures propriétés optiques telles que sa forte transmission qui dépasse 90%.
- 2- Revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres, leur résistivité pouvant atteindre les $10^{-3} \Omega.\text{cm}$ lorsque le dépôt est dopé [15]. Ces couches ont une grande stabilité chimique et mécanique et présentent généralement une réflectivité importante dans l'infrarouge si le matériau est suffisamment dopé.
- 3- Un meilleur photocatalyseur. Toutefois, les recherches actuelles ont montré que le dioxyde d'étain est parmi les matériaux les plus intéressants du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation de la non toxicité et de son prix bas.
- 4- Un détecteur de gaz car il réagit à une large gamme de gaz; une augmentation systématique de sa conductivité électrique en présence d'un grand nombre de gazes réducteurs: H_2S , HS , CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$...etc. Cependant le SnO_2 , comme tous les oxydes métalliques présente un manque important de sélectivité, qui limite son utilisation, par exemple quand on doit reconnaître un gaz unique dans un mélange de plusieurs gaz. Différentes idées ont été adoptées pour venir à bout de ce problème. Par exemple augmenter la sensibilité et la sélectivité de SnO_2 en ajoutant des dopants.
- 5- Vitrage à isolation thermique: Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec

l'extérieur.

- 6- Piles au lithium: Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [16,17].
- 7- Electrodes pour différentes structures optoélectroniques tels que des dispositifs électroluminescents [18]. L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [19]
- 8- Applications photovoltaïques: Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction) [20], par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente. 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. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : Alors c'est le cas de couche TCO (Transparent Conductive Oxyde).

I.10. Conclusion:

Le dioxyde d'étain avec toutes ses caractéristiques a été choisi comme un bon candidat dans des applications telles que la fabrication de vitrages capables de réfléchir la chaleur, l'élaboration de couches dans le secteur photovoltaïque et celui de la détection des gaz toxiques.

Le dopage du SnO₂ permet d'améliorer considérablement ses propriétés physico-chimiques. Notre travail expérimental est consacré à étudier l'influence du dopage par le Bismuth, le Nickel et le Lithium sur les propriétés physico-chimiques du SnO₂.

Références:

- [1] K. Bädeker, Ann. Phys. (Leipzig) 22 (1907) 746.
- [2] International Union of Pure and Applied Chemistry, (1955).
- [3] E. Elongovan et al/ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5 (2003) 45-54.
- [4] PCPDFWIN, JCPDS 88-0287, International Center for Diffraction Data, 2002.
- [5] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595-1601.
- [6] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [7] M. A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhafs, Superlattices and Microstructures. 84 (2015) 80-90.
- [8] S. Astie, Intégration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium, Thèse de doctorat, LAAS, Décembre 1998.
- [9] Z. W. Chen, Z. Jiao, M. H. Wu, C. H. Shek, C. M. L. Wu, J. K. L. Lai, Progress in Materials Science 56(7) (2011) 901-1029.
- [10] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, J. Szuber, Thin Solid Films. 490 (1) (2005) 36-42.
- [11] M. K. Paria and H.S. Maiti, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2101.
- [12] Y. M. Lu, J. Jiang, M. Becker, B. Kramm, L. Chen, A. Polity, Y. B. He, P. J. Klar, B. K. Meyer, J. Vacuum. 122 Part B (2015).
- [13] M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan, M. Faisal, Biosensors and Bioelectronics, 28 127-134 (2011).
- [14] M. Mwamburi, E. Wäckelgard, A. Roos, Thin Solid Films, 374 1 (2000) 1.
- [15] J. Wang, W. Zhou, P. Wu, J. Applied Surface Sci, 314 (2014) 188-192.
- [16] G. Goward, L. Nazar, W. Power, J. Material Chemistry, 10 (2000) 1241.
- [17] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich, J. Electrochemical Society 145 (1998)1.
- [18] J. Zhang and L. Gao, J. Solid St Chem. 177 (2004) 1425-1430.
- [19] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, J Electrochemistry 21 (1991) 14.
- [20] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, Japanese Journal of Applied Physics 32 (1993) 77.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode des ondes planes

augmentées linéarisées

II.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce Chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie est consacrée sur l'équation de Schrödinger et sa résolution.
- La deuxième partie est consacrée sur la présentation des différentes méthodes de calcul.

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, l'exemple la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques [1]. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde.

Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

Ou:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- i désigne le nombre imaginaire pur fondamental,
- \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.
- m la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; des lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions fondamentales dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisée.

L'équation (II.1) ne se démontre pas à proprement parler : construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée par l'analogie remarquée des 1828 par Hamilton entre Optique et Mécanique, la validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses : à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation (II.1) est la pierre angulaire [2].

L'énergie interne E peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.2})$$

Où \hat{H} est l'opérateur d'Hamilton, E l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé de N ions de \vec{R}_j coordonnées de charge Z , de masse M et de n électrons de \vec{r}_i coordonnées et de masse m , l'Hamiltonien s'écrit:

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.3})$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons et que les termes suivants désignent les énergies potentielles d'interaction coulombienne électron-électron (v_{e-e}), ion-ion (v_{N-N}), et électron-ion (v_{e-N}) respectivement.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où $\mathbf{x} = (\vec{r}, \sigma)$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons et $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons/ions.

L'équation (II.4) permettant de calculer l'énergie interne du système constitue un problème à $(N + n)$ corps. Sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement pour un nombre très restreint de particules (en considérant les moyens de calcul actuels). La suite de ce paragraphe aura donc pour objet de présenter les approximations raisonnables permettant la résolution de ce problème.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le

mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion). La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Où $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique et $\chi(\vec{R})$, celle des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R})\psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Les solutions de l'équation (II.6) représentent les énergies ε_n des états électroniques n . Ces dernières dépendent des positions \vec{R} des ions (ici considérées comme des paramètres extérieurs) et pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie ε_0 du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème de $(N + n)$ corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu.

Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

Les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock », même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans Hartree-Fock, l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II.7})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations monoélectronique :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(x, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(x, \vec{R}) \quad (\text{II.8})$$

Ou $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants,

$$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \text{ est le potentiel associé à l'interaction coulombienne}$$

avec les autres électrons du gaz (appelé "potentiel de Hartree") et v_{e-N} celui avec les ions. Le fait d'écrire une relation telle que (II.8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree- Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom de "échange".

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde ψ peut-être écrite sous forme d'un déterminant de Slater:

$$\psi_{1..n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II.6) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.10)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de l'équation (II.8) et celle déterminée à partir de l'équation (II.10) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de l'équation (II.10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde polyélectronique.

La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité moins coûteuse.

II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité due à Hohenberg et Kohn 1964 [5] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham [6], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liées en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local.

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électroniques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7], [8]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique,

L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [10], [11], [12], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.5.1 Les débuts de la théorie de la fonctionnelle de densité

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [13], et Fermi [14].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [15].

Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation (II.11) est obtenue par Hartree en 1928 [16]. :

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II.11})$$

En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \Psi_i \quad (\text{II.12})$$

Le terme Φ_i étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (\text{II.13})$$

En 1930 Fock [17] a montré que les solutions de ce Hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a proposé d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [18] s'écrit :

$$V_X \Phi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j^*(r)}{|r-r'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{II.14})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique (explicité ci-après).

II.5.3 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle ne fait pas d'autres approximations que celle énoncée plus haut et stipule que les propriétés de l'état fondamental

d'un système sont entièrement déterminées par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie du système.

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn [19] qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ et celui des densités $\rho(\mathbf{r})$ minimisant l'équation (II.11).

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.11) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.15})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II.16})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{\text{ext}}} = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}} d\mathbf{r} \quad (\text{II.17})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.6 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [4] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] E_{\text{XC}}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r \quad (\text{II.19})$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{\text{eff}} = (V_H + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}})[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.20})$$

L'Hamiltonien s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.22})$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (\text{II.23})$$

$$= (V_{\text{ee}} - V_{\text{H}})[\rho] + (T - T_{\text{s}})[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (II.20), (II.21) et (II.22) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.7 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [18] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = E_{\text{X}}[\rho] + \int \rho(r) \varepsilon_{\text{C}}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.25})$$

Où $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock (équation (II.25)) et $[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.26})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B. J. Alder [20]; et par Hedin-lindqvist (1972) [21]. D'autres travaux tels [18] ou [22] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II.27})$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans lesquels la densité électronique varie fortement.

II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

Ce qui donne:

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II.29})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est: $\left(\frac{4\pi}{3} \rho\right) r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique, Il y a deux cas :

1. Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II.30})$$

2. Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[\frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334)^2} \right] \quad (\text{II.31})$$

II.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II.32})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante:

$$\frac{4\pi}{3} (r_{s\alpha\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.33})$$

Donc le potentiel d'échange devient alors :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II.34})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante:

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II.35})$$

Ou $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{II.36})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais certains cas on peut remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [23], [24].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.37})$$

Donc, en gardant la même expression que la LDA, et on remplace le terme ε_{xc} par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (Perdew et Wang (1992) [25]; Singh et Ashkenazi (1992) [26]; Korling et Haglund (1992) [27]; Perdew, Brouke, et Ernzerhof (1996) [28]).

II.8 Le théorème de Khon et Hohneberg

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ et la densité locale de charge $\rho(r)$ définie par:

$$\Phi(r) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Phi|^2 d\tau_0 \quad (\text{II.38})$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de $\rho(r)$ et donc que $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ également. Ainsi:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho] + E_{i-i}[\rho] \quad (\text{II.39})$$

Où T est l'énergie cinétique, E_{e-i} le terme d'interaction électron-ion, E_X le terme d'échange d'origine purement quantique, E_H le terme d'interaction électronique classique et E_{i-i} le terme d'interaction ion-ion.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est à dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[\rho] = E[\rho] - \mu \left(\int \Phi(r) d^3r - M \right) \quad (\text{II.40})$$

Où nous avons introduit un multiplicateur de Lagrange μ (appelé potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte :

$$M = \int \Phi(r) d^3r \quad (\text{II.41})$$

II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham; afin de contourner la difficulté à écrire les termes E_X et T comme des fonctionnelles de la densité $\Phi(r)$, vont introduire un système de particule équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même de la forme:

$$H_S = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{\text{eff}}(r_j) \quad (\text{II.42})$$

Où nous avons fait apparaître le potentiel extérieur V_{eff} .

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelles. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer l'électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.43})$$

Où ϕ_α sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule ionique :

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.44})$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées, ρ , V_H , V_{XC} sont données par l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement).

II.10 La self consistence dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupée:

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.45})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération, α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

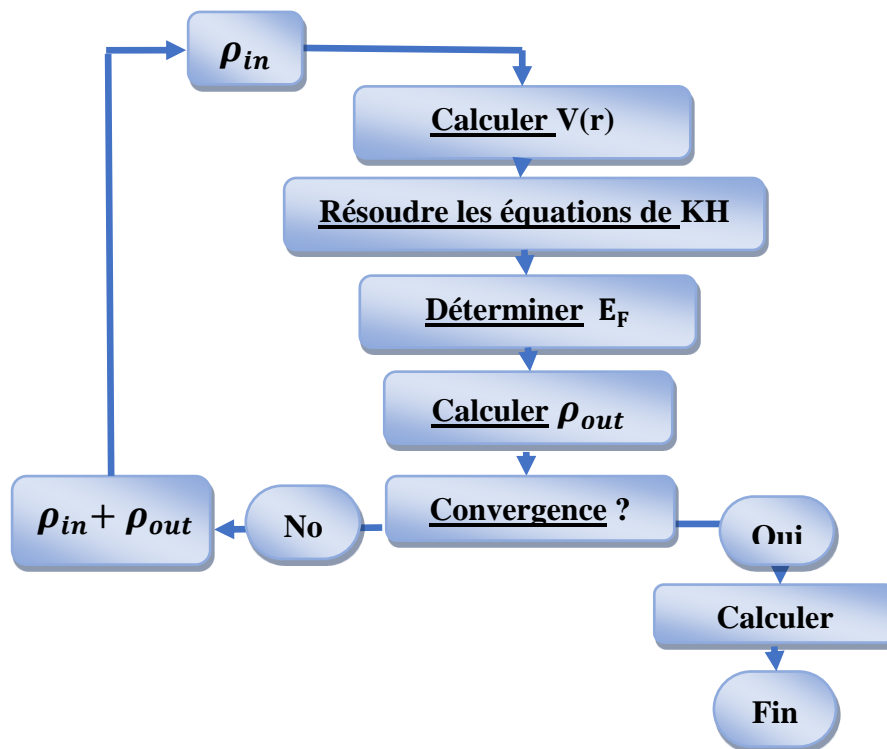


Figure II.1. Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.11 Méthodes de calculs

On peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29], [30] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [30], [31] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [32] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [33], [34] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [35]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [32], [36], [37]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.12.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [38]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).

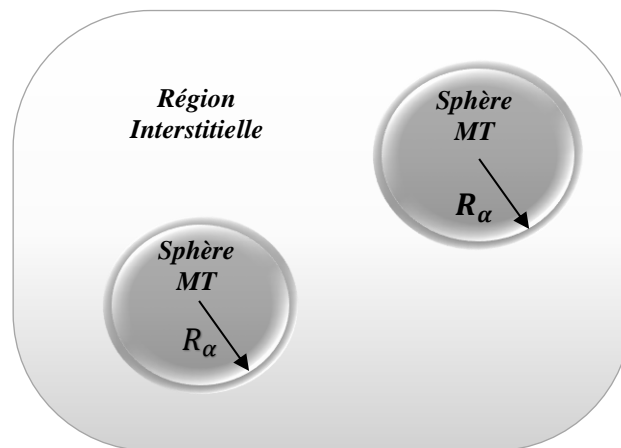


Figure II.2. Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW
Région « Muffin-Tin », Région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Où : R_α est le rayon de la sphère MT.

Ω est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.47) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [37] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.48) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant 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, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.49})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent

ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.49). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [38] et par Andersen [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.12.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.48) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{(II.50)}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II.51)}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur 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, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.52})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [39] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [40] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

II.13 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de coeur 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 coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non

orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier 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, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.14 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [41], [42] et les métaux de transition [43], [44]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.14.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [40] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement 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 basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.14.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [45] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [46].

II.15 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [47] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques 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-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.56})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

II.16 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Ce code consiste en différents programmes indépendants figure (II.3) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes.

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

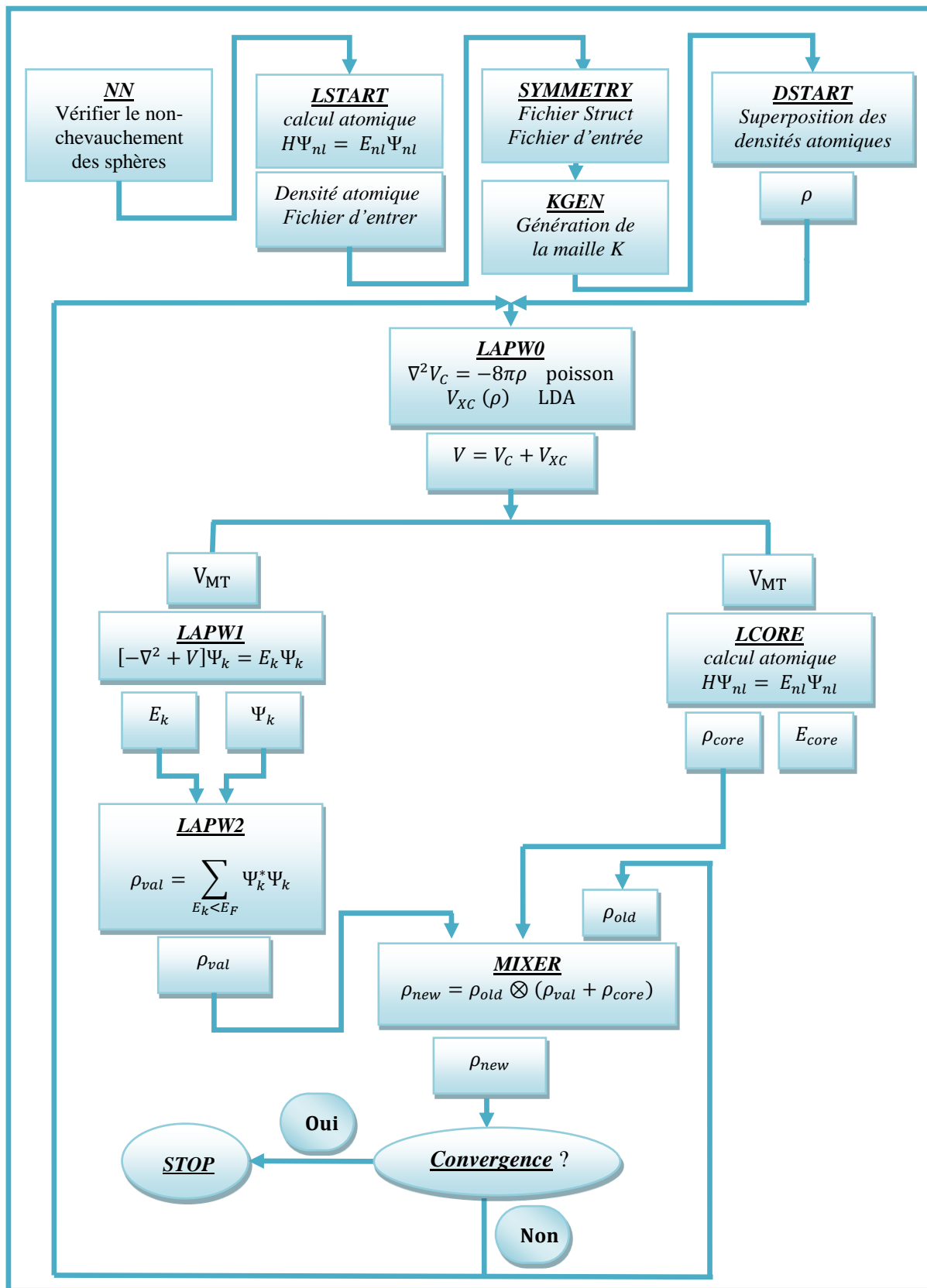


Figure II.3. Structure du code Wien2k.

Références :

- [1] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [2] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B (1964) 864.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A (1965) 1133.
- [5] T. L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamin, New York (1967).
- [6] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev B 24 (1981) 864
- [7] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [8] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley, G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 69 (1995).
- [9] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [10] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela and D. R. Salahud, Int. J. Quantum Chem. S 29 (1995)61.
- [11] V. Ozolin, M. Korling. Phys. Rev. B48 (1993) 18304.
- [12] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar, Phys. Rev. B10 (1994) 14947.
- [13] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. (1951) 53.
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [16] D. R. Hartree : Proc. Cambridge Philos. Soc 24 (1928) 89.
- [17] V. Fock: Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126.
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23 (10) (1981) 5048.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn: Inhomogenous electron gas. Physical review, 136 (3B): B 864, (1964).
- [20] D. M. Ceperley, B. J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7) (1980) 566.

- [21] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* C4 (1980) 2064.
- [22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, and F. Olhais, *Phys. Rev.* B46 (1992) 6671.
- [23] D. J. Singh and J. Ashkenazi, *Phys. Rev.* B46 (1992) 11570.
- [24] M. Karling and J. Haglund, *Phys. Rev.* B45 (1992) 13293.
- [25] J. P. Perdew, in *electronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [26] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett* 77 (1992) 3865.
- [27] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed (2005).
- [28] H. J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations' *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [29] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [30] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [31] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [33] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [34] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [36] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1 (1964) 35.
- [37] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [38] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* F 5 (1975) 2041.
- [39] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F 5 (1979) 661.
- [40] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [41] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [42] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [43] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.

- [44] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [45] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [46] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [47] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.

Chapitre III

Méthodes de dépôt

Et

Techniques de caractérisation

1- Première partie : Méthodes de dépôt

III.1.1. Introduction

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de SnO₂, telles que l'ablation laser, sputtering, sol-gel, etc...

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous présenterons d'abord quelques techniques tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode spray pyrolyse ultrasonique, cette technique a été choisie et élaborée au sein de notre laboratoire de Génie physique à l'université Ibn Khaldoun, Tiaret ; pour l'élaboration des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

III.1.2. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du micromètre (μm), ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnelle, Ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

Quelques soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants :

- le milieu environnant (gaz, liquide...).
- les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- le substrat (nature, température).
- recuits éventuels des couches.

III.1.3. Formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.

2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.

3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [3].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

A) La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

B) La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

C) La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [4].

D) La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être

bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

III.1.4. Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [5] schématiquement illustrées sur la figure III.1 (a, b, c):

III.1.4.a. La croissance en îlots (*mode Volmer-Weber*)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure III.1.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

III.1.4.b. La croissance en couches (*mode Franck-Van der Merwe*)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure III.1.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

III.1.4.c. La croissance mixte (*mode Stranski-Krastanov*)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure III-1.c).

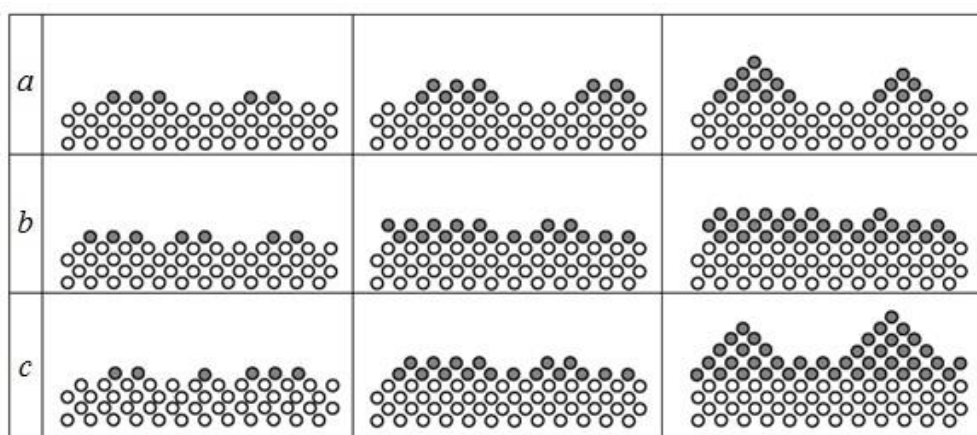


Figure III.1. Les trois modes de croissance des couches minces [5].

(a) la croissance en îlots, (b) la croissance en couches, (c) la croissance mixte.

III.1.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure III-2).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur (*PVD : Physical Vapor Deposition*), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique (*Sputtering*).

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt chimique en phase vapeur (*CVD : Chemical Vapor Deposition*) et l'épitaixie à couche atomique (*ALE : Atomic Layer Epitaxy*), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [6].

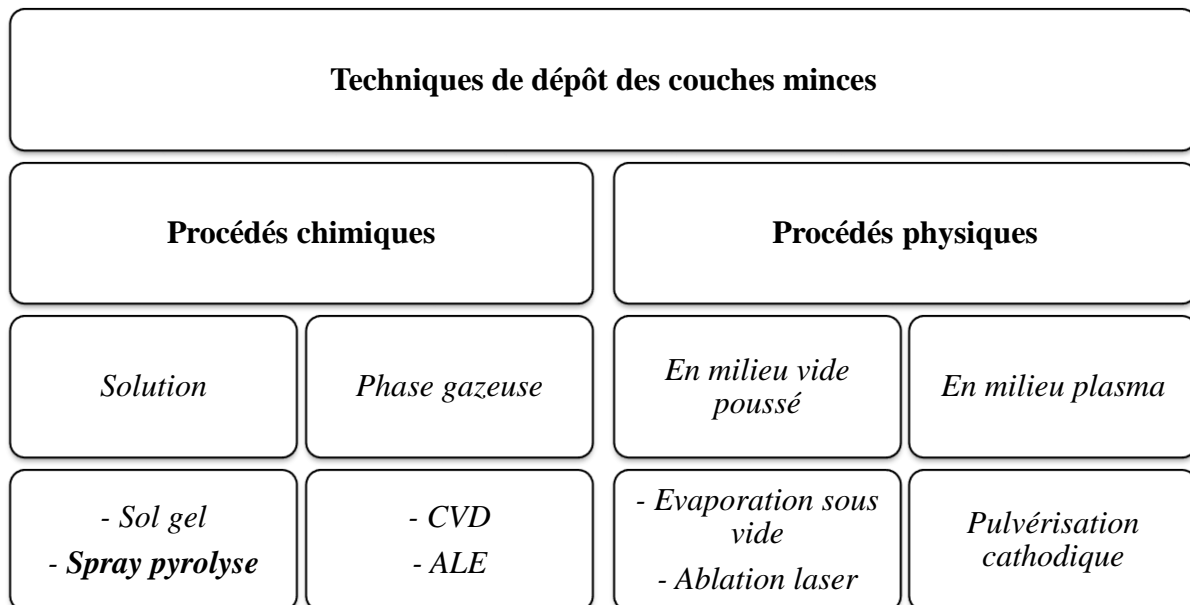


Figure III.2. Classification des procédés de dépôt de couches minces.

III.1.5.1. Méthodes physiques

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (*faisceau d'électrons, pyrolyse laser*). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sur saturante (*condensation en gaz inerte*). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

III.1.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporée le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [7].

III.1.5.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13,6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique.

L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat.

L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure III.3.

Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [8.9].

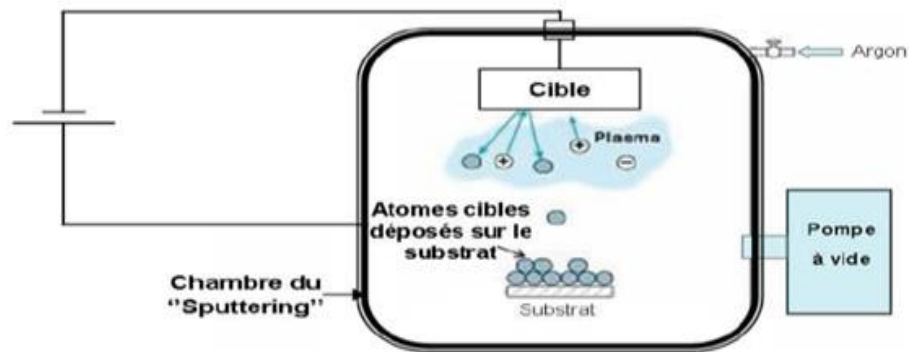


Figure III.3. Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

III.1.5.1.3. Ablation laser (PLD : Pulse Laser Deposition)

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (III.4). Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm^2 pour les lasers de type UV [10]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [11].

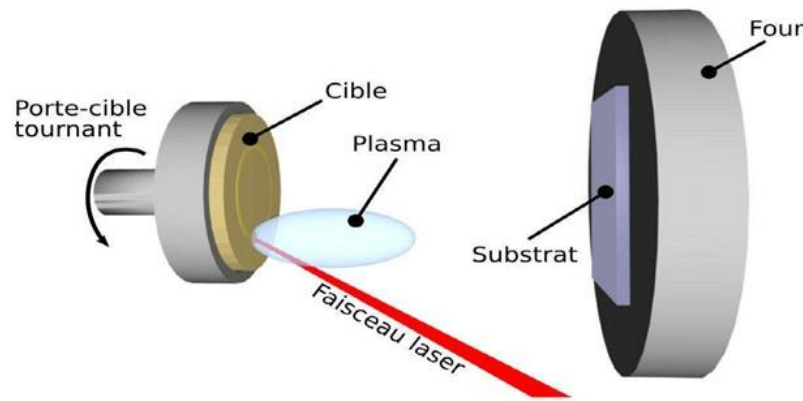


Figure III.4. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [11].

III.1.5.1.4. L'évaporation :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure III.5.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes *PVD* ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

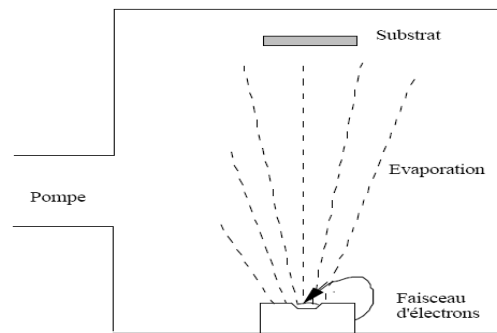


Figure III.5. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

III.1.5.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

III.1.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés. Les plus connues des CVD pour élaborer du SnO_2 sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (*LPCVD*), (*PECVD*), la CVD laser (*LCVD*), la CVD métal-organique (*MOCVD*), MBE, et la (*ALD*), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactives...etc.

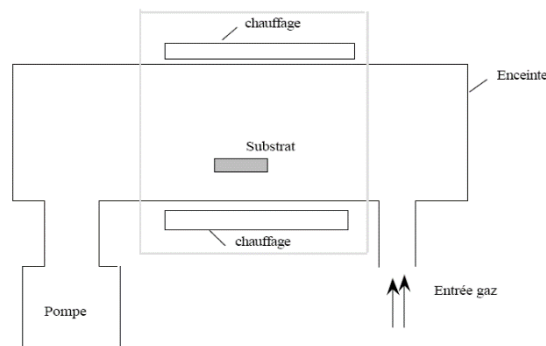


Figure III.6. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes

III.1.5.2.2. Sol-gel

Le principe de base de ce procédé (*solution-gélification*) consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (*sol*) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (*gel*). Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (*xérogel*). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

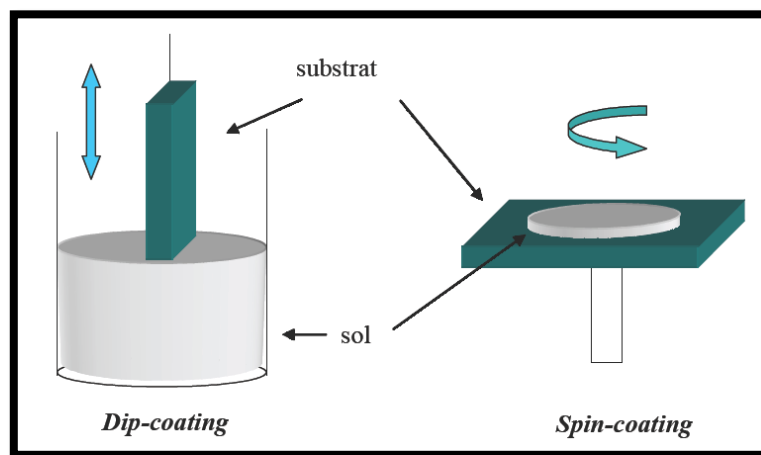


Figure III.7. Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip et spin-coating.

III.1.5.2.3. Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique

Le spray pyrolyse ultrasonique est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches

de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [12] et dans la production de pile solaire [13].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

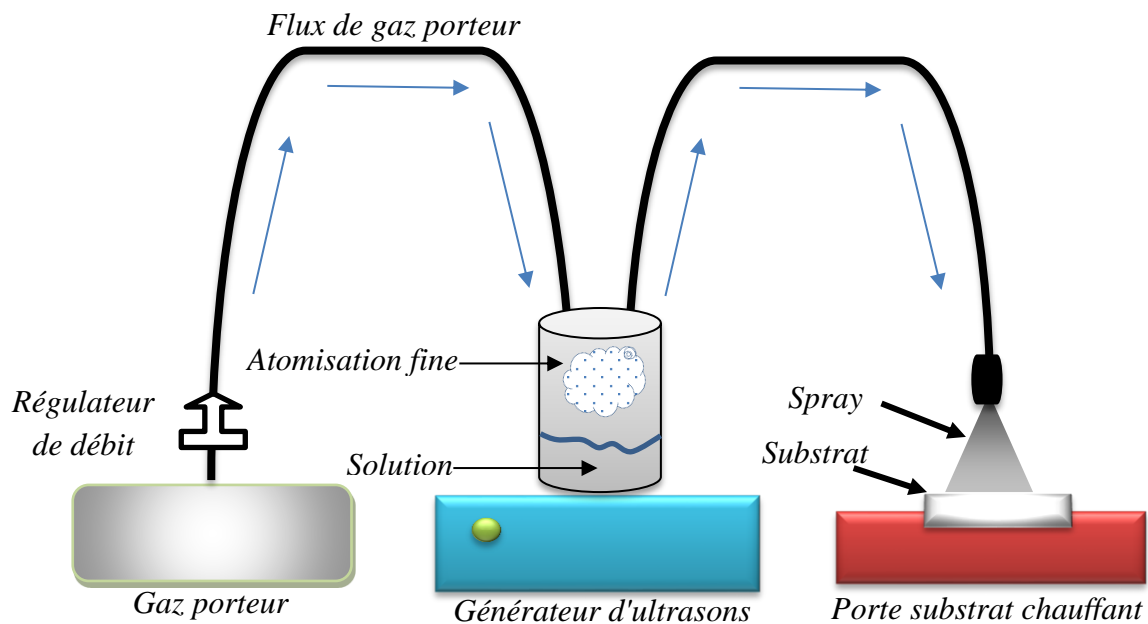


Figure III.8. Schéma de la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [14].
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [15].
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [16].

III.1.5.2.3.1. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure III.8). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat ... etc. En conséquence, le film se compose

habituellement de recouvrement de disque du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé. Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

III.1.5.2.3.1.a. Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont :

- La génération et le transport d'aérosol
- Évaporation du solvant
- Impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat
- La décomposition du précurseur.

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'étude, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat.

III.1.5.2.3.1.b. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel et les additifs influencent sur les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [17], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

III.1.5.2.3.1.c. Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développées jusqu'à maintenant. Il y a beaucoup de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes,

la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus est la clé pour améliorer la qualité des films.

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

❖ Atomisation de la solution du précurseur

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [18], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [19], a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet dans une installation de spray pyrolyse.

Ganan- Calvo et al [20,21], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduis des lois pour la taille de gouttelette à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

- La technique de spray électrostatique a été employée pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [22].
- L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny. Grace [23] et Marijnissen [24], ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes.

Cloupeau et al [25], ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (*cône de Taylor*). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de faible diamètre (figure III.9.a). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono-dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (figure III.9.b).

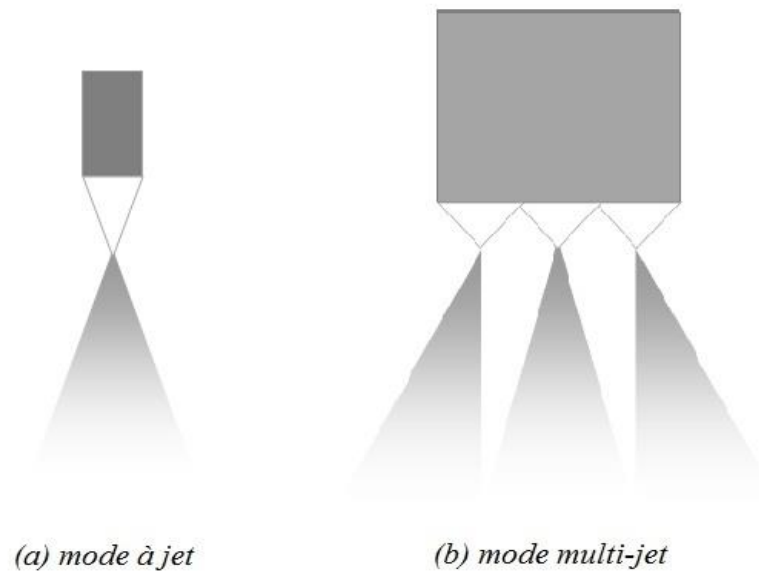


Figure III.9. Modes à jet conique et multi-jet.

❖ Transport d'aérosol

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al [26], ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO_2 par spray. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermo-phorétique et forces de Stokes. La force thermo-phorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules de gaz du côté chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de surface de 350°C et à un gradient thermique de $500^\circ\text{C}/\text{cm}$, la forces thermo-phorétiques est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre. Les forces thermo-phorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique.

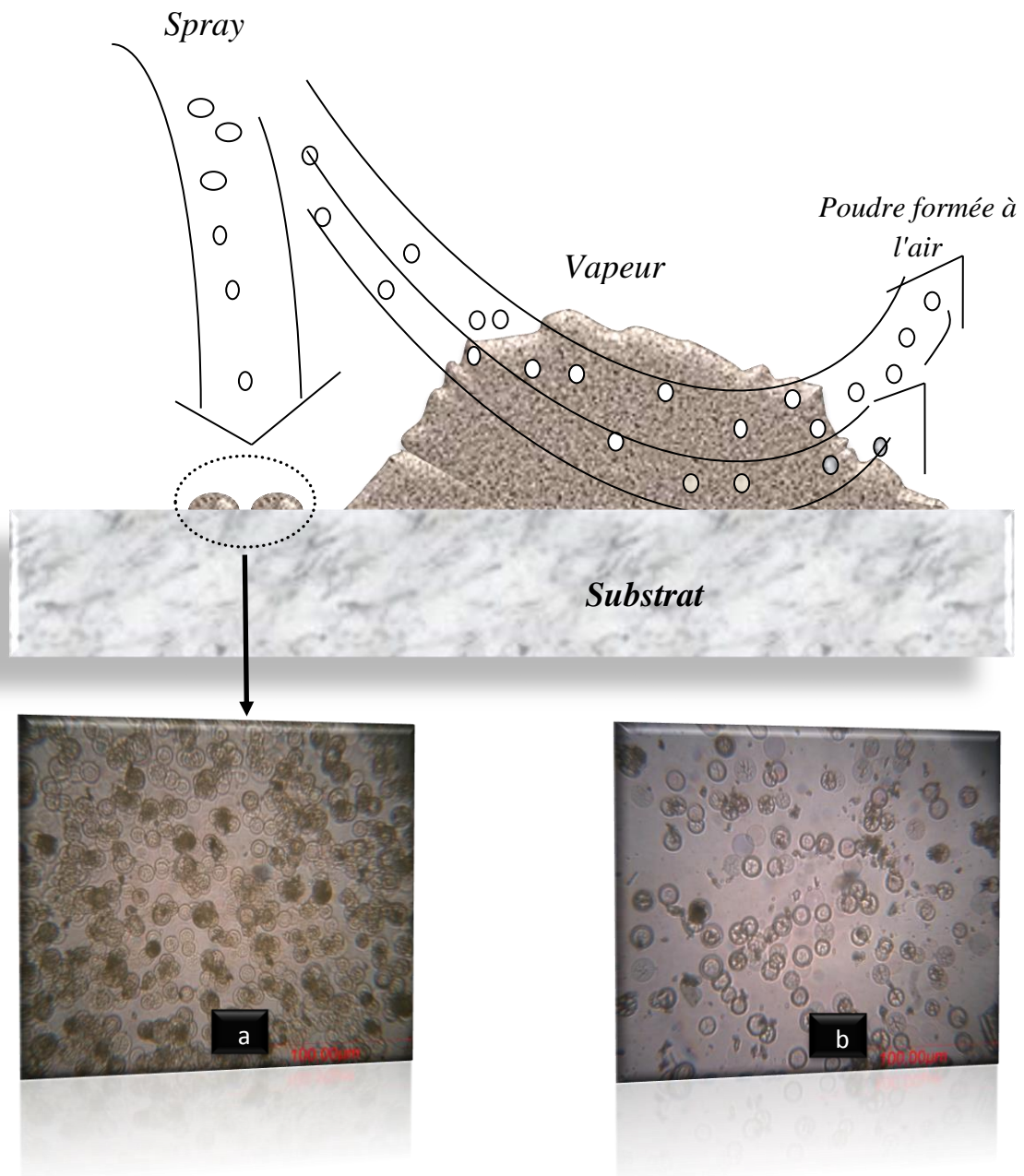


Figure III.10. (a) Transport de l'aérosol. (b) Dépôt des gouttelettes formant des résidus poudreux.

❖ Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent quand une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. La décomposition d'un précurseur a été étudiée par plusieurs modèles. La plupart des auteurs propose que seulement par un procédé du genre *CVD* donne des films de qualité déposés par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [27].

- Dans le régime à basse température (*processus A*) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure III.11).
- A température élevée (*processus B*) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit.
- A température élevées (*processus C*) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporiser sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé *CVD*.
- A température plus élevée (*processus D*) le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides (pleines) sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

Augmentation de la température

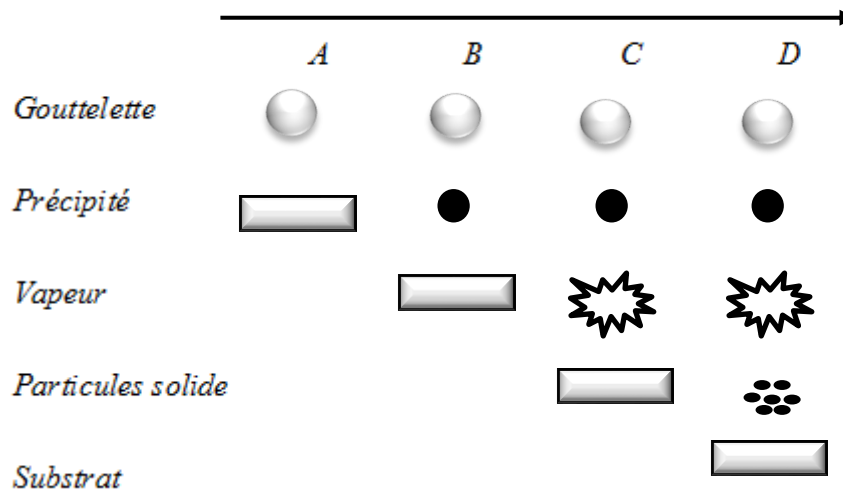


Figure III.11. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

Les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

III.1.6. Choix de la technique de dépôt

La technique de spray pyrolyse ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (*les ultrasons*) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (*nuage*) de tailles uniformes. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) [28].

III.1.6.1. Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique

Le bâti du spray pyrolyse ultrasonique a été réalisé par l'équipe Conception et Modélisation des matériaux pour l'optoélectronique du laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn Khaldoun, Tiaret.

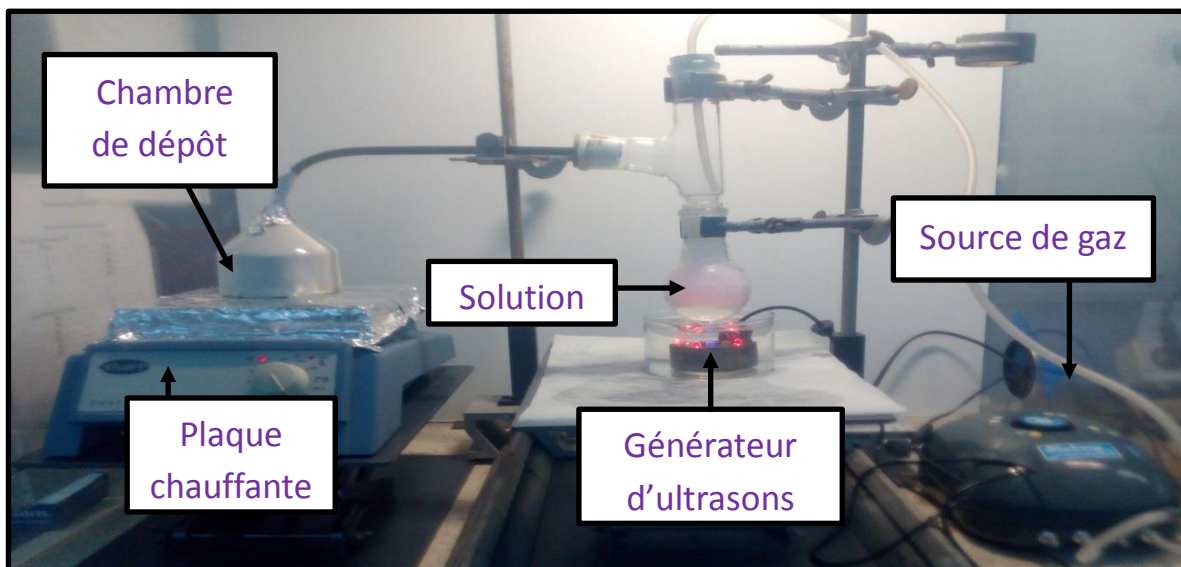


Figure III.12. Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif est composé d'un générateur ultrason, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 450°C . Le dispositif est branché avec un appareil électronique qui permet de gérer et contrôler les différentes opérations de dépôt.

III.1.6.2. Automatisation de la technique :

Une partie de notre travail a été consacrée sur la réalisation d'une carte électronique qui permet de commander et contrôler le dépôt automatiquement. Cette carte électronique a été réalisée au sein de notre laboratoire. Cette carte est schématisée par le logiciel « Proteus » afin d'être développée par le trichlorure de fer qui élimine toute la partie du cuivre non cachée par

le schéma. Dans cette partie, on démontrera la démarche à suivre vis-à-vis de la réalisation pratique de la carte et les procédures à suivre du début à la fin pour aboutir à un bon résultat. Les matériels utilisés dans la réalisation sont :

- Une imprimante laser.
- Un fer à repasser.
- un papier photo.
- Une plaque de cuivre.
- Des récipients en plastique.
- Le typon du circuit que l'on veut réaliser
- Une feuille d'aluminium.
- Acide (Perchlorure de Fer : FeCl_3).
- Un microcontrôleur PIC 16F628.
- Un écran LCD 16*2
- Résistances, diodes, condensateurs, transistors (2N2222), et LEDs.
- Bouton poussoir. (Reset).
- Interrupteur. (On/Off).
- Relay (Bobine 5Volts).
- Contacteur (220 V).
- Fils électriques.

a- Développement de la carte

- 1- On imprime le schéma sur le papier photo, sur la bonne face et dans le bon sens, on découpe le typon et on le réserve.

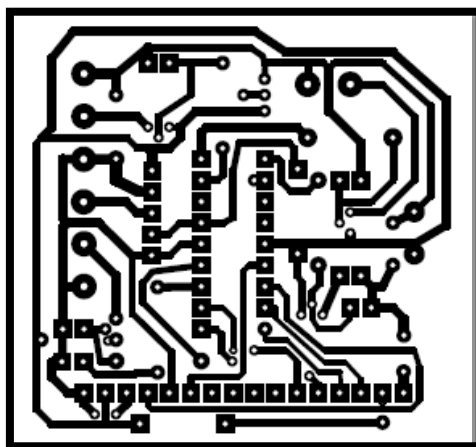


Figure III.13. Schéma de circuit imprimé sur un papier photo.

- 2- On découpe la plaque de la taille du typon. Dans notre cas on a utilisé une plaque époxy simple (n'est pas pré-sensibilisée) cuivrée d'une seule face. Et on met la face du papier photo qui contient déjà le typon sur la face du cuivre.
- 3- On couvre les deux pièces avec un papier aluminium pour les protéger et pour distribuer la température sur toute la surface d'une façon homogène avec le fer à repasser.
- 4- Maintenant on retire le papier photo de la plaque et on trouve les pistes déjà gravé sur la plaque. On met dans un bain d'acide (Perchlorure de Fer) qui a un rôle de décaper la couche de cuivre qui a été révélée par la base, laissant ainsi les pistes.
- 5- On perce des trous de l'ordre de 0.8 mm pour les majorités des composants et 1 mm pour le LCD et le régulateur de tension.
- 6- Finalement il ne reste que de placer les composants électroniques et les souder de telle sorte les pattes de la partie inférieure doivent être soudées entièrement, quand à la partie supérieure, seulement celles parcourues par des pistes sont censées d'être soudées.

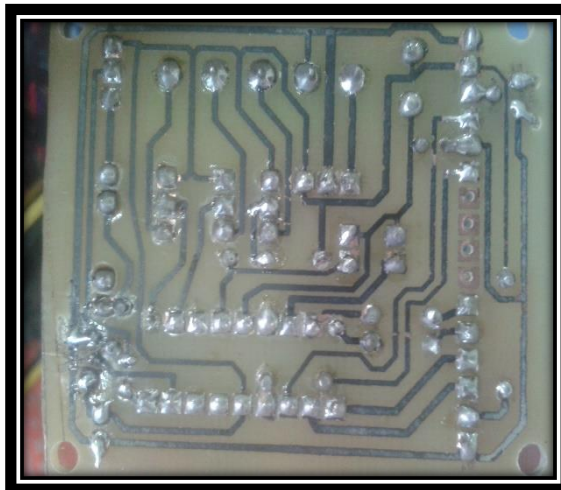


Figure III.14. Le circuit imprimé.

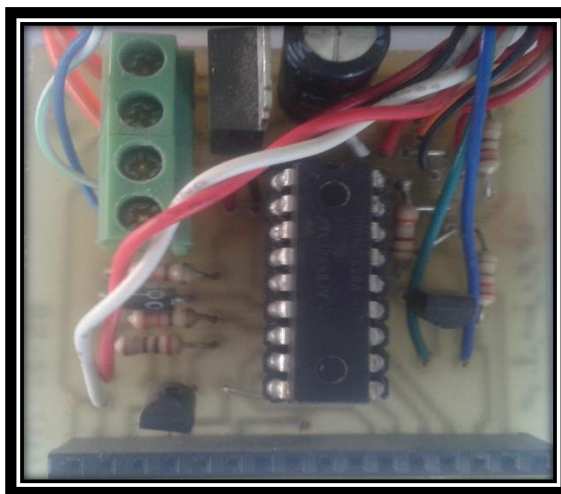


Figure III.15. La carte électronique finale.

b- Programmation du PIC

Après avoir réalisé le projet, il ne reste plus qu'à programmer le microcontrôleur avec le logiciel Micro C. On insère la référence du PIC, la fréquence de l'horloge et les différents modes. Après l'édition du programme, sa compilation permet de voir s'il n'y a pas d'erreurs. Si tout est correct, le fichier format hexadécimal (.hex) est créé. En effet cette étape est indispensable pour que le programme soit reconnu et exécuté par le microcontrôleur.

<pre> if(var1 == 0 temp_depot == 0) { flash_led(3,1); } else { porta.f3 = 1; Lcd_Out(2,1, " CHAUFFAGE "); delay_ms(90000); portb.f1 = 1; porta.f2 = 1; delay_ms(12000); while(var1 > 0) { Lcd_Out(2,1, " "); Lcd_Out(2,1, " Tr="); portb.f0 = 1; wait_affiche(temp_depot,1); portb.f0 = 0; wait_affiche(2*60,0); } portb.f1 = 0; porta.f2 = 0; flash_led(1,6); Lcd_Out(2,7, "FIN DEPOT"); delay_ms(120000); porta.f3 = 0; </pre>	<pre> Lcd_Out(2,1, " "); Lcd_Out(1,1, " "); //Lcd_Out(2,1, " "); Lcd_Out(2,7, "FIN"); flash_led(1,6); } break; default: break; } } if((old_temp_depot != temp_depot) (var1 != old_var1)) // les valeurs { old_temp_depot = temp_depot; old_var1 = var1; Lcd_Out(1,1, " "); Lcd_Out(1,1, "Td= "); IntToStr(temp_depot,txt); Lcd_Out_Cp(Ltrim(txt)); Lcd_Out_Cp(" Tt= "); IntToStr(var1,txt); Lcd_Out_Cp(Ltrim(txt)); Lcd_Out_Cp("s"); } } // while(1) } </pre>
---	--

Programme sous langage C

c- Transfert du programme

Ainsi, une fois le fichier hexadécimal créé, on le transfère vers la mémoire programme du PIC via un logiciel approprié, PICKIT 2.

III.1.6.3. Rôle des éléments du montage dans le processus de dépôt

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

- **Plaque chauffante:** est un plateau métallique de diamètre $15,5\text{cm}$, chauffé par effet joule, dont la température est contrôlée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de surface.
- **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 2 MHz :** il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

III.1.7. Préparation de nos échantillons

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons d'oxyde d'étain dopé au Bismuth, Nickel et Lithium.

III.1.7.1. Préparation des substrats

III.1.7.1.1. Choix du substrat de dépôt

La diverse couche de SnO_2 étudiée est déposée sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celles en silicium pour l'étude des propriétés électriques et optiques.

❖ Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre ($L=2.6\text{ cm}$, $l=1.5\text{cm}$), découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

1. Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = -45 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

2. Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (450°C) jusqu'à la température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).

❖ Substrats en silicium

Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge (FTIR), spectroscopie Raman et la microscopie électronique.

III.1.7.1.2. Nettoyage des substrats

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bain d'ultrason, selon les étapes suivantes :

- 1) Nettoyage et rinçage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 minutes.
- 2) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène.
- 3) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone.
- 4) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol.
- 5) Séchage à l'aide d'un séchoir.

III.1.7.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans d'éthanol de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, avec une concentration de (0,3M) et ajoute quelques gouttelettes de HCl pour augmenter la solubilité de la solution. En plus de la couche mince SnO_2 non dopée, nous avons préparé d'autres séries de couches minces dopées au Bismuth, Nickel et au Lithium. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique.

Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

- **Chlorure d'étain (II) hydraté :**

La masse molaire $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow M = 225.63 \text{ g/mole}$.

- **Dopants :** nous avons utilisé les chlorures de Bismuth, du Nickel et du Lithium.

La masse molaire $\text{BiCl}_3 \rightarrow M = 315.34 \text{ g/mole}$.

La masse molaire $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow M = 237.71 \text{ g/mole}$.

La masse molaire $\text{LiCl} \rightarrow M = 42.394 \text{ g/mole}$.

III.1.7.3. Paramètres modulables de déposition

La méthode spray pyrolyse ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [29]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [30], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

❖ Les avantages de la technique de Spray pyrolyse par ultrasons

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

❖ Les inconvénients de technique de Spray pyrolytique par ultrason

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu.

2- Deuxième partie : Techniques de caractérisation

III.2.1. Introduction

Le but de ce travail est l'étude des propriétés vibrationnelles, optiques et électriques de film SnO₂ déposé sur de substrat en verre, par spray pyrolyse ultrasonique. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. Par ailleurs, nous avons procédé à l'étude de l'effet du taux de dopage du SnO₂ par le Bismuth, le Nickel et le Lithium sur ses propriétés structurales et optoélectroniques. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par les différentes techniques de caractérisation, citées en dessous :

- La profilométrie.
- Microscopie électronique à balayage / EDAX.
- La diffraction des rayons X.
- La spectroscopie de diffusion Raman.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.
- La spectrophotométrie UV-Visible-NIR
- Les mesures électriques (I-V).

III.2.2. Profilométrie

La profilométrie est une technique simple qui permet de calculer l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres. Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude θ est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure III-16 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

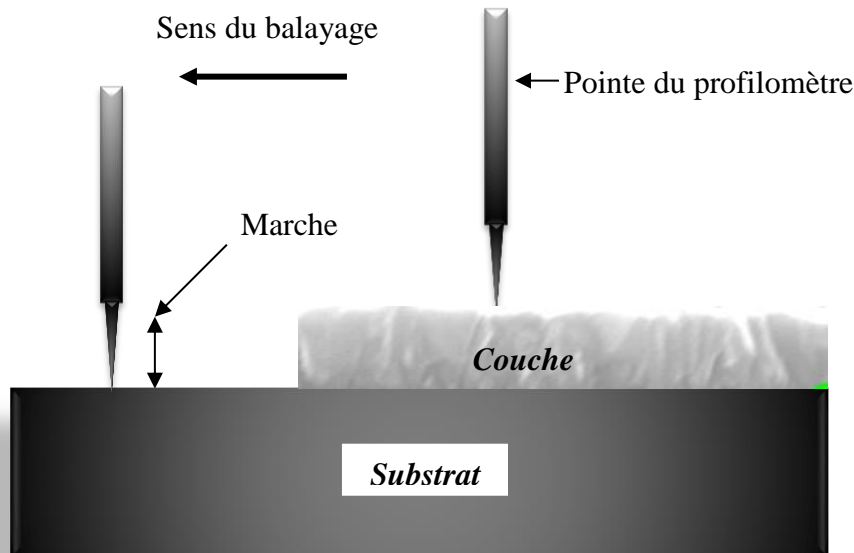


Figure III.16. Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est utilisé pour avoir une information sur la qualité de nos dépôts réalisés par la technique Spray pyrolyse ultrasonique et la taille des grains.

Le principe du MEB repose sur la nature électronique de son faisceau. C'est un faisceau électronique émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension. Ce faisceau est par la suite accéléré puis focalisé sur la partie à analyser d'un échantillon par différentes lentilles électromagnétiques. L'interaction entre le faisceau incident et le matériau étudié provoque la formation d'électrons secondaires et rétrodiffusés et l'émission de photons X (figure III.17). Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau.

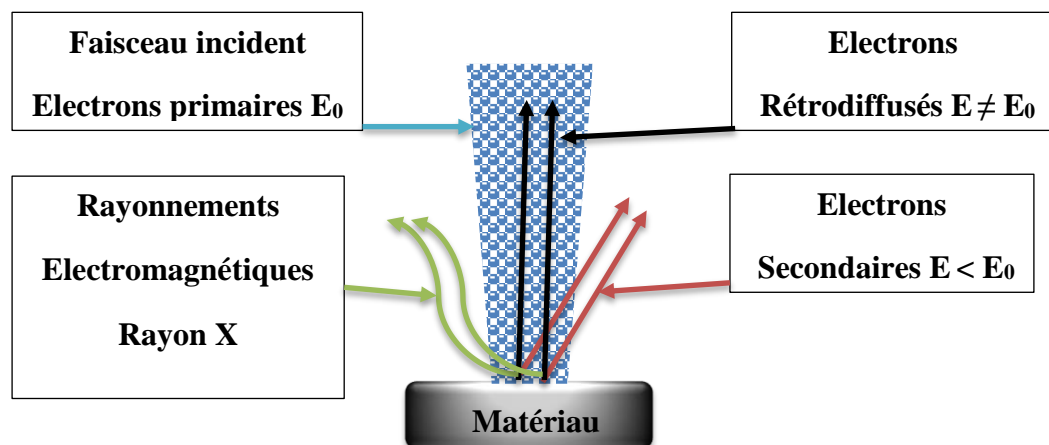


Figure III.17. Interaction Electron-Matière.

Le microscope électronique à balayage est équipé de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

III.2.4. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure III-18, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode θ - 2θ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence θ (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).

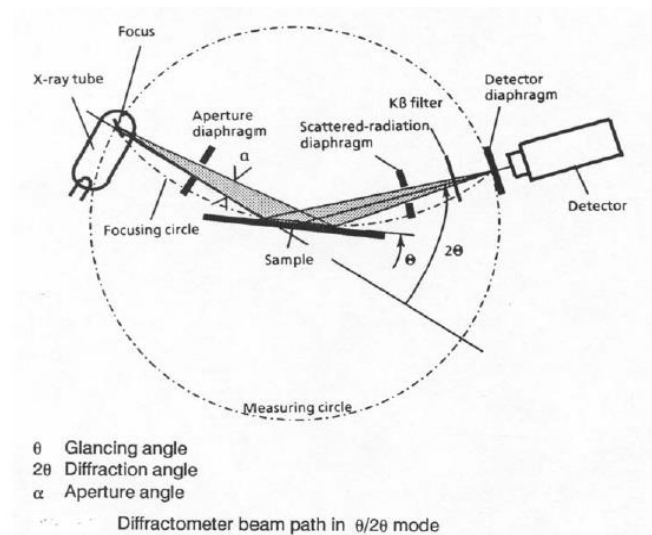


Figure III.18. Schéma de principe du dispositif expérimental.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure III-19 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

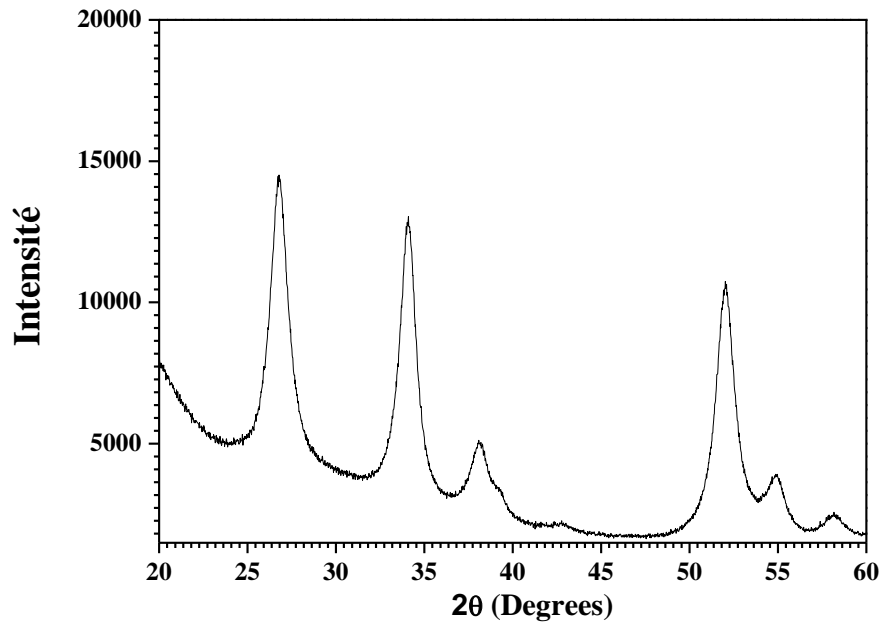


Figure III.19. Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la ‘diffusion élastique’, ou ‘diffusion Reyleigh’. Dans le diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l’espace, en gardant la même énergie et la même longueur d’onde (figure III.20).

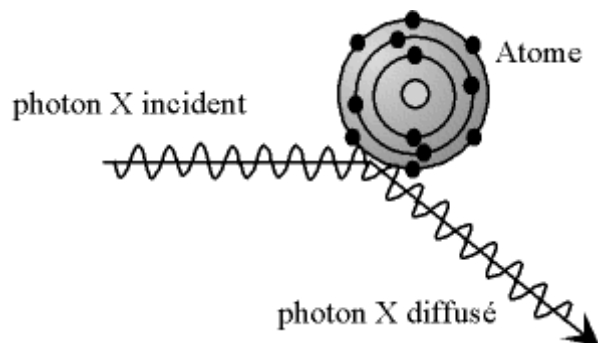


Figure III.20. Diffusion élastique.

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. Placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s’additionnent), destructives dans

d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure III.21) :

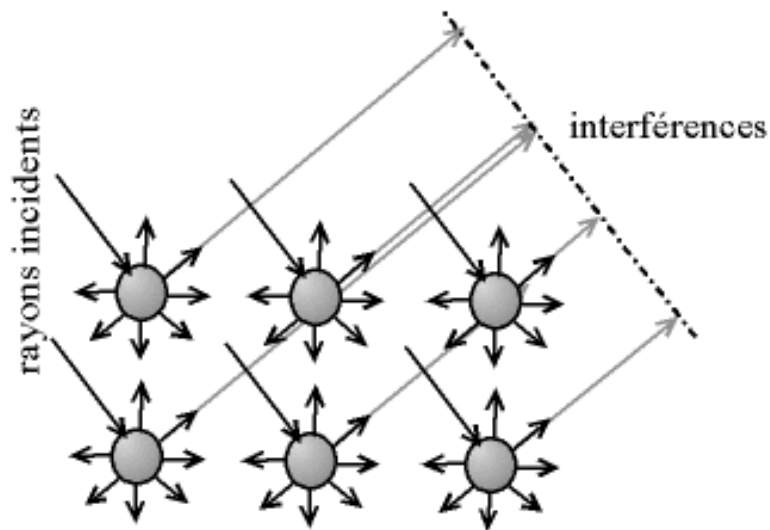


Figure III.21. Interférence des ondes diffusées- Phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffratogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal (figure III.22).

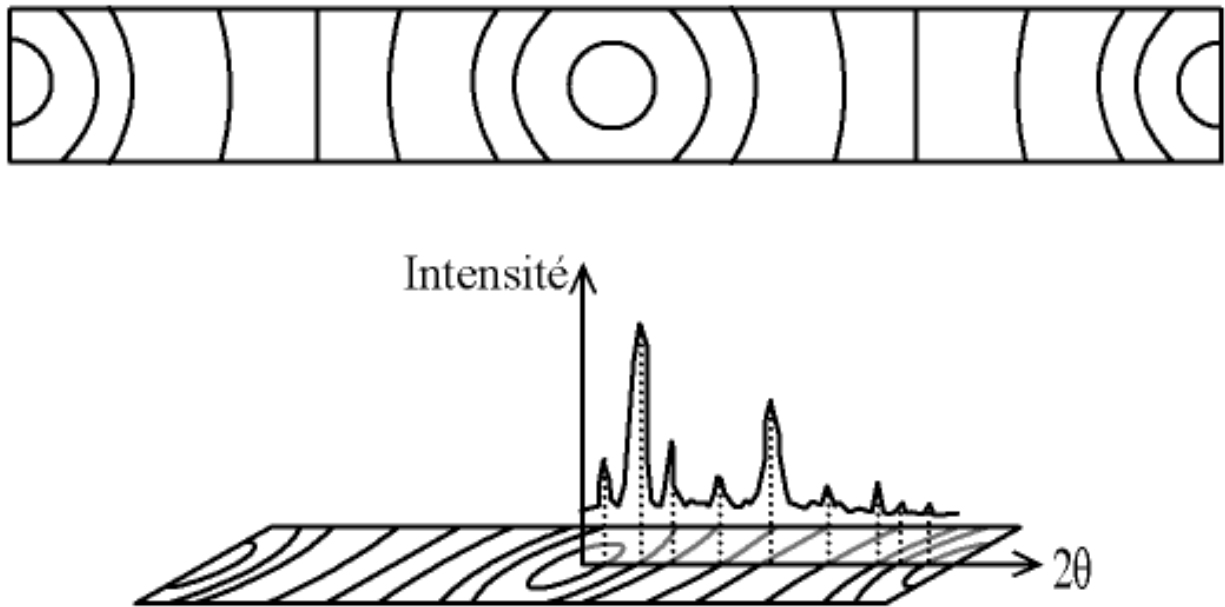


Figure III.22. Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

Loi de Bragg :

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : $2d \sin\theta = n \cdot \lambda$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ est longueur d'onde des rayons X et d est la distance inter-réticulaire (figure III.23).

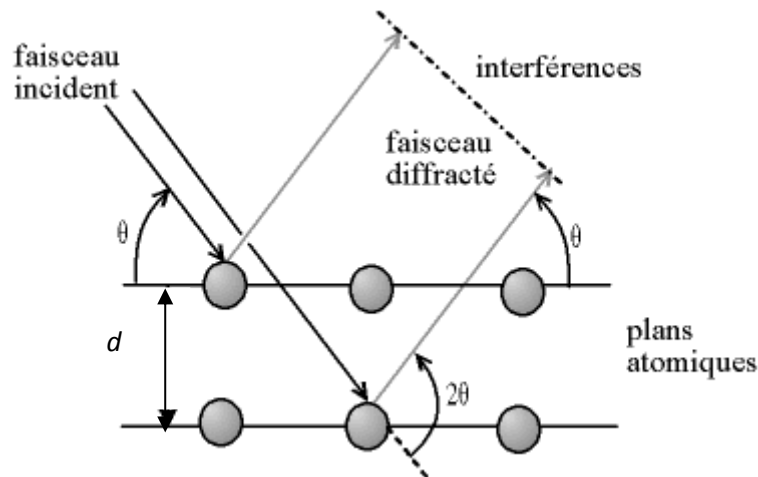


Figure III.23. Loi de Bragg.

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics (figure III.24).

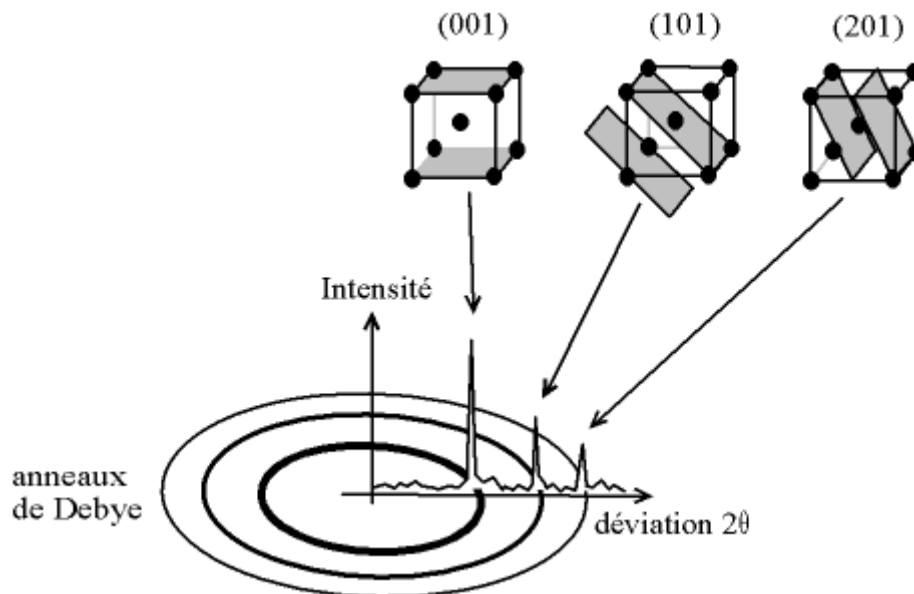


Figure III.24. Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

L'orientation préférentielle de l'échantillon est estimée en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence en poudre.

Les diagrammes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ donnent aussi des informations sur la taille moyenne des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer. Pour cela, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (*full width at half maximum*) B . La

valeur de B permet de calculer la taille moyenne D des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

Avec D (en Å) et λ la longueur d'onde des rayons X de la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406$ Å), k est un facteur de forme qui vaut : 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule : 0.89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

La méthode d'analyse classique par les rayons X fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Il est donc préférable pour les échantillons en couches minces, d'utiliser une configuration de diffraction aux petits angles, c'est-à-dire sous incidence rasante. En effet, contrairement au montage classique, l'angle d'incidence entre le rayonnement X et le plan de l'échantillon est constant et faible (0.1 à 3°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. Dans cette configuration, seul le détecteur se déplace.

III.2.5. Spectroscopie Raman

III.2.5.1. Généralités

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [32], par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [33] et Mandelstam [34] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée

par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (*haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif*).

III.2.5.2. Effet Raman

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overset{=}{\alpha} \vec{E}$$

Où $\overset{=}{\alpha}$ est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overset{=}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ \vec{E} oscille à la fréquence ν :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence ν_v et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur $\overset{=}{\alpha}$, nous pouvons écrire au 1^{er} ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc, outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle *diffusion Rayleigh* ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_V)t]$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_V$ et $\nu - \nu_V$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

❖ **En résumé**

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (*laser*) avec la matière (*mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal*). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (*diffusion Rayleigh*), mais une très petite partie des photons du faisceau (*typiquement 10^{-6} environ*) est diffusée inélastiquement (*diffusion Raman*). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (*faisant intervenir un phonon*). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (*raie Stokes*) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (*raie anti-Stokes*), figure III.25 :

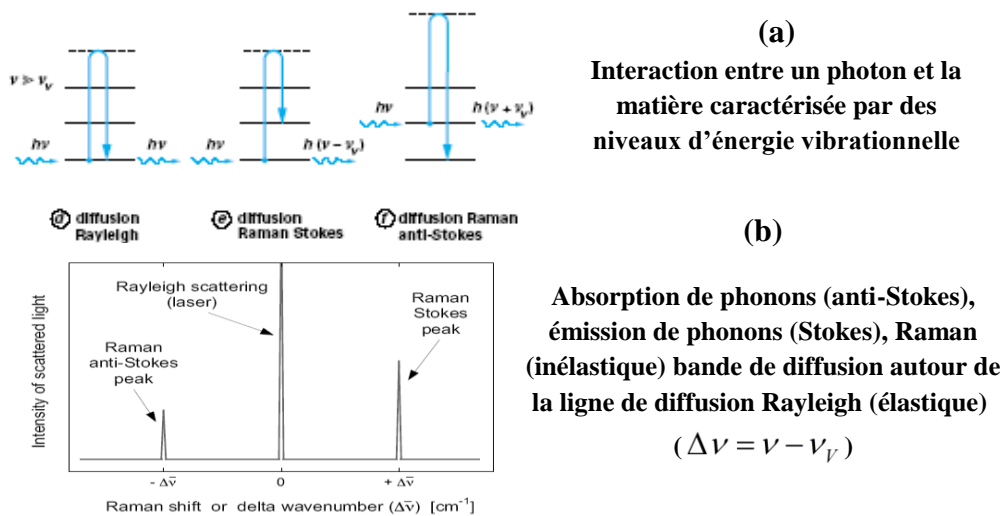


Figure III.25. Description schématique et simplifiée de l'effet Raman.

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (*exception faite pour la diffusion Raman résonante*), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800 nm peuvent être utilisés [35].

III.2.5.3. Le spectre Raman

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} s^{-1}$ [36]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en $cm.s^{-1}$.

La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(cm^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(nm)}$$

Où $\bar{\nu}_{Raman}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{laser}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{laser} \approx 19450cm^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800cm^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{Raman}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

III.2.5.4. Cas de l'oxyde d'étain SnO₂

L'oxyde d'étain SnO₂ appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} . Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible :

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

Où les modes A_{2u} et E_u se décomposent en modes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge. Les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} (*non dégénérées*) et E_g (*doublement dégénérée*) sont actifs en spectroscopie Raman. Et deux sont silencieux (A_{2g} et B_{1u}).

La figure III.26 représente un spectre typique d'un de nos échantillons de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

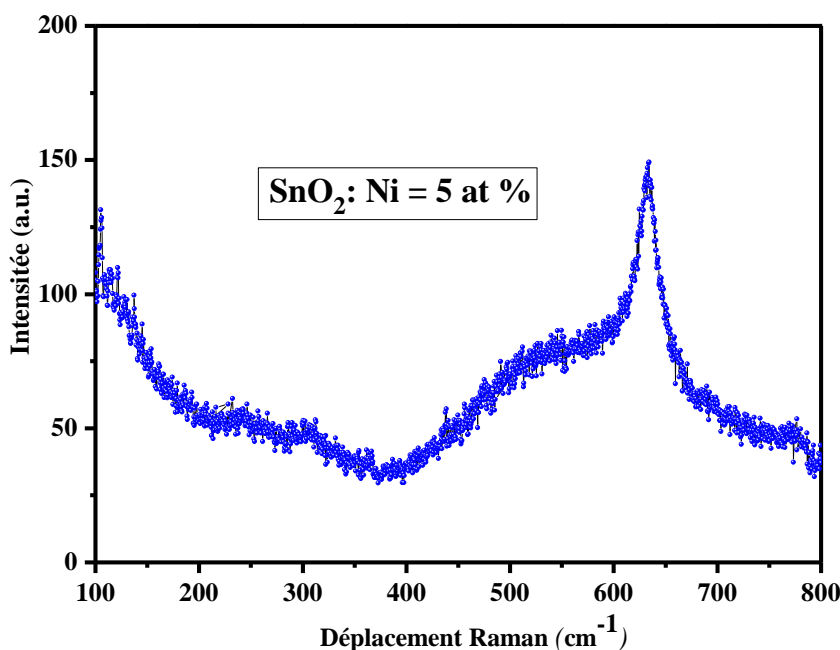


Figure III.26. Spectre typique Raman d'un de nos échantillon $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, déposé à 450°C , $C_{\text{Ni}}=5\text{at}\%$.

III.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*FTIR*)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) est une technique d'analyse non destructive. Elle détermine les liaisons chimiques existantes dans l'échantillon à analyser par la détection des longueurs d'ondes infrarouge qu'il absorbe. La gamme des longueurs d'ondes infrarouge envoyées sur l'échantillon est comprise entre $2,5$ et $25\mu\text{m}$, soit des nombres d'ondes qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme des nombres d'ondes correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge (figure III.27) qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson qui sert à moduler les longueurs d'ondes du faisceau. La séparatrice qui se trouve à l'intérieur de cet interféromètre envoie la moitié du faisceau vers le miroir mobile et le reste vers le miroir fixe. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon [37].

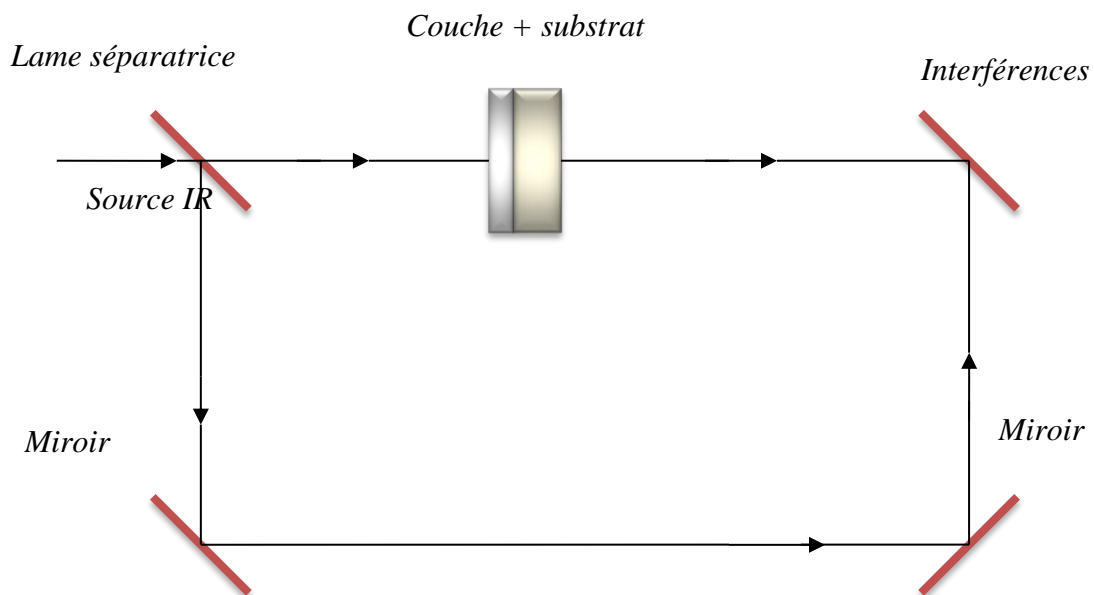


Figure III.27. Fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (cm^{-1}). La figure III.28 représente un de nos spectres d'une de nos films.

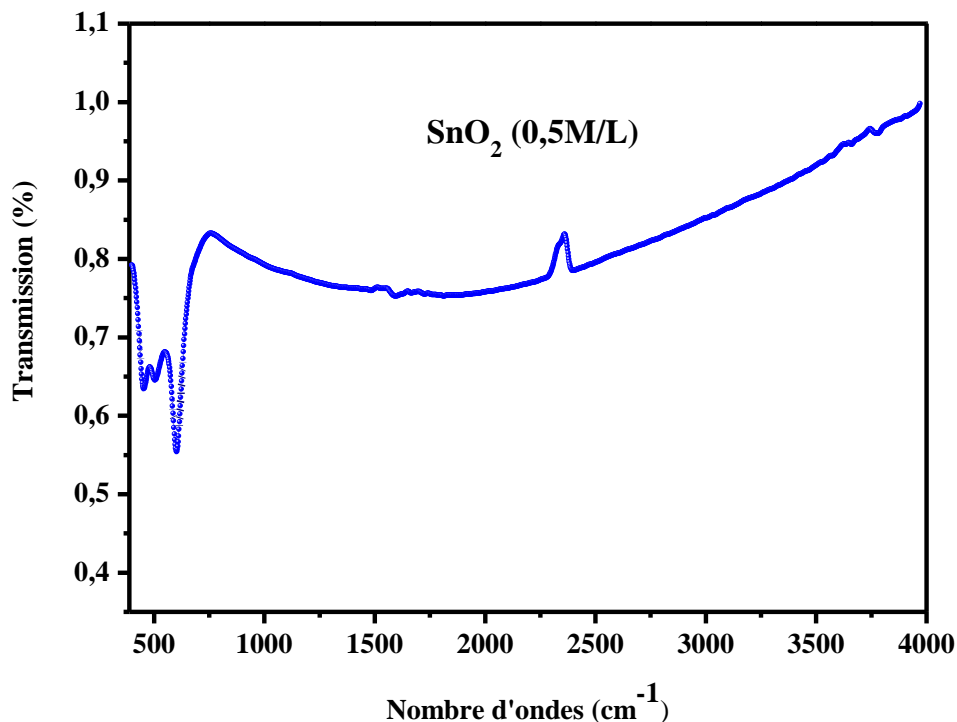


Figure III.28. Spectre de transmission infrarouge sur un film du SnO₂ (0,5M/L).

III.2.7. Mesures optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électrique, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. Les méthodes optiques analysent les propriétés optiques du matériau telles que: les mesures de transmittance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction de la couche.

III.2.7.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

La spectroscopie UV-Visible-NIR repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

A partir des spectres UV-Vis-NIR il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite et les indices optiques.

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Vis-NIR est représenté sur le schéma suivant :

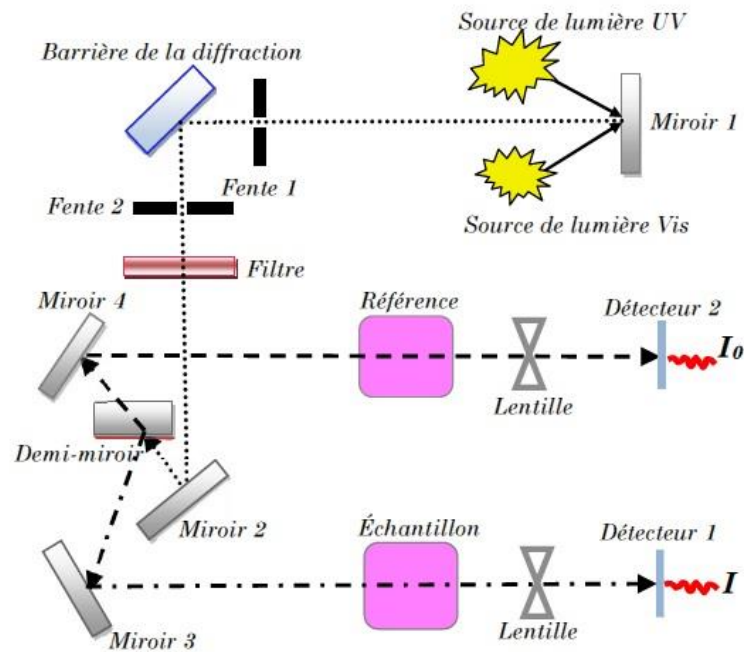


Figure III.29. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-NIR.

III.2.7.2. Mesures des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optique (la transmittance, le gap optique...).

La figure III.30 représente le spectre obtenu par spectrophotomètre UV-Visible-NIR d'une couche mince de SnO₂ (0,3M/L).

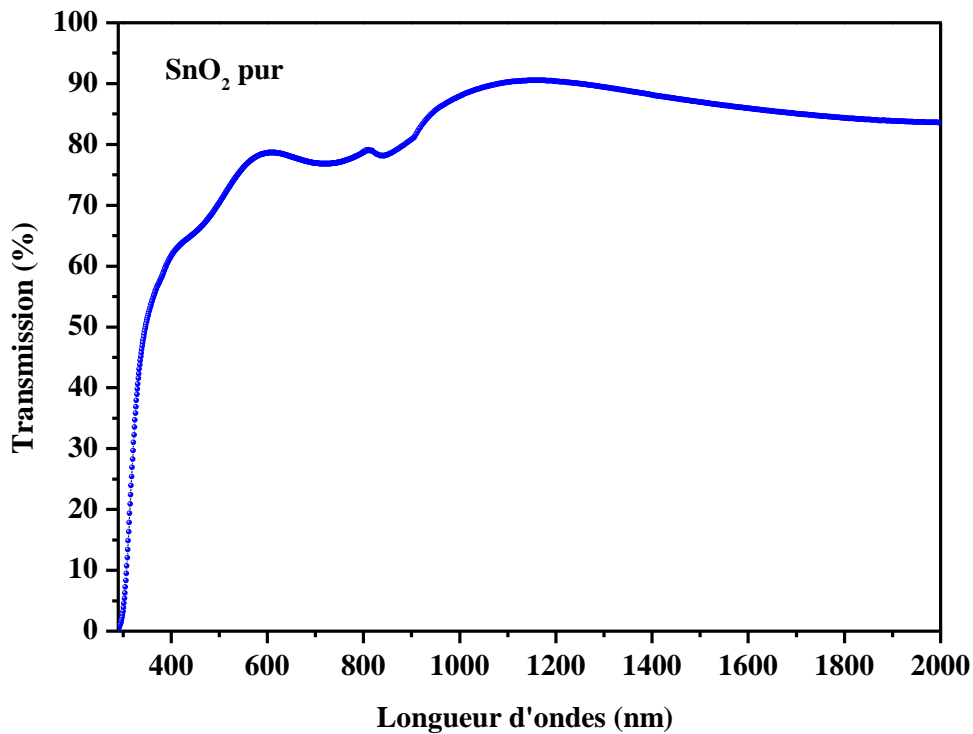


Figure III.30. Spectre de transmission de couche mince de SnO₂ (0,3M/L).

❖ Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, telle que T est la transmission ou la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, d est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmission T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right)$$

d : l'épaisseur du revêtement.

T : la transmittance.

α : le coefficient d'absorption de la couche.

Et si on exprime la transmission T en (%) et la réflexion R (%), α est exprimée par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

❖ Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du SnO_2 , α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [38.39]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

A : constant.

$E_g(\text{eV})$: gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des énergies, on obtient la valeur de E_g (figure III.31) :

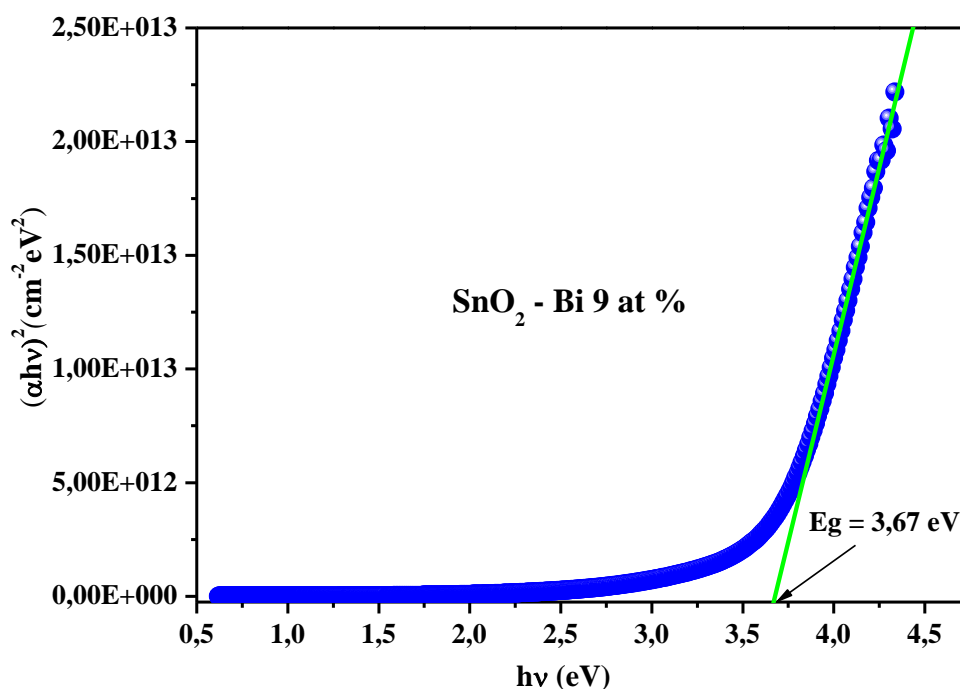


Figure III.31. Détermination du gap optique pour une couche mince de $\text{SnO}_2 - \text{Bi}$ 9 at %.

III.2.8. Mesures électriques

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (*les électrons*) et leur vitesse dans un matériau (*leur mobilité*) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue (V) (*ou potentiel*) et un ampèremètre afin de mesurer le courant (I) résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons (I) vérifiant (*dans la limite des faibles champs électriques*) : $\Delta V = R \times I$ (*loi d'Ohm*). La valeur de la résistance (R) mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (*en $\Omega.cm$*) et L, S (*en cm et cm^2*) déterminés par la configuration de la mesure.

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (*qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré*), la contribution seule de la couche (*pour ne pas mesurer de courants de fuites*) et la qualité des contacts électriques (*afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon*).

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulaire (figure III.32) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.

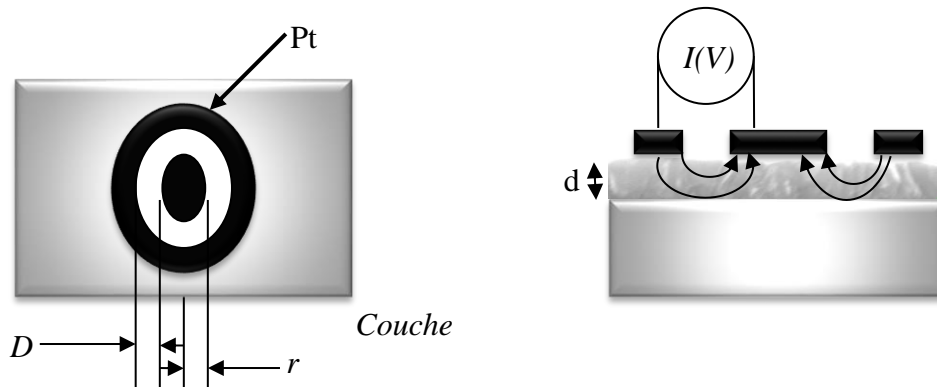


Figure III.32. Les contacts électriques.

$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Avec $r = 1.675 \text{ mm}$ et $D = 1.18 \text{ mm}$.

Références :

- [1] P. R. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [3] H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [4] W.A. Bryant, J. Mater. Sci 12 (1977) 1285.
- [5] K. Wasa, M. Kitabatakeet, H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials, William Andrew publishing, (2004).
- [6] J. Aronovich, A. Ortiz, R. H. Bube, J. Vac. Sci. Technol, 16 (1979) 994.
- [7] Y. M. Jiang, Thèse de doctorat, université Paris XI Orsay (1992).
- [8] E. D. McClanahan, N. Laegreid, Sputtering by particle bombardment III, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [9] L. Maissel, R. Glang, Handbook of thin film technology. New York: Mc Graw-Hill, (1970).
- [10] P. Schaaf Prog. Mater Sci. 47, (2002) 1-161.
- [11] S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [12] J. M. Mochel, US Patent 2 564 (1951) 707.
- [13] J. E. Hill, R. R. Chamberlin, US Patent 3 148 (1964) 084.
- [14] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. M. Tjiburg, and H. X. Willems, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) 365.
- [15] S. P. S. Arya, H. E. Hintermann, Thin Solid Films, 193(1-2) (1990) 841.
- [16] H. H. Afify, S. A. Nasser, S. E. Demian, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, 2 (3), (1991) 152.
- [17] C. H. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. Van der Put, and J. Schoonman, J. Mater. Chem, 6 (5) (1996) 756.
- [18] A. A. Rizkalla, A. H. Lefebvre, J. Eng. Power, 97 (2) (1975) 173.
- [19] C. M. Lampkin, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1(4) (1979) 405.
- [20] A. M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, J. Aerosol Sci, 28 (2) (1997) 249.
- [21] C. Pantano, A. M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, J. Aerosol Sci, 25 (6) (1994) 1065.
- [22] F. R. S. Rayleigh, Phil. Magazine, 14 (1882) 184.

- [23] J. Zeleny, Physical Review, 3(2), (1914) 69.
- [24] J. M. Grace, J. C. M. Marijnissen, J. Aerosol Sci., 25(6) (1994) 1005.
- [25] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, J. Electrostatics, 25(2) (1990) 165.
- [26] W. M. Sears, M. A. Gee, Thin Solid Films, 165 (1) (1988) 265.
- [27] W. Siefert, Thin Solid Films, 120(4) (1984) 267.
- [28] G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002)
- [29] K. I. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin solid films 1 (1986) 102.
- [30] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de α -Si:H, Thèse de doctorat d'état, Université Constantine, (2003).
- [32] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43 (1927) 773.
- [33] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [34] C. V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048 (1928) 501.
- [35] W. H. Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer, 2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [36] S. M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981). ISBN 0-85226-846-7.
- [37] K. Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, p129, (2011).
- [38] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids, 282 (2001) 197-202.
- [39] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26 (2002) 269-275.

Chapitre IV

Résultats et Discussions - ab initio

IV.1 Introduction

La famille des TCO (Oxydes Conducteurs Transparents) a connu un grand intérêt technologique et plusieurs recherches ont été fixées sur cette famille due à son vaste champ d'applications, telles que la fabrication de vitrages capables de réfléchir la chaleur, l'élaboration de couches dans le secteur photovoltaïque et celui de la détection des gaz toxiques. Le dioxyde d'étain est le matériau utilisé dans notre travail avec son importance dans le domaine technologique, écologique et économique.

IV.2 Les détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT [1]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [2] et l'approximation (Tb-mBJ) Trans-Blaha-modified Becke–Johnson [3]. Cette dernière a pour avantage de trouver la valeur du gap en bon accord avec l'expérimental.

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions; les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} et la région interstitielle.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un Cutoff (rayon de coupure) $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un Cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}^{min} * K_{max}$ ou (R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le Cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Parmi ces paramètres les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) qui sont donnés en unités atomiques (u. a). Les valeurs de R_{MT}^{min} que nous avons utilisées pour le SnO₂ représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre de coupure $R_{K_{max}} = R_{MT}^{min} * K_{max}$, est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} du SnO_2 en fonction des paramètres de coupure $R_{\text{MT}}^{\text{min}} * K_{\text{max}}$, et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur ces matériaux est rassemblés dans le tableau IV.1.

Le model quasi-harmonique de Debye [4,5] est appliqué pour le calcul des propriétés thermodynamiques. La fonction non équilibrée de Gibbs $G^*(V; P, T)$ est donnée par la formule suivante [6]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V), T] \quad (\text{IV-1})$$

D'où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire du SnO_2 . PV Pression hydrostatique constante. $\theta_D(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est l'énergie libre vibrationnelle d'Helmholtz [7,8]:

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{IV-2})$$

Avec n le nombre d'atomes par cellule élémentaire et $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ présente l'intégral de Debye. La température de Debye θ_D est donnée par [8]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{IV-3})$$

M est la masse molaire par cellule élémentaire et B_s est le module de compressibilité adiabatique qui est approximativement donné par la compressibilité statique [5]:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV-4})$$

$f(\sigma)$ est donnée par [9,10]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{IV-5})$$

Avec σ est le coefficient de poisson. La fonction non équilibrée de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimiser comme suit :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} \quad (\text{IV-6})$$

Par résolution de l'équation (6) on obtient l'équation d'états thermique (équation of state (EOS)) $V(P, T)$.

Plusieurs grandeurs thermodynamiques tels que la capacité calorifique C_V à volume constant, C_p à pression constant, l'entropie S , le coefficient thermique d'expansion α et le paramètre de Grüneisen γ ont été calculées en utilisant les formules suivantes par [6]:

$$C_V = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{IV-7})$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV-8})$$

$$S = nk \left[4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV-9})$$

Le module de compressibilité isothermique est donné par:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V} \right)_{P, T} \quad (\text{IV-10})$$

Le dioxyde d'étain avec sa structure tétragonale de type Rutile d'espace de groupe $P4_2/mnm$. Les paramètres de maille expérimentaux sont: $a_0 = b = 4.737 \text{ \AA}$ and $c = 3.186 \text{ \AA}$. La cellule élémentaire contient six atomes : deux d'étains occupants les positions Wyckoff $(0, 0, 0)$ et $(0.5, 0.5, 0.5)$, et quatre oxygène occupants les positions $4f(u, u, 0)$, $(-u, -u, 0)$, $(0.5+u, 0.5-u, 0.5)$, et $(0.5-u, 0.5+u, 0.5)$, avec $u = 0.307$ [10,11].

La configuration électronique de valence pour l'étain (Sn) et l'oxygène (O) sont respectivement $5s^2 5p^2$ et $2s^2 2p^4$.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de 10^{-5} Ry qu'on a assuré en variant le nombre de k - points et le paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$.

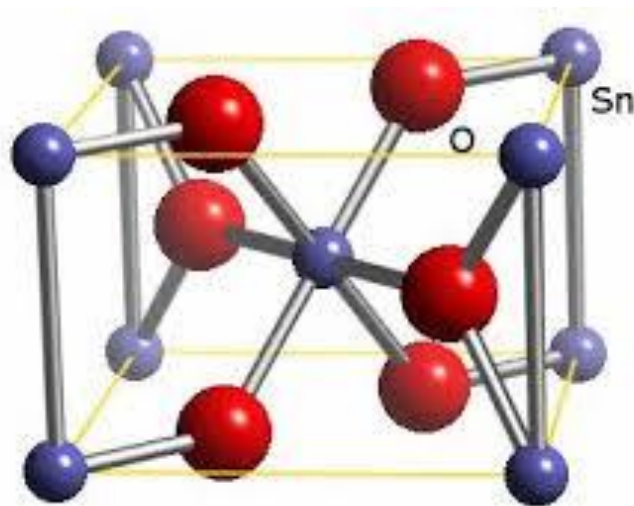


Figure IV.1. Représentation schématique de la structure Rutile.

Matériaux	R _{MT}	Nbr de K points	R _{MT} ^{min} * K _{max}	G _{max}	I _{max}
SnO ₂	Sn=2.15 / O=1.4	1000	8.5	12	10

Tableau IV.1. Différents paramètres introduit dans le code Wien2K.

IV.3. Propriétés structurales

Dans la première étape l'étude des propriétés structurales de l'oxyde d'étain est essentielle pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, thermodynamiques et optiques. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \times \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{IV-11})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-12})$$

La courbe illustrant la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le SnO₂ est représentée par la figure ci-dessous (IV.2).

Le paramètre de maille optimisé a_0 et c sont à 0.34%, 0.35% et 0.33% par rapport à l'expérimental [12-14]. Le module de compressibilité $B_0 = 219.348$ GPa est inférieur à $B_0 = 244.7$ GPa trouvé par Bo Zhu et al [15] et supérieur à $B_0 = 181$ GPa trouvé par E.L. Peltzer y Blancá et al [12]. Toutefois le B_0 calculé est en bon accord avec le B_0 expérimental par E. Chang et al [16]. Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable de type Rutile pour le SnO₂ est quand $a_0 = 4.80$ Å, $c = 3.217$ Å, $c/a = 0.670$ and $u = 0.306$. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres expérimentales et calculées, ce qui indique que la méthode utilisée dans notre calcul est fiable est bien précise.

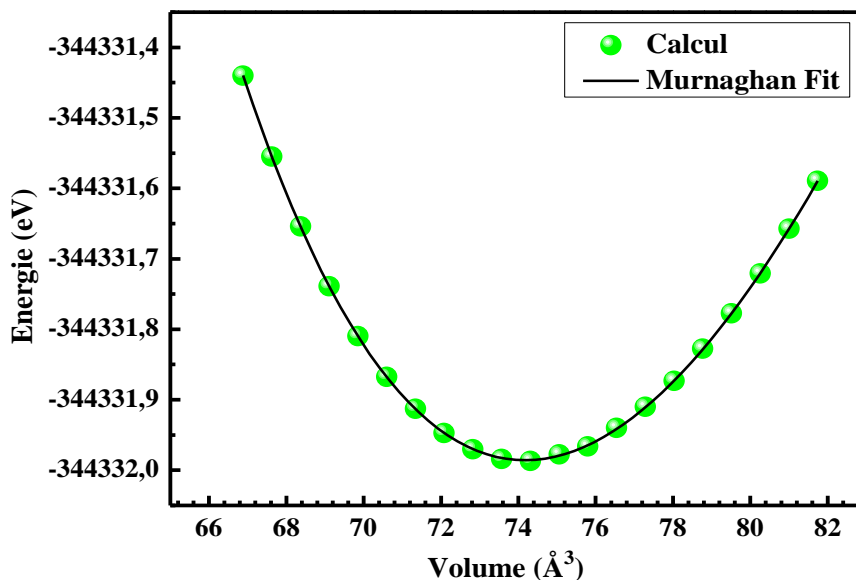


Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SnO₂ dans la structure Rutile

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 sont calculés par l'approximation GGA et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont rassemblés dans le tableau (IV.2). La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul, de chercher la structure la plus stable et de les comparer avec les résultats trouvés précédemment par la méthode FP-LAPW.

	a_0 (Å)	c (Å)	u	B_0 (GPa)	B'
Notre travail (GGA)	4.80	3.217	0.3060	219.348	4.935
GGA	4.928 ^a	3.288 ^a	-	204.5 ^a	4.14 ^a
	4.749 ^b	3.142 ^b	0.307 ^b	-	-
Autres	4.699 ^c	3.165 ^c	0.306 ^c	244.7 ^c	4.44 ^c
	4.761 ^d	3.184 ^d	0.3061 ^d	181 ^d	-
Exp	4.738 ^e	3.1865 ^e	-	270 ^e	-
	4.737 ^f	3.186 ^f	0.307 ^f	-	-
	4.738 ^g	3.186 ^g	-	212 ^g	212 ^g

^a Ref [17], ^b Ref [18], ^c Ref [15], ^d Ref [12], ^e Ref [13], ^f Ref [14], ^g Ref [16],

Tableau IV.2. Paramètre de réseau a_0 , Module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Pour le SnO₂.

IV.4. Propriétés électroniques

Le SnO₂ est pour un grand intérêt avec sa grande gamme d'utilisation scientifique et dans l'ingénierie. 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 du matériau. Pour l'étude des propriétés électroniques de notre matériau SnO₂ nous avons utilisés les deux approximations GGA et GGA + TB-mBJ.

IV.4.1. Structure de bande

La structure de bande est obtenue à volume équilibré et à haute pression avec la GGA et GGA+TB-mBJ [3]. La structure de bande est représentée dans la figure (IV.3). On note que l'approximation GGA est inadéquate pour décrire exactement les propriétés électroniques d'un matériau. Généralement elle sous-estime la valeur de l'énergie de la bande interdite [19–20]. Ce problème encourage les chercheurs pour trouver une solution convenable; TB-mBJ est une version modifiée du potentiel d'échange propose par Beck and Johnson. Ce potentiel d'échange semi local simule le comportement des orbitales – potentiels dépendants et conduit à des calculs qui sont plus importants que les calculs par la GGA. Par conséquent, il peut être appliqué à de très grands systèmes d'une manière efficace.

La GGA + TB-mBJ donne des valeurs du gap assez importantes que celles obtenues par la GGA [21]. Les états occupés en dessous de l'énergie de Fermi correspondent à la bande de valence, tandis que les états inoccupés situés au-dessus l'énergie de Fermi correspondent à la bande de conduction. On voit clairement que la bande de conduction et la bande de valence sont situées au point Γ , ce qui signifie que le SnO₂ a un gap direct dans la direction Γ - Γ . Dans la structure de bande directe du SnO₂, le haut de la bande de valence est principalement constitué des états (p) de l'oxygène, tandis que le bas de la bande de conduction a un caractère (anti-bonding) provenant des états (4s) Sn et (p) O. L'énergie de gap calculée par l'approximation GGA est égale à 0.77 eV, qui est une valeur plus petite en comparaisant avec celle de l'expérimental de 3.6 eV [22]. D'un autre côté; le gap obtenu par l'approximation GGA+TB-mBJ est de 2,86 eV, qui est proche de la valeur expérimentale et mieux que les autres valeurs théoriques trouvées dans la littérature: 1.38 eV par Li et al. [23], 1.08 eV par E.L. Peltzer y Blancá et al. [12], 0.832 eV (GGA) et 2.76 eV (mBJ) par F. El Haj Hassan et al. [24].

L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est attribué au fait que les calculs *ab initio* effectués en utilisant DFT sous-estime généralement la bande interdite [25].

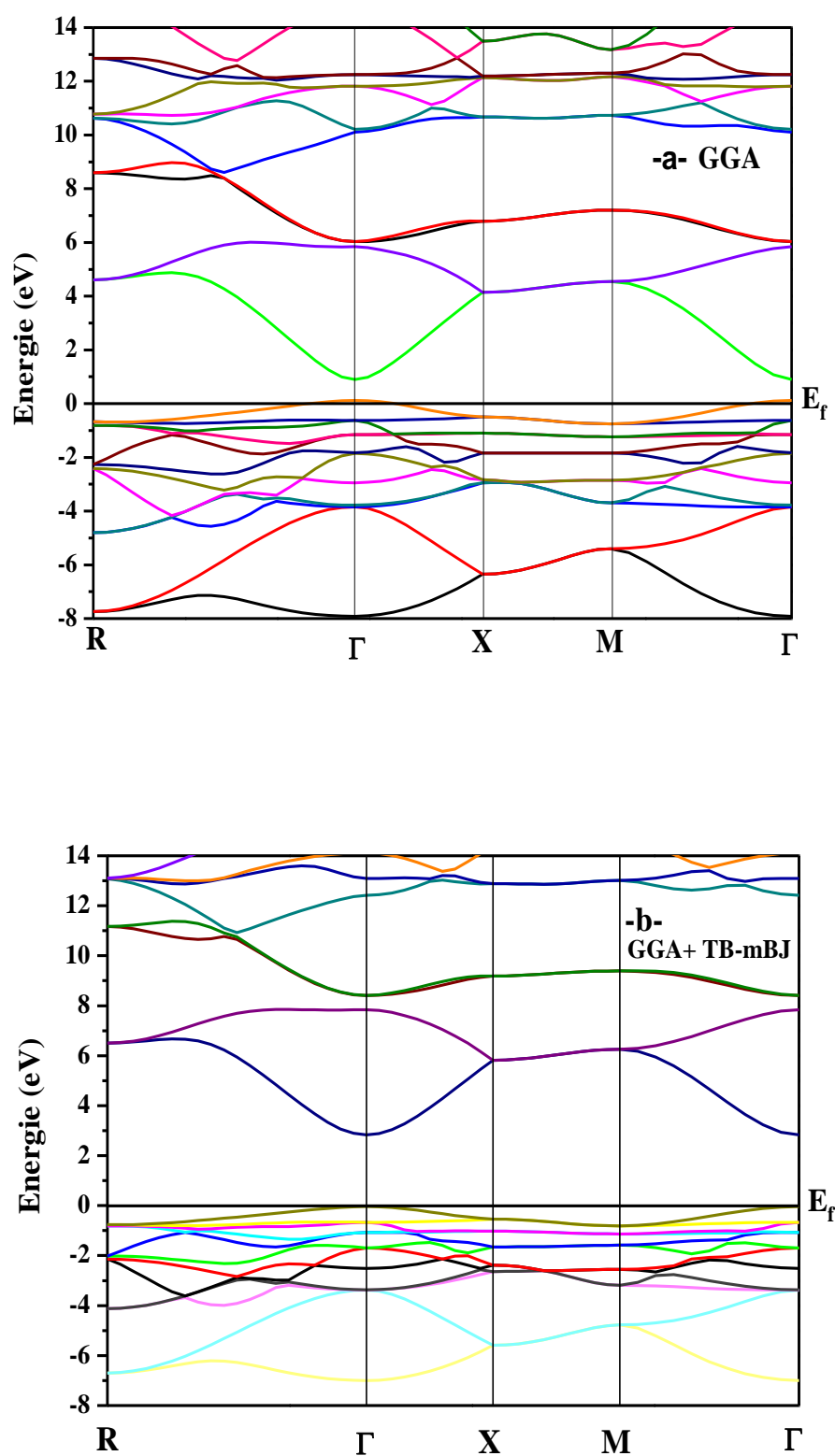


Figure IV.3. Structure de bandes du SnO₂ avec GGA (a), GGA+TB-mBJ (b).

IV.4.2. Densités d'états

Dans la méthode LAPW la densité d'états peut être décomposée en densité d'état totale et partielle local donnée par :

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad (\text{IV.13})$$

Ou $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{\text{out}}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la région interstitielle.

Les densités d'états totales et partielles du SnO_2 calculées avec les deux approximations GGA et GGA+TB-mBJ sont représentées dans la figure (IV.4). Les états O-2p sont essentiellement prédominants dans la région supérieure de la structure de bande. Il est très clair vu qu'il y a une hybridation entre les états O-2p et Sn-5s et 5p. On peut voir qu'il y a une largeur de bande dans la partie inférieure de la bande de valence de 3.62 eV et 2.95 eV, de l'autre côté dans la partie supérieure 8.13 eV et 6.90 eV (Respectivement avec GGA et GGA+TB-mBJ). Au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est composée de Sn-5p et 5s avec hybridation avec O-2p. Les pics intenses dans la région de conduction situent dans 12.15 eV avec la GGA et les pics les plus intenses avec la GGA+TB-mBJ ont des valeurs comme suit: (7.23, 9.58, 10.73, 12.93 eV). Nos résultats en comparaison avec d'autres obtenus par des calculs pseudopotential et FP-LAPW [25, 26].

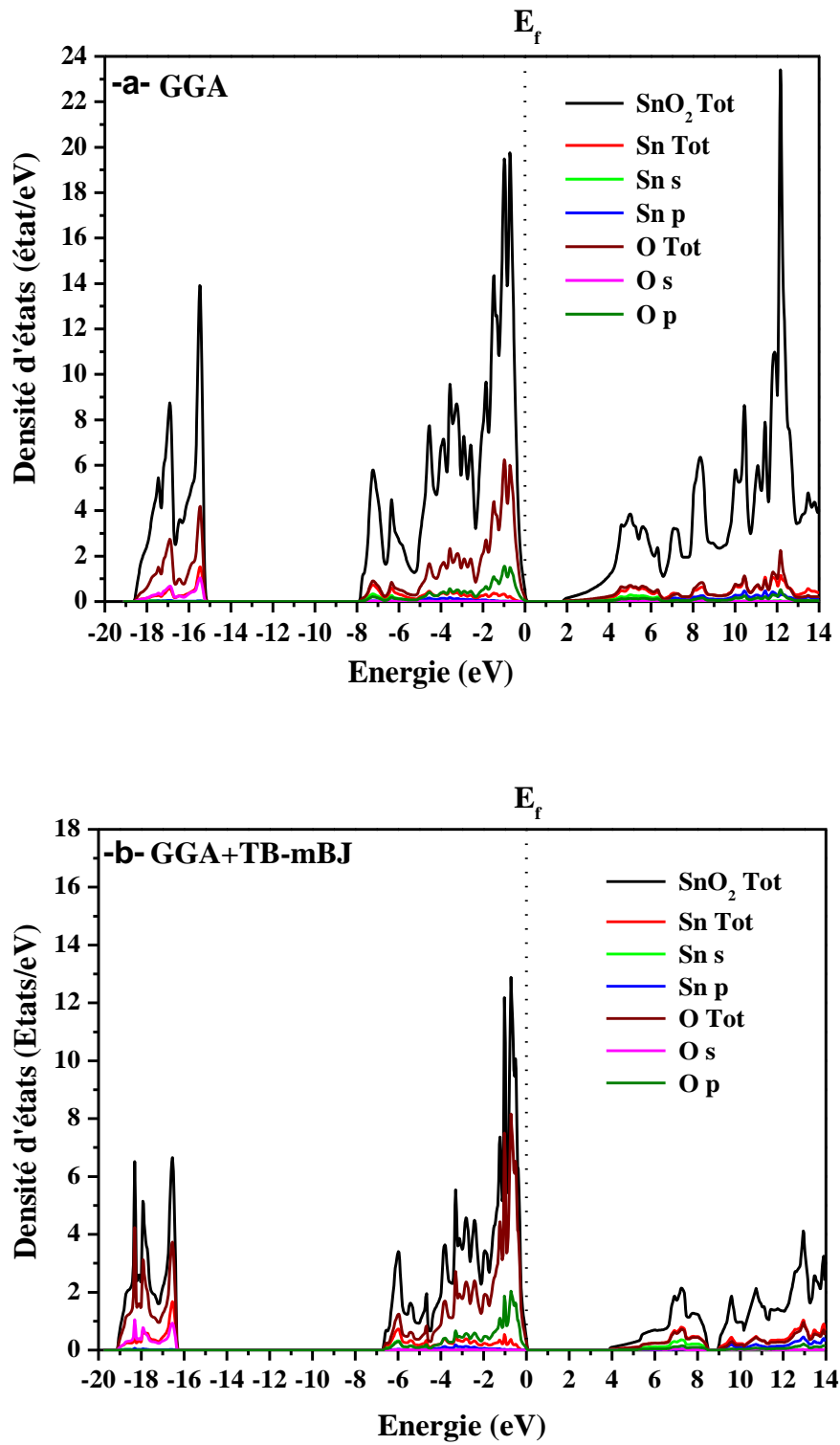


Figure IV.4. Densités d'états totales et partielles du SnO₂ avec GGA (a), GGA+TB-mBJ (b).

IV.5. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des énergies en fonction des volumes calculés pendant l'optimisation du volume dans des intervalles de températures de 0 à 2000 K pour le SnO₂. La valeur maximale de température prise est loin de la température de fusion. En conséquence, le modèle de Debye quasi-harmonique reste entièrement valable. L'effet de la pression a été étudié dans l'intervalle de 0 à 26 GPa.

Tout d'abord, nous avons étudié la variation du module de compressibilité du SnO₂ (B_0) en fonction de la température pour différentes valeurs de pression. Les résultats sont représentés sur la figure (IV.5). De cette figure, on voit que le module de compressibilité diminue lorsque la température augmente à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Le module de compressibilité reste pratiquement constant lorsque $T < 100$ K. Au-dessus de cette température, une dépendance linéaire est clairement observée.

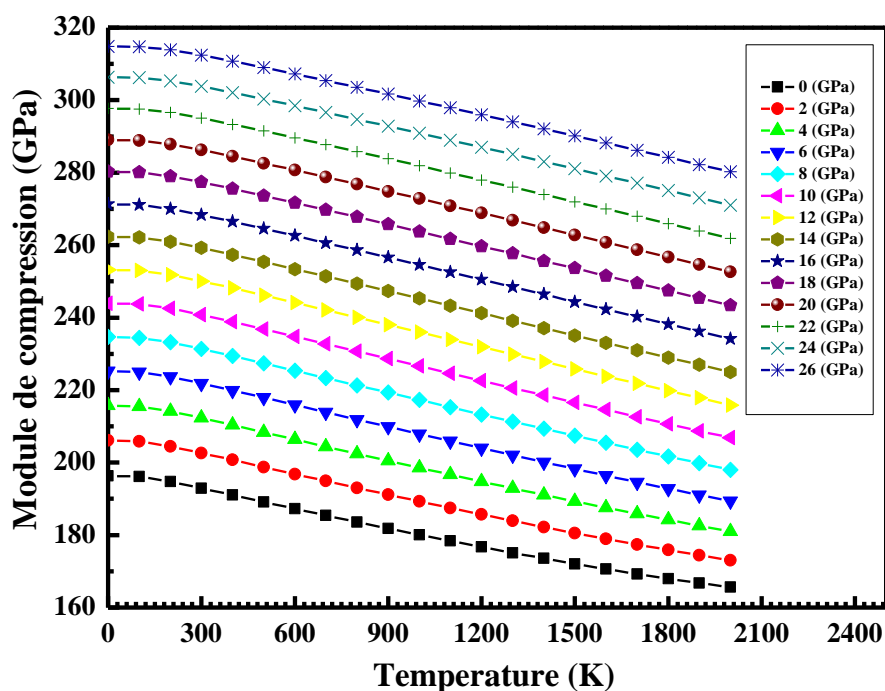


Figure IV.5. Variation du module de compressibilité (B_0) du SnO₂ en fonction de la température pour différentes pressions.

L'investigation sur la capacité calorifique des cristaux est un ancien sujet de la physique de la matière condensée [27, 28]. Deux cas limites bien connus sont correctement prédits par

The Standard Elastic Continuum Theory [28]. A des températures élevées, la capacité calorifique à volume constant (C_V) tend vers la limite Petit et Dulong [29]. A des températures suffisamment basses, C_V est proportionnelle à T^3 [29]. Nous présentons dans la figure (IV.6) la dépendance en température de la (C_V) isochore du SnO_2 . $C_V(T)$ indique une forte augmentation jusqu'à ~ 800 K, qui est attribuée à l'approximation anharmonique du modèle de Debye utilisé. Toutefois, à haute température, la capacité C_V à volume constant tend vers la limite Petit-Dulong, qui est commune pour tous les solides. A température ambiante, nous constatons que C_V est d'environ $59,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de C_p dans le type rutile ($55.84 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [30]). Nos résultats sont plus proches aux valeurs expérimentales et mieux que la valeur de $74.80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ rapportée par Wojciech Muller et al. [33].

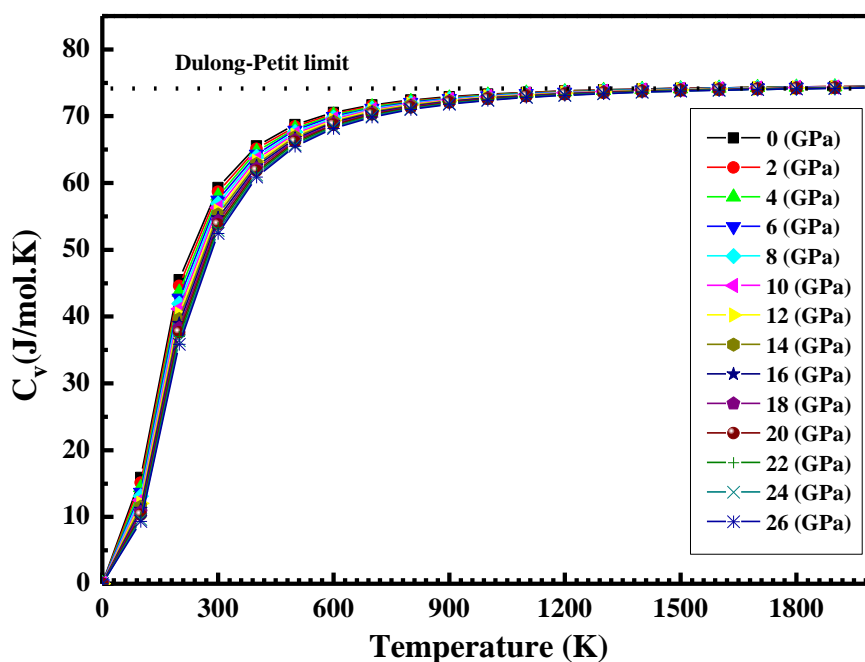


Figure IV.6. Variation de la capacité calorifique (C_V) du SnO_2 en fonction de la température pour différentes pressions.

Le coefficient de dilatation thermique des matériaux est une propriété physique importante des matériaux. Le coefficient de dilatation thermique de SnO_2 calculé en fonction de la température et de la pression est représenté sur la figure (IV.6). Notre valeur calculée de $1,60 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ est en meilleure concordance avec la valeur expérimentale de $1,17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ rapportée par PS Piercy et al. [34] à la valeur théorique de $0,803 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ trouvée dans la

référence [15]. On observe une augmentation rapide du coefficient de dilatation thermique α avec T jusqu'à 500 K, puis une augmentation linéaire pour des températures plus élevées. L'augmentation de α avec T diminue en augmentant la pression. Le coefficient de dilatation thermique α devient très faible pour des températures plus élevées et des pressions plus élevées.

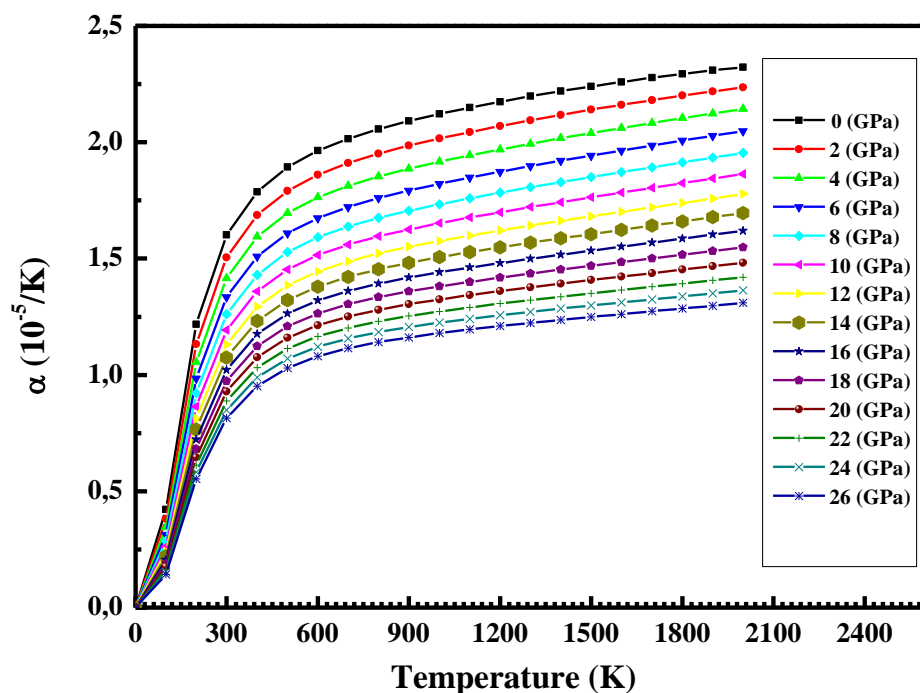


Figure IV.7. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) du SnO₂ en fonction de la température pour différentes pressions.

La température de Debye θ_D est un paramètre très important, qui est lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la chaleur spécifique et la température de fusion. La figure (IV.8) représente de la variation de la température θ_D Debye par rapport à la température, θ_D est à peu près constant entre 0 et 120 K et diminue linéairement avec l'augmentation de température de $T > 120$ K. A la pression zéro et 300 K, les valeurs de température de Debye obtenus pour SnO₂ est d'environ 663,64 K, qui est en bon accord avec la valeur de 662 K calculée par F. El Haj Hassan et al. [24].

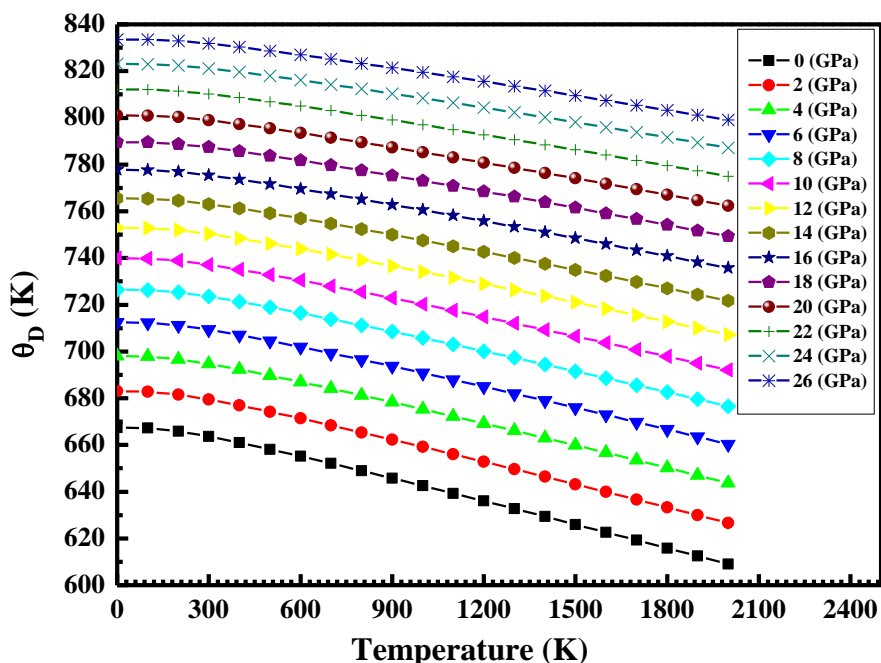


Figure IV.8. Variation de la température de Debye (θ_D) du SnO_2 en fonction de la température pour différentes pressions.

Enfin, nous terminons les propriétés thermodynamiques avec le calcul de l'entropie (S), qui est liée aux notions d'ordre et de désordre. Elle donne également des informations utiles pour préciser l'état physique exact d'un système, compte tenu de sa spécification thermodynamique. La valeur calculée est de $48,78 \text{ J/mol.K}$, qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de $51,82 \text{ J/mol.K}$ donnée par V.M Gurevich et al. [35] et la valeur théorique de $52,34 \text{ J/mol.K}$ donnée par la référence [32] et $49,01 \text{ J/mol.K}$ donnée par la référence [34]. L'entropie calculée pour le SnO_2 sous différentes pressions, en fonction de la température est présentée dans la figure (IV.9). Il est confirmé que l'entropie augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. En même temps, elle diminue lorsque la pression augmente.

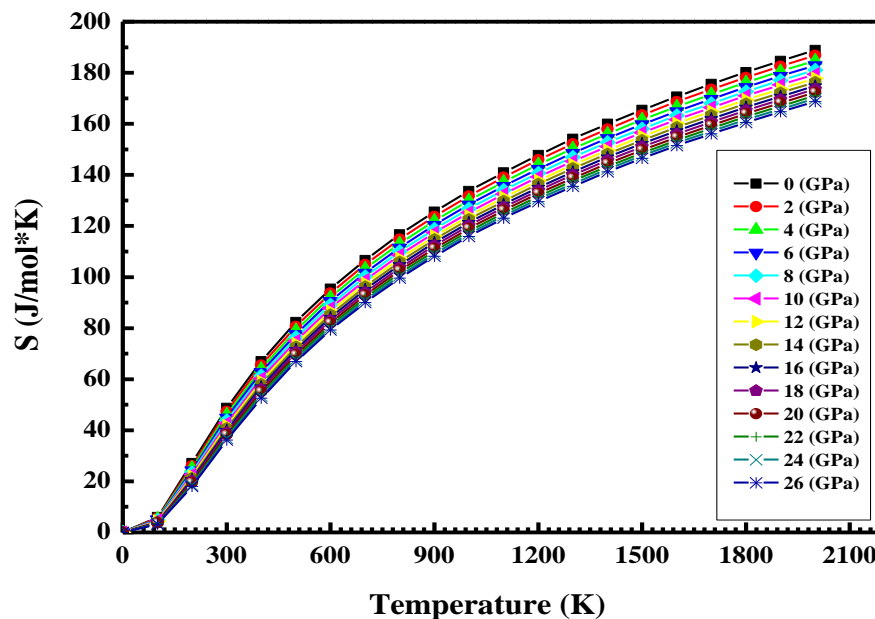


Figure IV.9. Variation de l'entropie (S) du SnO_2 en fonction de la température pour différentes pressions.

La capacité calorifique (C_V), coefficient de dilatation thermique (α), Température de Debye (θ_D) et l'entropie (S) du SnO_2 ont été calculés pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (IV.3), où les valeurs expérimentales et d'autres résultats théoriques sont rappelés pour la comparaison.

	C_V ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	α ($10^{-5}\cdot\text{K}^{-1}$)	θ_D (K)	S ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Ce travail	59.3	1.60	663.64	48.78
Autre	60 ^h	3.80 ^h	662 ^h	52.34 ^k
	74.80 ^l	-	-	49.01 ^m
Exp	55.84 ^l	1.17 ^j	-	51.82 ⁿ
	55.28 ⁿ	-	-	-
	53.22 ^o	-	-	-

^h Ref [24], ⁱ Ref [30], ^j Ref [31], ^k Ref [32], ^l Ref [33], ^m Ref [34], ⁿ Ref [35], ^o Ref [36],

Tableau IV.3. La capacité calorifique (C_V), coefficient de dilatation thermique (α), Température de Debye (θ_D) et l'entropie (S) du SnO_2 pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane-wave + Local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria). ISBN 3-9501031-1-2. (2001)
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] F. Tran. P. Blaha. Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [5] F. Peng, H. Z. Fu and X. D. Yang, Phys. B 403 (2008) 2851-2855.
- [6] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57-72.
- [7] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245-255.
- [8] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. M. Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [9] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco and A. Martin Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595-1601.
- [10] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [11] K. Ellmer, J. Phys. D 34 (2001) 3097-3108.
- [12] E. L. Peltzer y Blanco, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodriguez, O. M. Cappannini, M. S. Moreno, Phys. Rev. B 48 (1993) 15712-15718.
- [13] J. Z. Jiang, L. Gerward, J. S. Olsen, Scripta mater. 44 (2001) 1983-1986.
- [14] R. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed, Wiley Interscience, New York, (1964).
- [15] Bo. Zhu, Chun-Mei Liu, Ming-Bang Lv, Xiang-Rong Chen, Jun Zhu, Guang-Fu Ji, Phys. B 406 (2011) 3508-3513.
- [16] E. Chang, E. K. Graham, J. Geophys. Res. 80 (1975) 2595-2599.
- [17] Chun-Mei Liu, Xiang-Rong Chen, Guang-Fu Ji, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1571-1577.
- [18] Z. Zhu, R. C. Deka, A. Chutia, R. Sahnoun, H. Tsuboi, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Caprio, M. Kubo, A. Miyamoto, Phys. Chem. Solids 70 (2009) 1248-1255.
- [19] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279-7238
- [20] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 35 (1989) 7840-7847.
- [21] B. Ealet. M. H. Elyakhloufi. E. Gillet. M. Ricci. Thin Solid Films 250 (1994) 92-100.
- [22] V. T. Agekyan, Phys. Status Solidi A 43 (1977) 11-42.

- [23] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li, X. Zhao, J. Hao, M. Jiang, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 1052.
- [24] F. El Haj Hassan, S. Moussawi, W. Noun, C. Salameh, A. V. Postnikov, *Comput. Mater. Sci.* 72 (2013) 86-92.
- [25] Qi-Jun Liu, Zheng-Tang Liu, Li-Ping Feng, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 1016-1022.
- [26] L. A. Errico, *Phys. B* 389 (2007) 140-144.
- [27] A. Einstein, *Ann. Phys.* 22 (1907) 180-190.
- [28] P. Debye, *Ann Phys.* 39 (1912) 789-839.
- [29] A. T. Petit, P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395-413.
- [30] V. B. Polyakov, S. D. Mineev, R. N. Clayton, G. Hu, V. M. Gurevich, D. A. Khramov, K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, L. N. Golushina, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005) 1287-1300.
- [31] V. M. Gurevich, K. S. Gavrich, Gorbunov. V. E, Polyakov. B. B, Mineev. S. D, Golushina. L. N, *Geokhimiya*, 10 (2004) 1096-1105.
- [32] D. Y. Zhogin, E. A. Kosarukina, V. P. Kolesov, *Zh. Fiz. Khim*, 54 (1980) 916-920.
- [33] Wojciech Miiller, Gordon J, Kearley, Chris D, Ling, *Theor. Chem. Acc.* 131 (2012) 1216-1223.
- [34] P. S. Peercy, B. Morosin, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 2779-2786.
- [35] D'Ans-Lax: *Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker*, Vol. 1, Berlin, Heidelberg, NewYork: Springer .(1967).
- [36] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, L. J. Brewer, *Phys. Chem.* 16 (1987) 419-443.
- [37] H. I. Zhang, J. Callaway, *Physical Review.* 181 (1969) 1163-1172.

Chapitre V

Résultats et Discussions - Expérimental

V.1. Introduction :

On a divisé ce chapitre en deux parties distinctes :

1^{ère} partie : Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), Spectroscopie de diffusion Raman, optique (UV-Vis-NIR) et électriques; des dépôts des films minces de l'oxyde d'étain pur (SnO_2) avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

2^{ème} partie : Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de SnO_2 et nous avons procédé à l'étude de l'effet du taux de dopage par le Bismuth, le Nickel et le Lithium, sur les propriétés structurales et optoélectronique du SnO_2 .

1^{ère} partie : Optimisation de la concentration de la solution de SnO_2 pure

Avant de procéder au dopage de nos films de SnO_2 ; nous avons préparé une série d'échantillons de SnO_2 avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d'optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à 450°C. Cette température a été choisie d'après d'autres études [1].

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude dans le tableau (V.1)

Molarité Du chlorure d'étain Mole/L	T _s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0.1	450	60 Temps continu	7042	5261
0.3			7723	5989
0.5			5919	3169
0.7			8456	7414

Tableau V.1. Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 purs.

V.I.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la figure V.1, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂ à différentes molarités.

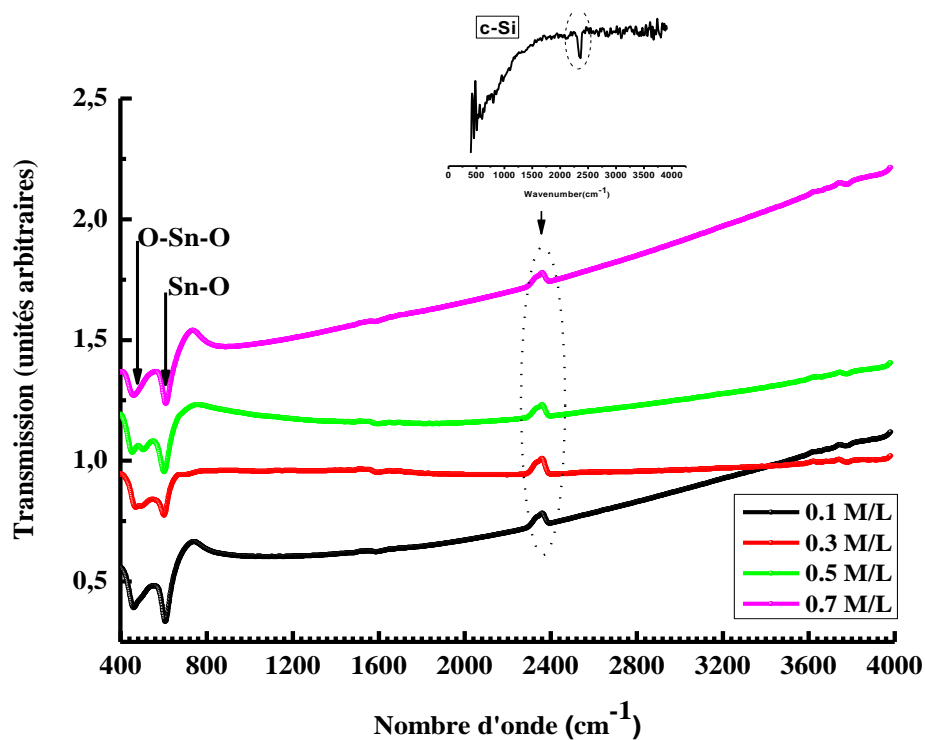


Figure V.1. Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

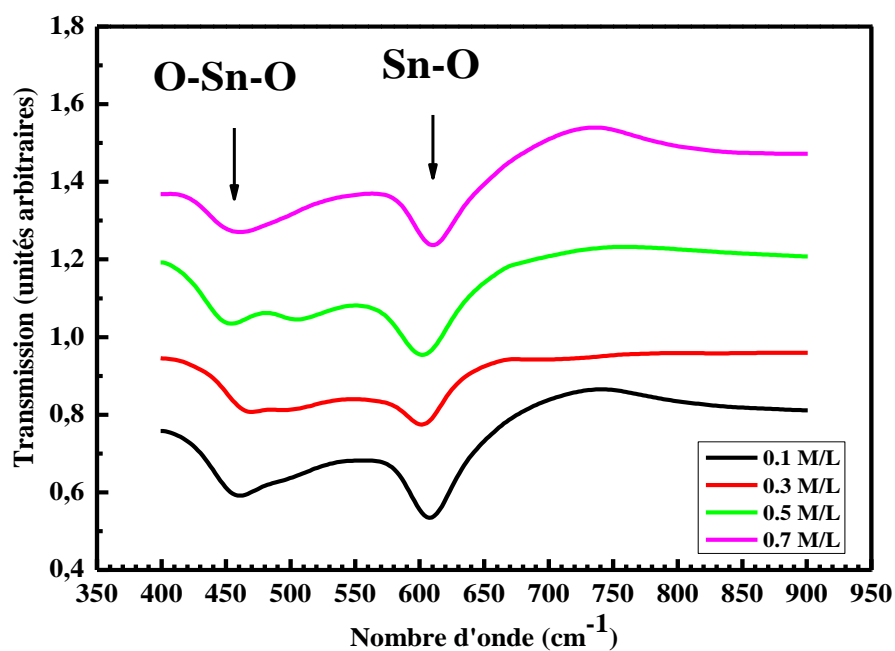


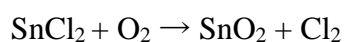
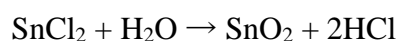
Figure V.2. Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous remarquons aucune contribution des liaisons O-H autours de 2325 cm^{-1} et de 1990 cm^{-1} , suggérant ainsi le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Par ailleurs, aucune contamination n'est remarquable après dépôt de nos films. Le tableau V.2, résume quelques modes de vibrations à titre de comparaisons avec les modes de vibrations liés à notre dépôt de films de SnO_2 .

Fréquences (cm^{-1})	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO_2	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	[4]
460-540, 535-600	Si-Cl ₂	
535-450, 620-570	Si-Cl ₃	
619, 665	Si-H	
625	Si-Si	[5]
737, 3200-3700	Sn-OH	[2]
1345-1450	Sn-O-Sn	
2350	Sn-C	

Tableau V.2. Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.

La bande autours de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Méthanol). Par ailleurs, la bande entre 2300 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} indique l'existence de molécules CO_2 de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à 1000 cm^{-1} . Le pic d'absorption autour de 610 cm^{-1} est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux modes de vibrations de Sn=O, qui sont aussi les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [6, 7]. Cela nous suggère que les atomes de Sn et les atomes d'oxygène s'intègrent bien en formant la matrice cristalline SnO_2 . Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre part [8], indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur SnCl_2 et du dioxygène est lente. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux réactions possibles dans notre réacteur sont donc :



Ces réactions ne sont donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé SnCl_2 comme unique réactif. Cependant, cette double possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs. Mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stœchiométrique ainsi formé sera un isolant. Les films déposés sont des films conducteurs grâce aux vacances d'oxygène qui sont créées selon la réaction décrite suivante :



Où : Vo^- Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Les bandes autour de 450 et 620 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et Sn-O. En effet la figure V.2 nous suggère que nos échantillons ont une structure rutilé sans aucune autre formation.

V.I.2. Mesures optique :

La figure V.3, représente les spectres de transmissions de nos films de SnO_2 déposés à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M/L). Nous remarquons que la transmission moyenne dans le visible dépasse 85%, indiquant bien le caractère transparent de nos couches.

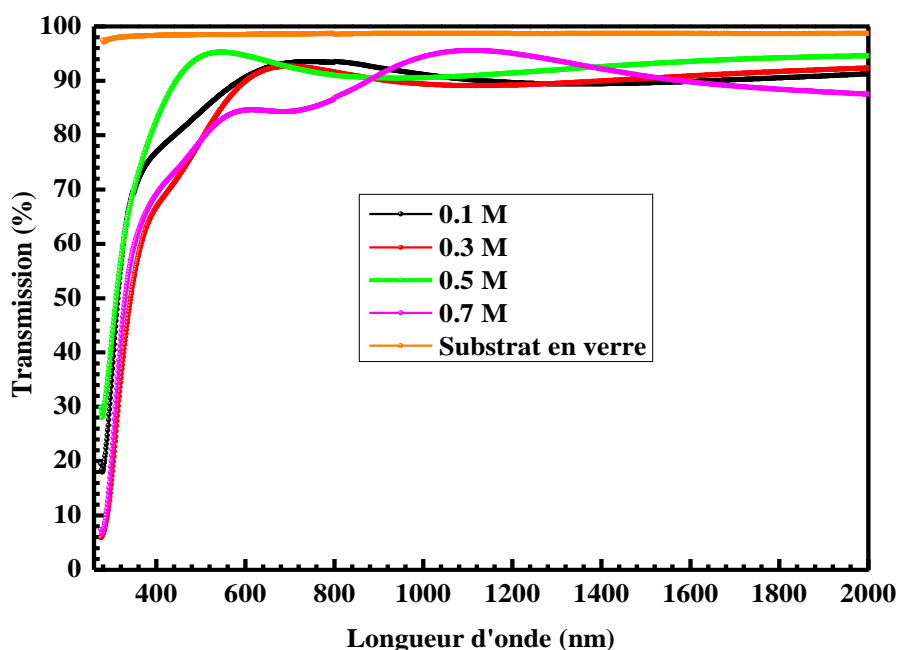


Figure V.3. Spectres de transmission optique de nos films de SnO_2 à différentes molarités.

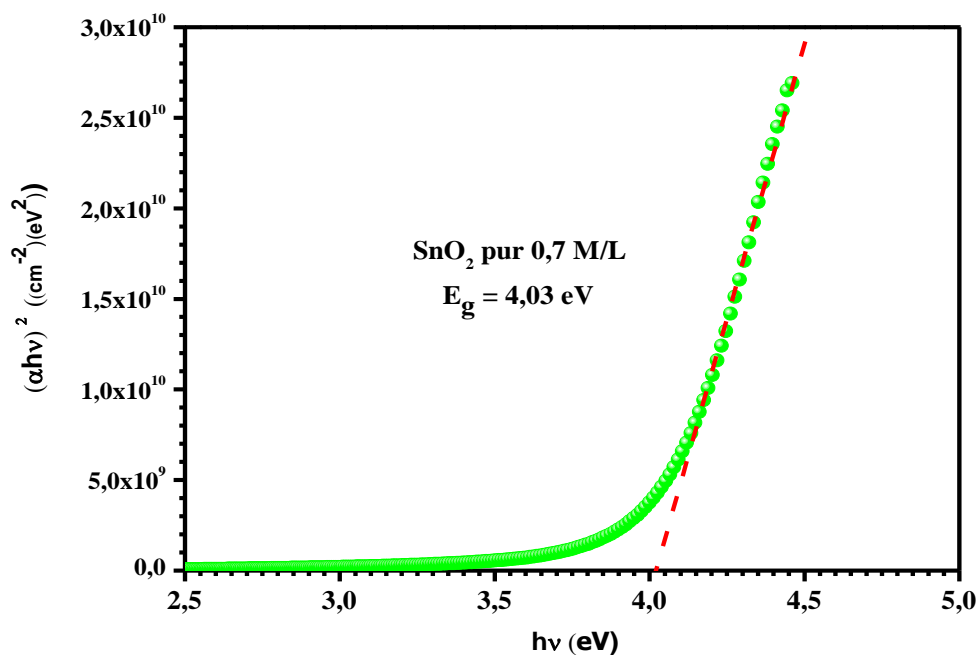


Figure V.4. Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

La méthode pour déduire la valeur du gap est représentée sur la figure V.4 Le graphe représente l'extrapolation linéaire $(\alpha hv)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap optique passe par un minimum de 3.91 eV pour une molarité de 0.3 M/L et puis augmente avec la concentration en Sn dans nos films. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein [9]. La confirmation de cet effet nous suggère qu'en augmentant le taux de Sn, cela nous ramène un la formation d'un isolant transparent. Les valeurs du gap optique sont regroupées dans Le tableau V.3

C_{Sn} (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	E_g (eV)
0.1	5261	3.94
0.3	5989	3.91
0.5	3169	3.93
0.7	7414	4.03

Tableau V.3. Valeurs du gap optique.

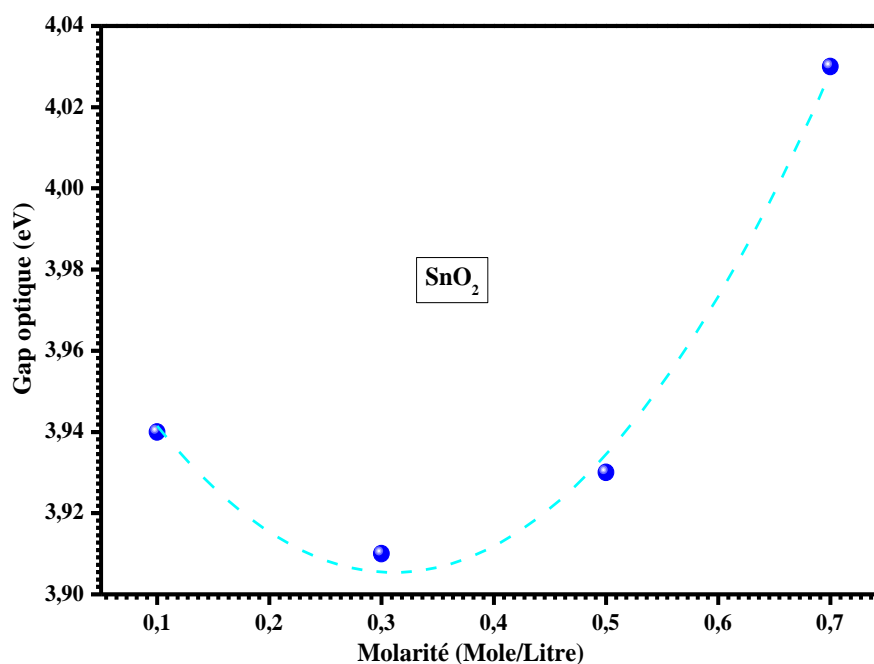


Figure V.5. Variation du gap optique du SnO₂ en fonction de la molarité.

V.I.3. Mesures électriques:

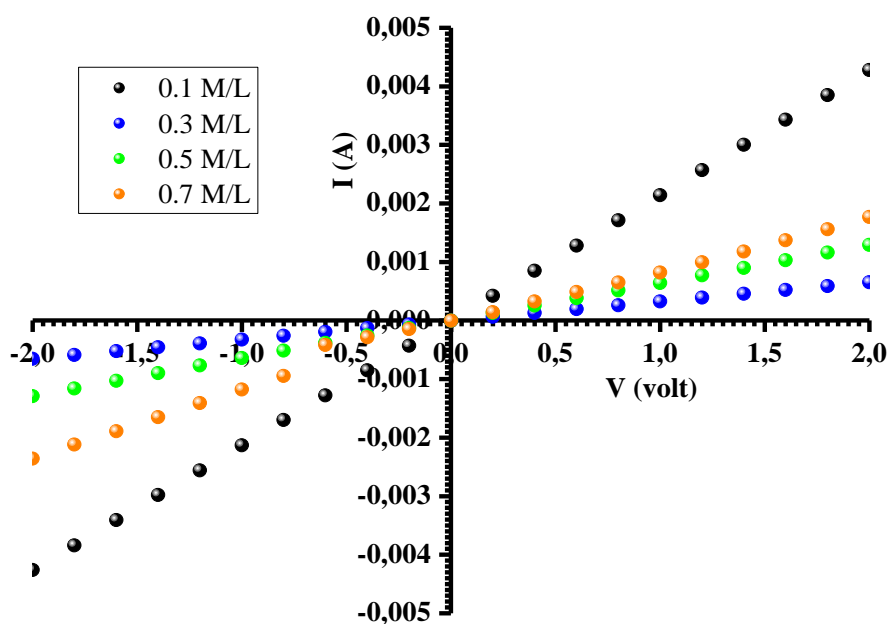


Figure V.6. Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

Les mesures de la conductivité ou la résistivité électrique consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant.

Les valeurs de la résistivité sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_v = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \quad (d \text{ en cm}).$$

Et collectées dans le tableau V.I.4 :

C_{Sn} (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0.1	5261	0,00729
0.3	5989	0,00313
0.5	3169	0,01446
0.7	7414	0,0252

Tableau V.4. Valeurs de la résistivité.

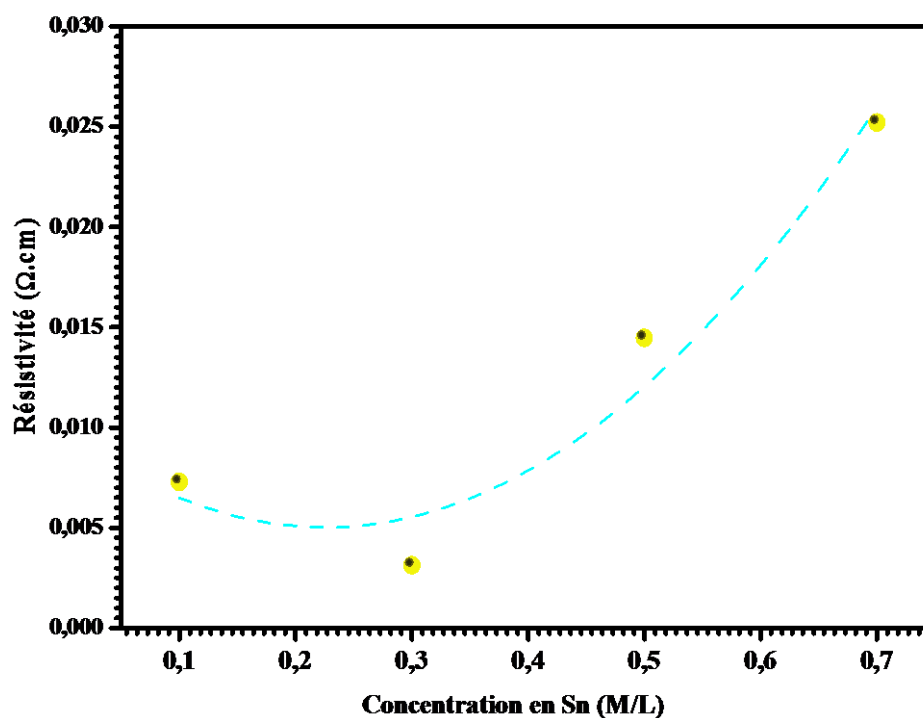


Figure V.7. Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

D'après la figure V.7 nous remarquons clairement que la résistivité est minimale autour de la concentration en Sn autour de 0.3 M/L dans nos films, ce qui confirme les mesures optiques et nous indique avec la molarité de notre solution de SnO_2 autour de 0.3 M/L est la concentration optimale à partir de laquelle nous pourrions procéder à d'éventuelles dopages.

A partir de la solution de SnO_2 de molarité de 0.3 M/L, nous avons procédé au dopage par le Bismuth, Nickel et Lithium.

2^{ème} partie :A- Dopage au Bismuth

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés Bi, préparés pour cette étude.

C _{Bi} (at%)	T _S (°C)	Temps de dépôt (min)	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5	2400	10060
1			8800	13550
3			570	2089
5			1047	2790
7			412	1866
9			650	1683
11			640	2672

Tableau V.5. Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

V.II.1. Préparation des solutions de SnO₂ dopées :

Les solutions de SnO₂ dopées Bismuth sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂:2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de Bismuth (BiCl₃), par la procédure suivantes (figure V.8) qui sera appliqué aux autres types de dopage:

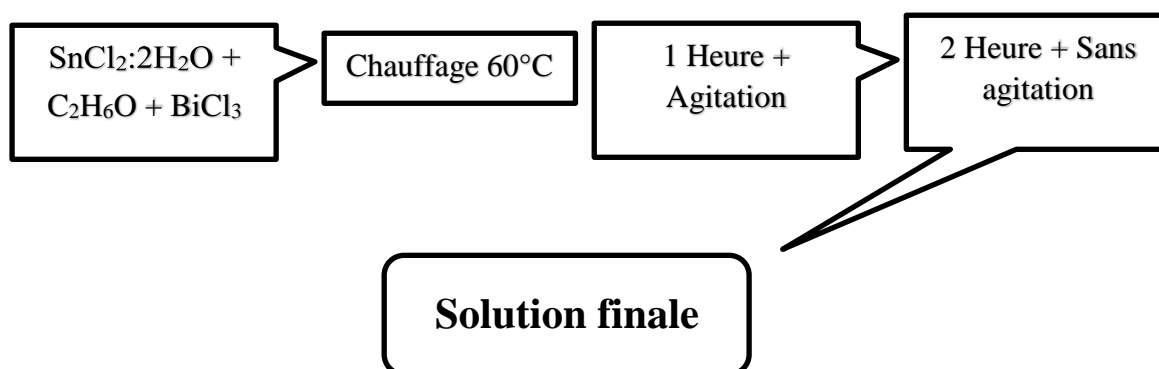


Figure V.8. Schéma illustrant le protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Bi.

***- Calcul de masse de SnCl₂:2H₂O et BiCl₃ :**

$M_{\text{SnCl}_2:2\text{H}_2\text{O}} = 225.63 \text{ g/mol}$ Et $M_{\text{BiCl}_3} = 315.33 \text{ g/mol}$.

Concentration molaire de la solution : $C=0.3 \text{ mol/l}$.

Volume de éthanol (C₂H₆O): $V= 25\text{ml}$.

Masse des quantités : $m_{\text{SnCl}_2:2\text{H}_2\text{O}} = m_1$ et $m_{\text{BiCl}_3} = m_2$.

***-Pour le dopage (D) :**

$$D = \frac{n_d}{n_s} = \frac{\frac{m_d}{M_d}}{\frac{m_s}{M_s}} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1}$$

On a : $n=C.V$ et $n = m/M$ Alors : $m = C.V.M$

Donc : $m_1 = 0.3 \times 0.025 \times 225.63 = 1.69225 \text{ g} \rightarrow m_1 = 1.69225\text{g}$

Pour un dopage de 1 at % de Bismuth on obtient la masse m_2 :

$$1 \% = 0.01 = \frac{m_2}{315.33} \times \frac{225.63}{1.69225} \rightarrow m_2 = 0.02365 \text{ g.}$$

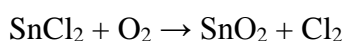
SnCl ₂ :2H ₂ O (g)	1.69225						
C _{Bi} (at%)	0	1	3	5	7	9	11
M (BiCl ₃) (g)	0	0.02365	0.07095	0.11825	0.16555	0.21285	0.26015

Tableau V.6. Quantités du chlorure d'étain et Bismuth pour les différents dopages.

❖ **Dépôt des couches minces par « Spray pyrolyse ultrasonique » :**❖ **Mise au point du protocole :**

La solution est préparée et placée dans un récipient spécial en verre émergé dans un Bain ultrason. Un flux de gaz vecteur est ensuite injecté pour conduire la vapeur d'aérosol vers la plaque chauffante. Les gouttelettes d'aérosol subissent la décomposition thermique en phase gazeuse, sur la surface du substrat, ce qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer cette décomposition et par la suite la croissance de la couche fortement adhérente.

Dans la réaction produisant le dépôt d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant d'autre part: l'eau (H₂O), ou l'éthanol (C₂H₅OH) selon la réaction :



❖ **Paramètres de dépôt:**

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- ✓ Solution : **C = 0,3 Mol/L.**
- ✓ Débit de gaz porteur : **2,16 L/h d'air.**
- ✓ Substrats : Verre et Silicium poli une face (**100**).
- ✓ Espacement substrat - buse : **E = 5,5 cm.**
- ✓ Temps de dépôt : **t = 5min (flash de 10s/2 minutes).**
- ✓ Température de substrat : **T = 450 °C.**

Remarque : Ce protocole est le même pour les autres types de dopage (Ni et Li).

V.II.2. Résultats de la diffraction des rayons X DRX :

V.II.2.1 Structure cristallographique :

La figure V.9 présente les spectres de diffractions des rayons X des poudres de SnO₂ dopé Bismuth (0, 1, 3, 5, 7, 9 et 11 at %).

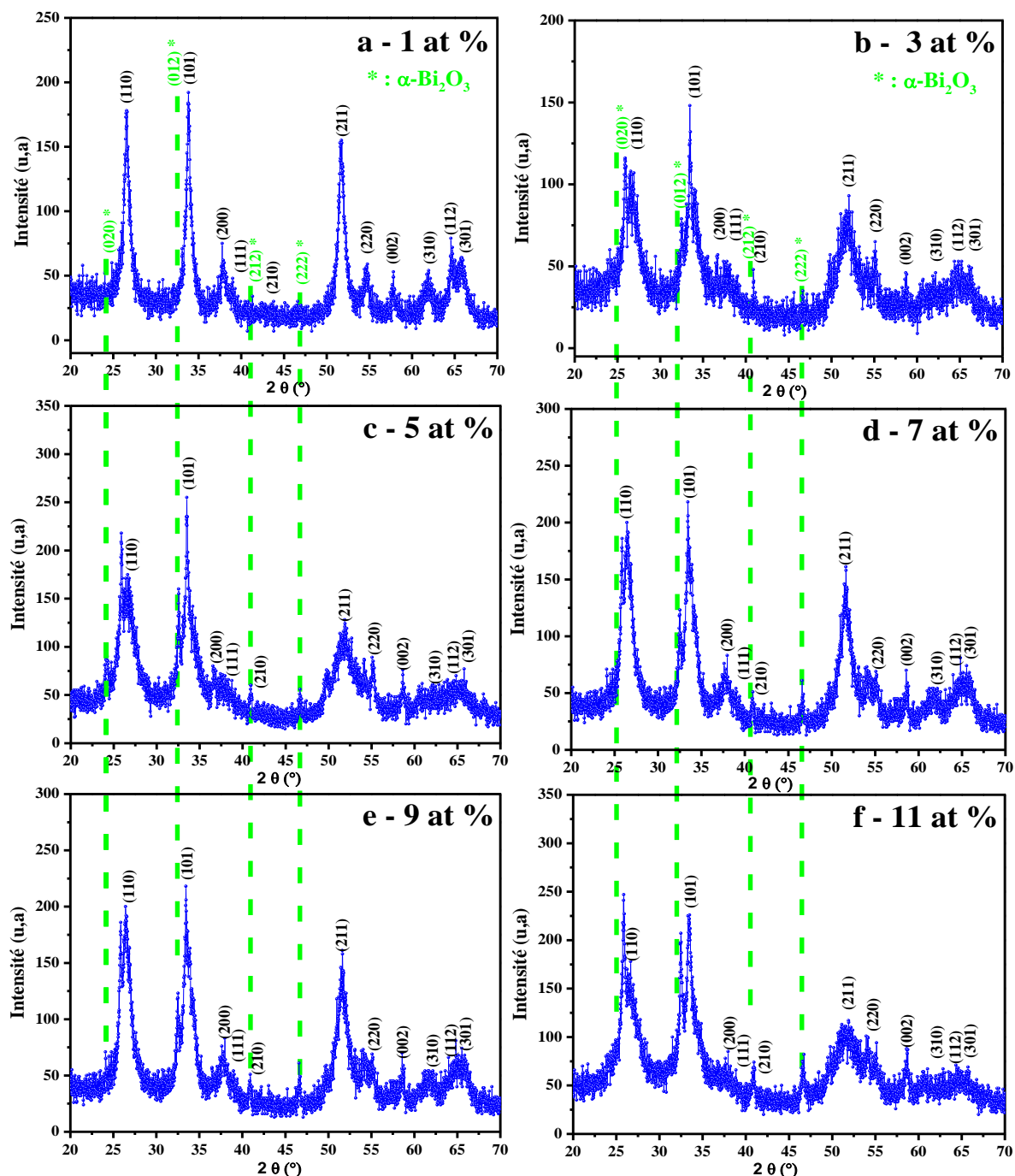


Figure V.9. Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO₂:Bi ,

C_{Bi} = 1 at% (a), 3 at% (b), 5 at% (c), 7 at% (d) 9 at% (e) et 11 at% (f).

Nous avons présenté Sur la figure V.9 les spectres de diffraction X obtenus à partir des poudres de SnO₂ pures et dopées par le Bismuth (Bi) aux différents taux de dopage à une température de 450 °C. L'étude des spectres de diffraction par comparaison aux données de la fiche ASTM (N° 77-448), (American Society for Testing and Materials) nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos échantillons. On peut voir que tous les spectres présentent les pics à: $2\theta = 26.5^\circ$, $2\theta = 33.8^\circ$, $2\theta = 37.9^\circ$, $2\theta = 42.6^\circ$, $2\theta = 51.7^\circ$, $2\theta = 54.7^\circ$, $2\theta = 57.8^\circ$, $2\theta = 61.8^\circ$, $2\theta = 64.7^\circ$, $2\theta = 65.9^\circ$, qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (111), (101), (211), (220), (002), (310), (112) et à (301) de la structure de type rutile du SnO₂. La présence de tous ces pics confirment le caractère poly cristallin du matériau. (Les grains sont orientés selon différentes directions cristallographiques).

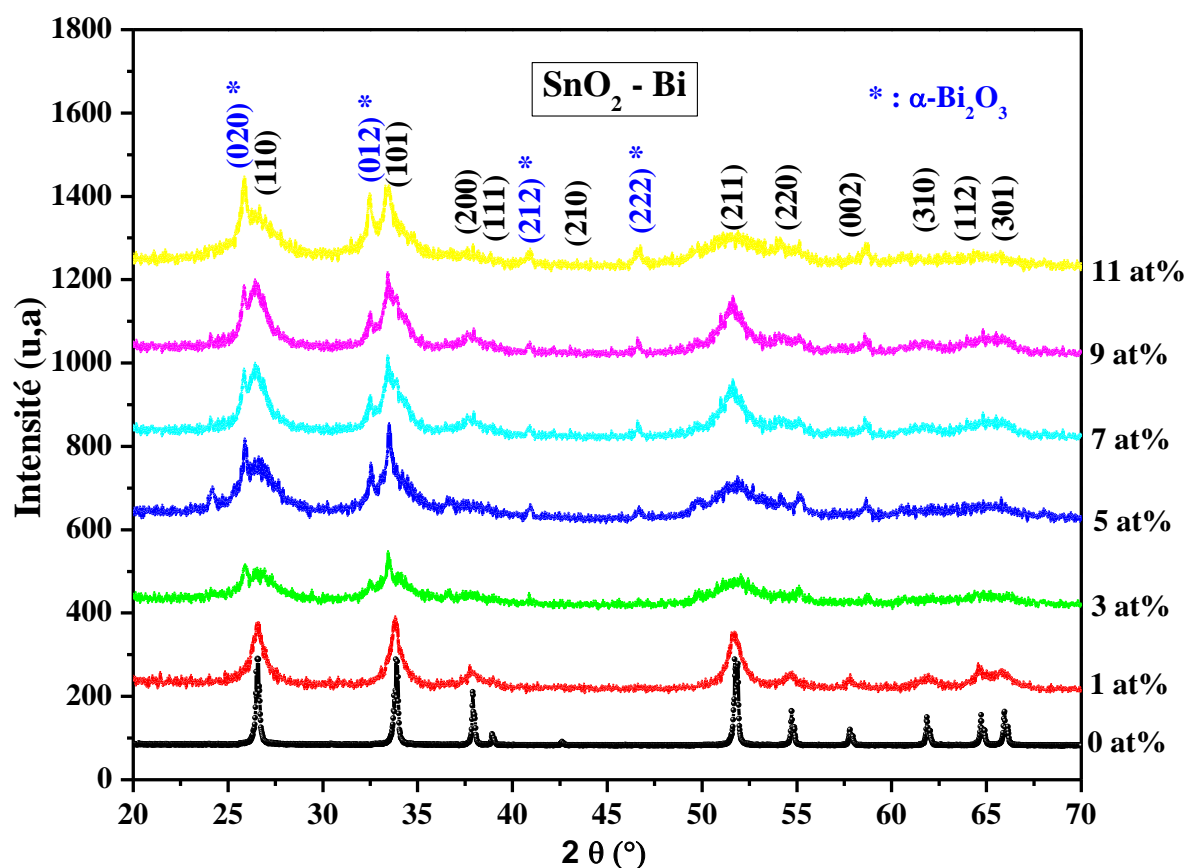


Figure V.10. Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO₂ : Bi.

Les poudres de l'oxyde d'étain pur et dopé au Bismuth avec un traitement thermique à 450 °C sous air pendant 2 heures présentent une structure tétragonale. Lorsque le nombre des lacunes d'oxygène augmente, la maille perd sa symétrie originale (tétragonale), elle devient alors orthorhombique. L'augmentation de nombre des lacunes d'oxygène permet l'apparition de la phase orthorhombique [10], Kaplan reporte les deux phases (tétragonale et

orthorhombique) qu'il a observé dans les films de SnO aux températures de dépôt situées entre 350-500 °C, et pour les films amorphes de SnO qu'il a soumis à un recuit thermique rapide sous air ou sous l'argon à des températures comprises entre 400-950°C pendant 30s.

A partir de 1 at % de bismuth comme dopant on remarque qu'il y a une apparition des nouveaux pic à $2\theta = 25.7^\circ$, $2\theta = 32.4^\circ$, $2\theta = 40.6^\circ$, et à $2\theta = 46.2^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans : (020), (012), (212) et (222) du α -Bi₂O₃ avec la structure monoclinique. Figure V.10.

Le tableau V.7 regroupe les paramètres de maille a, c et le volume unitaire V du SnO₂ pur et dopé au Bismuth. Le paramètre de maille de l'oxyde d'étain pur est en bon accord avec la valeur citée dans la fiche ASTM (N° 77-448). On remarque d'après le tableau précédent que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la concentration du Bismuth dans le SnO₂ qui est attribuée au grand rayon ionique du Bi³⁺ par rapport au Sn⁴⁺, de même pour le volume qui augmente avec l'augmentation du taux de dopage par le Bi³⁺ de rayon ionique de 1.12 Å qui est important au rayon ionique du Sn⁴⁺[11].

La variation du paramètre de maille en fonction du volume dans notre travail est en on accord avec le travail de L.P. Chikhale et al [12].

V.II.2.2 La taille des grains :

La taille moyenne des grains peut être déterminée à partir de la relation de D. Scherrer [13] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec λ : la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54060\text{Å}$).

β : largeur à mi-hauteur du pic principal en radian.

θ : angle de diffraction.

La taille des grains calculée est présentée dans le tableau V.2.3, on peut voir qu'il n'y a pas une proportionnalité soit directe ou inverse entre l'augmentation de la concentration du dopant et la taille des grains.

Echantillons	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	hkl	Largeur à mi – hauteur (°)	Taille des grains (nm)
SnO ₂ Pur	4.7390	3.1876	71.59	110	1.28	9,37
				101	1.128	9,97
SnO ₂ -Bi 1 at %	4.7403	3.1885	71.65	110	0.90	11.52
				101	0.76	17.28
SnO ₂ -Bi 3 at %	4.7559	3.1990	72.36	110	1.85	6.14
				101	0.76	9.90
SnO ₂ -Bi 5 at %	4.7599	3.2016	72.54	110	1.71	6.28
				101	1.36	12.87
SnO ₂ -Bi 7 at %	4.7623	3.2032	72.65	110	1.37	7.50
				101	1.40	13.82
SnO ₂ -Bi 9 at %	4.7653	3.2053	72.79	110	1.45	7.27
				101	1.38	12.62
SnO ₂ -Bi 11 at %	4.7741	3.2112	73.19	110	2.20	4.96
				101	1.40	13.76

Tableau V.7. Paramètres structuraux du SnO₂ pur et dopé Bismuth (1 à 11 at%)

V.II.3 Morphologie des couches, Étude quantitative (MEB - EDS)

Les figures V.11 représentent des images MEB de nos couches minces du SnO₂ dopé au Bismuth 5 at % déposées par la technique spray pyrolyse ultrasonique sur des substrats de silicium à la température 450 °C avec différentes résolutions. D'après ces images, les films contiennent des grains sous forme des dents de requin (**Shark Teeth**) et ayant une structure homogène. L'image (d) est une vue en tranche qui nous permet de calculer l'épaisseur de la couche qui est d'une valeur de 282 nm et qui est en bon accord avec celle calculée par le profilomètre (d = 279 nm).

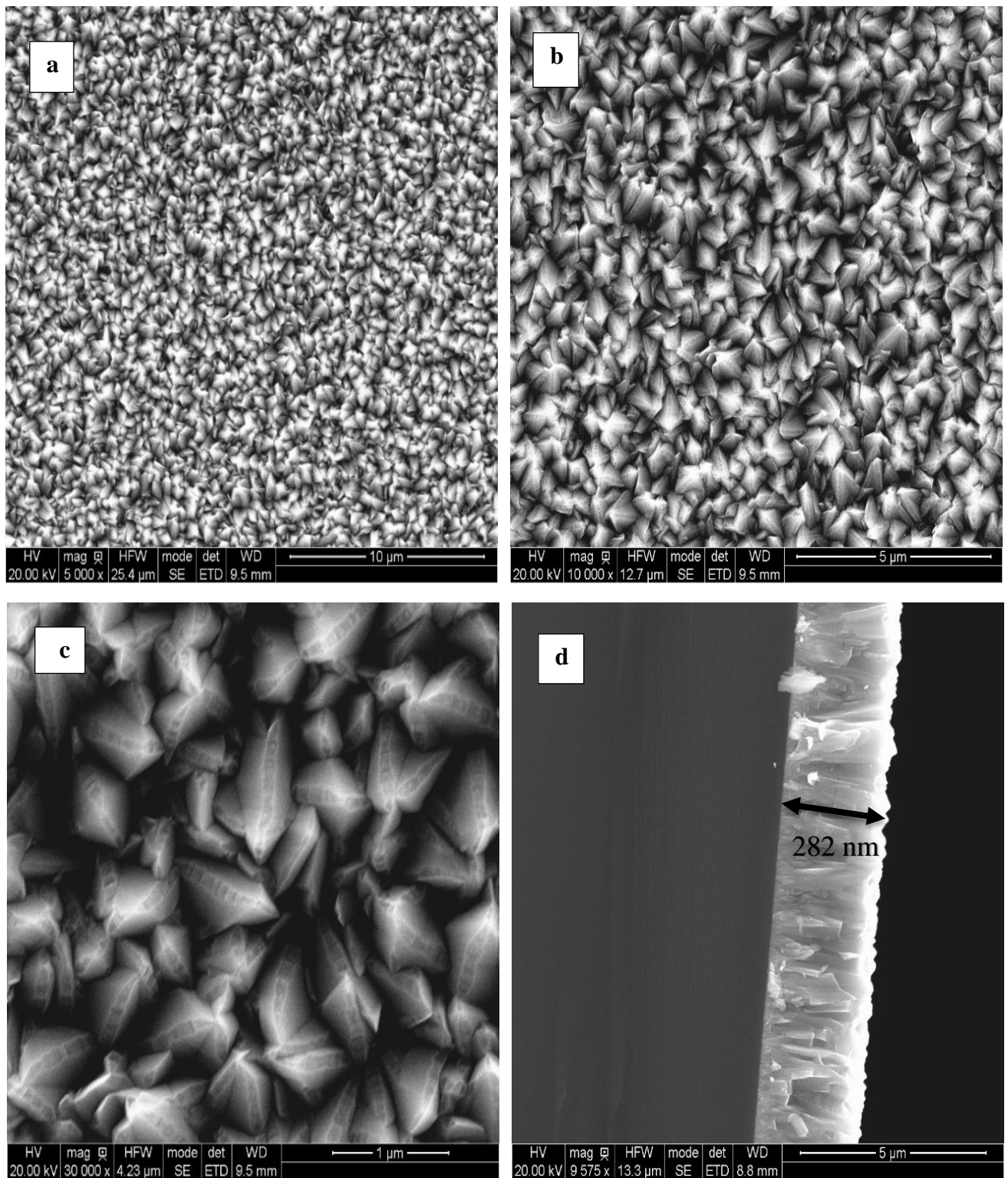


Figure V.11. Images MEB de nos échantillons de SnO₂ : Bi 5 at % pour différentes résolutions : (a) :10 μm, (b) :5 μm, (c) :1 μm et (d) : vue en tranche.

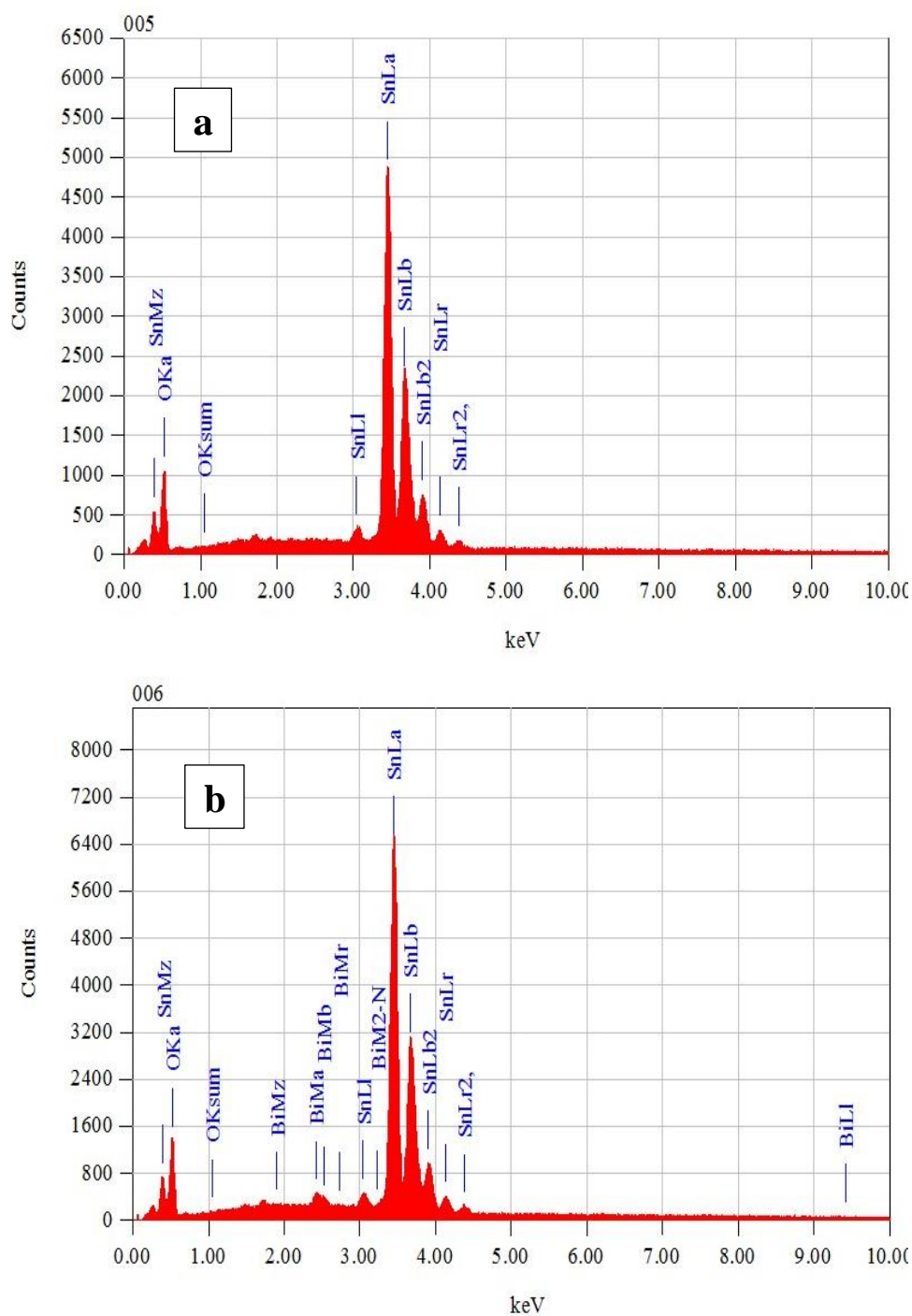


Figure V.12. Spectre EDS: (a): SnO₂ pur, (b): SnO₂ dopé Bi 3 at %.

Des microanalyses par EDS ont été réalisées pour déterminer la composition de nos échantillons après le dépôt. La mesure nous confirme la fiabilité et la précision du protocole utilisé pour la préparation de nos échantillons. Les résultats obtenus par l'EDS pour le SnO₂ pur et dopé Bi 3 at % sont représentés dans la figure V.12 et résumé dans le tableau V.8. Le rapport atomique Bi/Sn = 0.0285 qui est une valeur proche de 3 %.

SnO ₂ pur		SnO ₂ -Bi 3 at %	
Elément	Rapport atomique %	Elément	Rapport atomique %
O K	68.30	O K	67.18
Sn L*	31.70	Sn L*	31.91
Total	100	Bi M*	0.91
		Total	100

Tableau V.8. Résultats EDS du SnO₂ pur et dopé Bismuth (3 at%).

V.II.4 Mesures par spectroscopie de diffusion Raman :

La maille élémentaire du SnO₂ contient deux atomes d'étains et quatre atomes d'oxygène donnant un total de 18 branches de modes de vibrations dans la première zone de Brillouin. Le mode de vibration normale au centre de la zone de Brillouin est donné par :

$$C = 1A_{1g} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

Les trois modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et un doublé dégénéré E_g sont active en Raman. Les quatre modes Raman apparaissent dans le système tétragonale du SnO₂ sont dues à la vibration de l'atome d'oxygène autour des atomes de Sn, avec les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} apparaissant du fait de la vibration de l'atome d'oxygène avec le plan perpendiculaire à l'axe c, par ailleurs E_g est due à la vibration dans la direction de l'axe c [14]. Le A_{2u} et le triplement dégénéré, E_u sont actifs uniquement en infrarouge par ce que ces modes développent un changement dans le moment dipolaire, et les deux modes de A_{2g} et B_{1u} sont des modes silencieux. Un mode A_{2u} et deux modes E_u sont des modes acoustiques [15]. Nous avons représenté sur la figure V.13, le spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin.

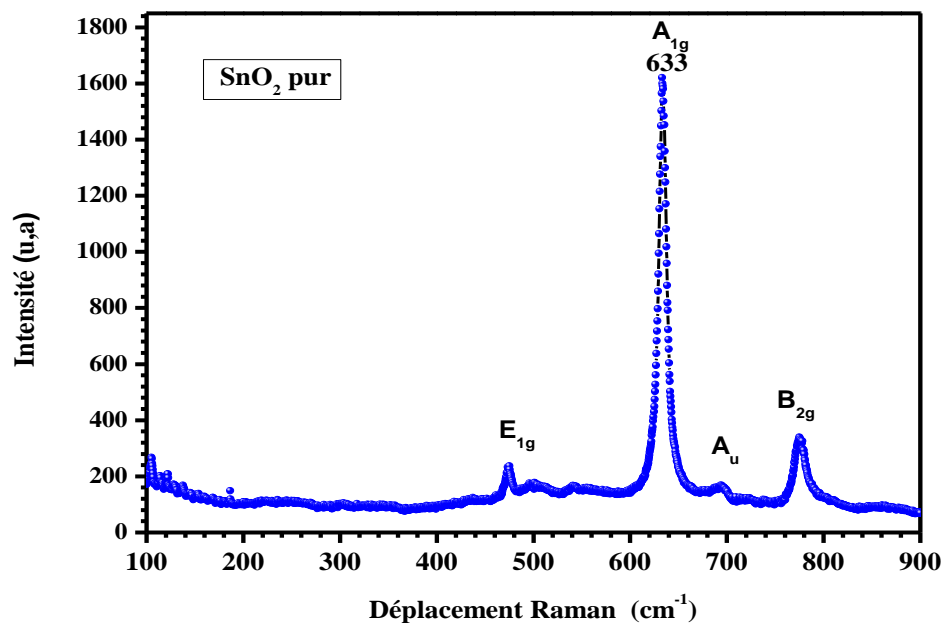


Figure V.13. Spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin.

Afin de discerner entre les différentes contributions dues au bismuth, l'oxyde d'étain et d'autres phases présentes dans nos échantillons, nous avons mesuré par spectroscopie de diffusion Raman le bismuth pure cristallin et l'oxyde de bismuth. Nous avons représenté sur la figure V.14, V.15 et la figure V.16, les spectres Raman du bismuth pur, l'oxyde de bismuth et l'oxyde d'étain pur.

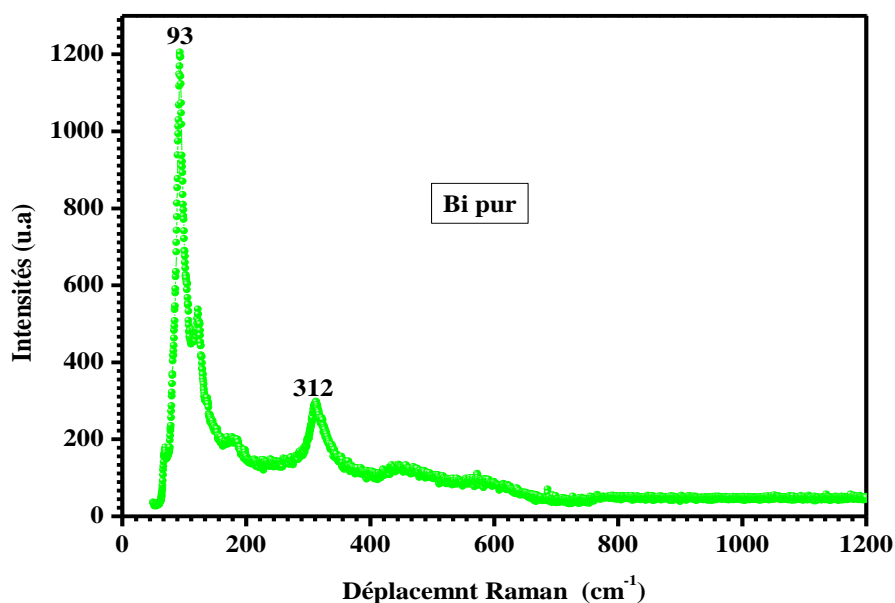


Figure V.14. Spectre Raman du Bismuth pur.

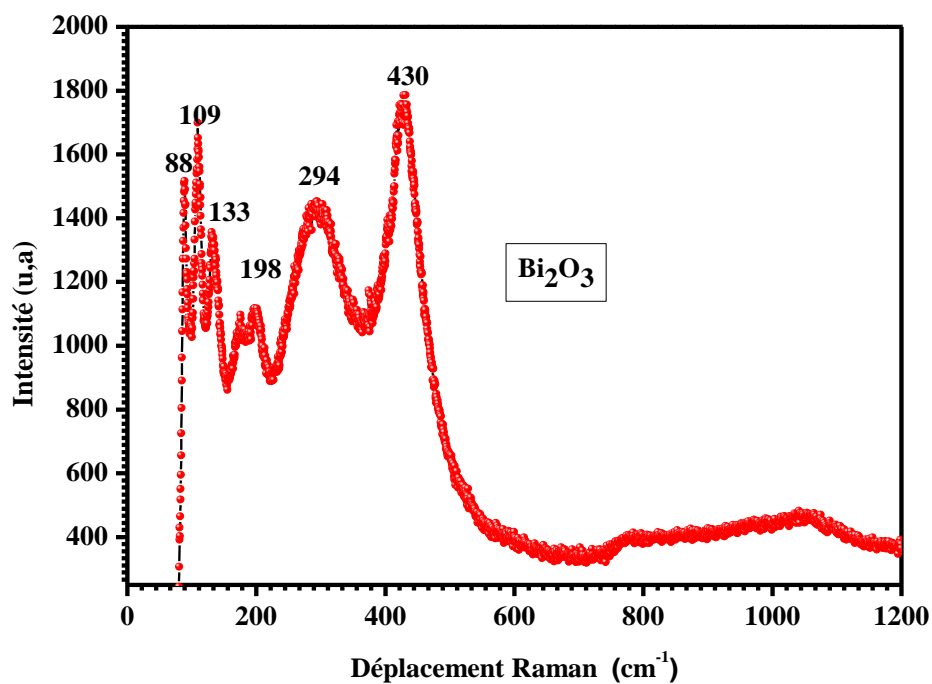


Figure V.15. Spectre Raman de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 pur.

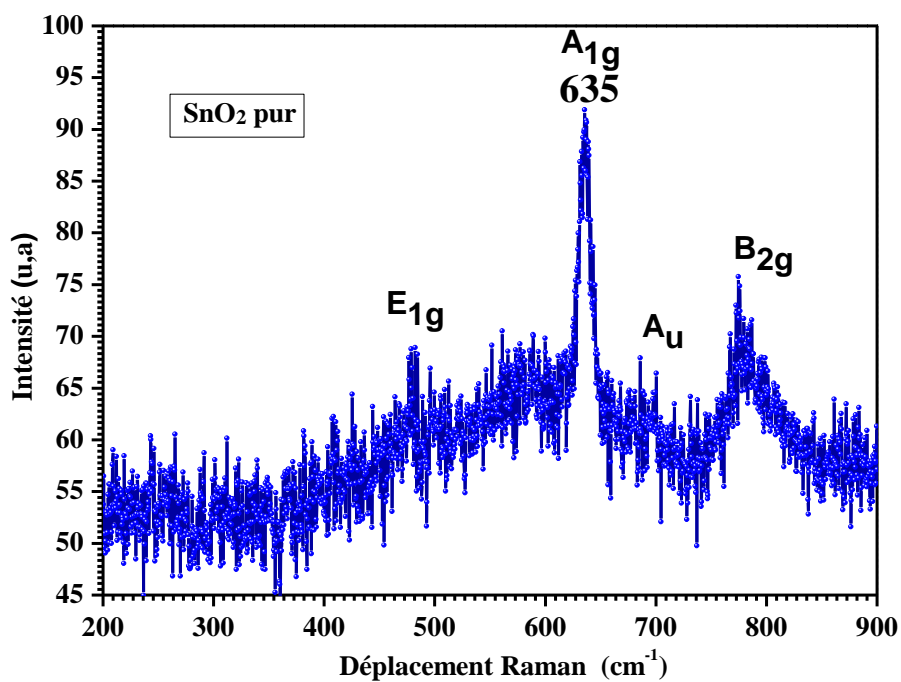


Figure V.16. Spectre Raman de l'oxyde d'étain pur.

Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructures présentent à la première vue le pic typique A_{1g} attribué au SnO_2 de structure rutile que se soit dans le cas de couches minces ou en massif [16, 17]. Nous avons représenté sur la figure V.17, six spectres de nos films déposés avec des taux de dopage au bismuth : 1, 3, 5, 7, 9 et 11 at %.

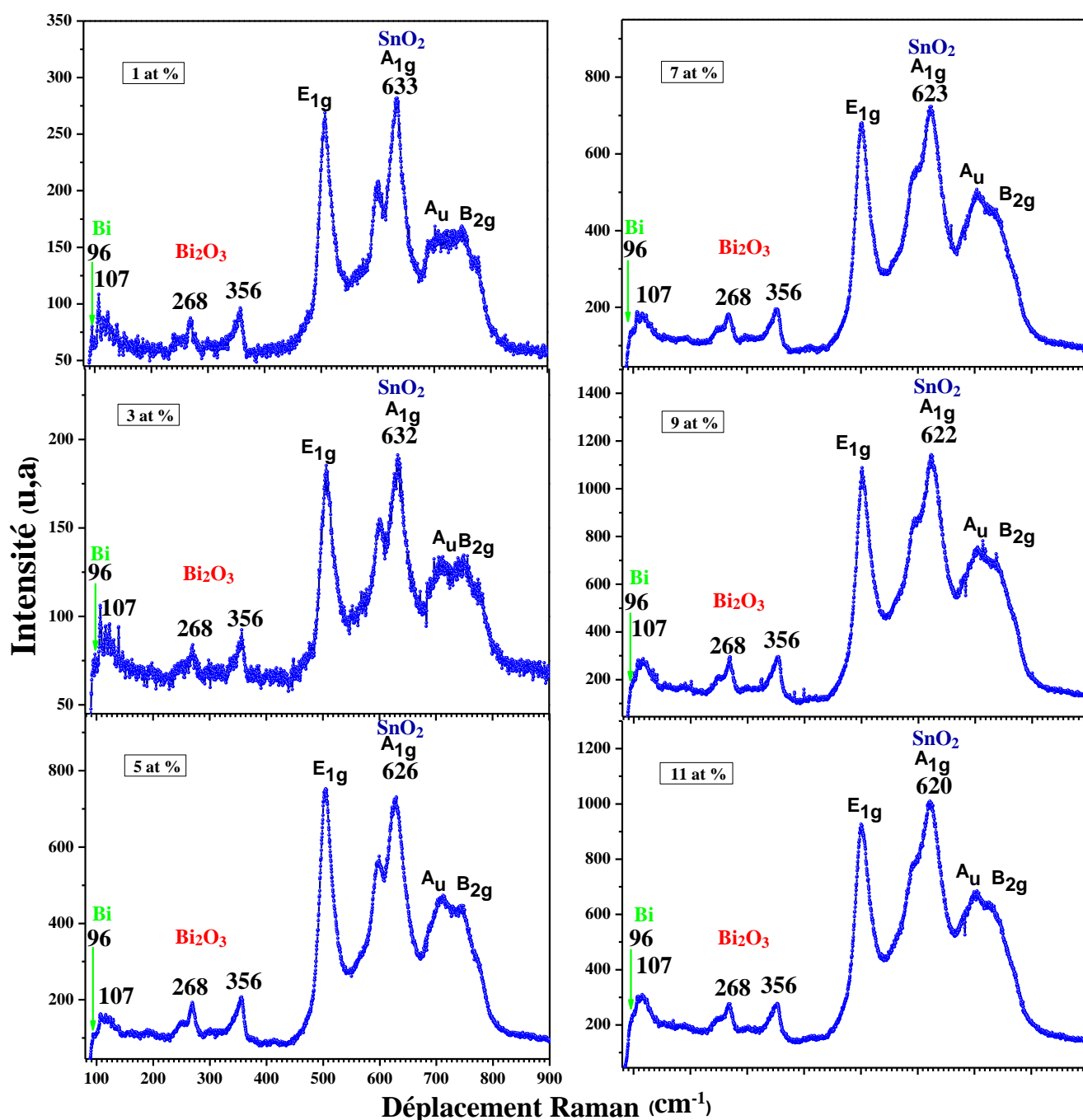


Figure V.17. Spectres Raman des films du SnO_2 déposés à des taux en bismuth de 1, 3, 5, 7, 9 et 11 at%.

Nous observons une bande centrée autour de 320-350 cm^{-1} qui est attribuée généralement à des nanocristallites de SnO_2 de dimensions de l'ordre de 3-6 nm [18].

L'effet du bismuth est apparent par le pic intense autour de 96 cm^{-1} représentant la contribution du bismuth pur. Par ailleurs, les bandes de diffusion autour de $107, 268, 356 \text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'une forme d'oxyde de bismuth $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Phase monoclinique). En introduisant les atomes de bismuth dans la matrice du SnO_2 ; la structure hôte subie de profonds changements dans sa structure. Ces contributions apparaissant sur les spectres Raman de nos films de $\text{SnO}_2\text{-Bi}$, celles-ci sont constituées apparemment de la somme de plusieurs contributions dues à l'intégration du bismuth dans la matrice hôte du SnO_2 et la formation de phases homogènes avec celle-ci. La translation du pic A_{1g} associé à la structure cristalline rutile du SnO_2 , vers les faibles fréquences ; cet effet est nommé le bleu-shift (déplacement vers le bleu) (SnO_2 pur: 635 cm^{-1} , 633 cm^{-1} : 1 at%, 632 cm^{-1} : 3 at %, 626 cm^{-1} : 5 at %, 623 cm^{-1} : 7 at %, 622 cm^{-1} : 9 at %, 620 cm^{-1} : 11 at %) ; confirme les changements dans la structure dans nos films, tout en gardant l'identité de la structure primaire du SnO_2 . Aussi, l'introduction du bismuth comme dopant influence la taille des cristallites de notre matériau ce qui influence énormément ses propriétés optiques et électriques [19].

V.II.5 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la figure V.2.11, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos films minces $\text{SnO}_2 : \text{Bi}$.

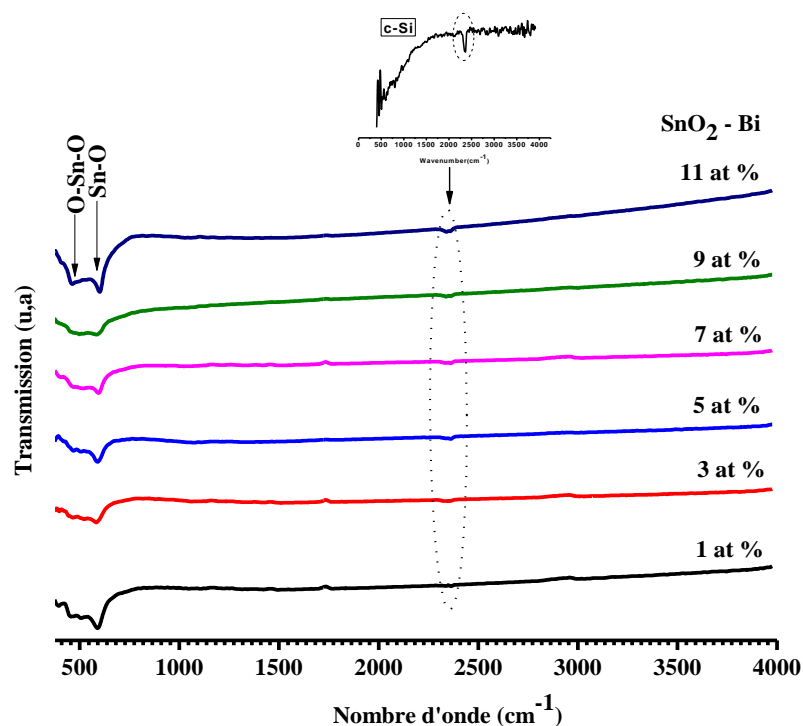


Figure V.18. Spectres typiques d'absorption infrarouge du $\text{SnO}_2 : \text{Bi}$.

Les bandes autour de 540 et 620 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO₂. La bande d'absorption autour de 540 cm^{-1} est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-OH. En effet la figure V.18, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile et qu'il n'y a aucun signal relié à la formation d'oxyde de Bismuth Bi₂O₃ [20], mais en réalité et d'après les spectres de DRX et Raman on a remarqué qu'il y a une formation de l'oxyde de Bismuth d'une structure monoclinique de type α -Bi₂O₃. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300 cm^{-1} qui sont basiquement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO₂ et H₂O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [20]. Nous ne remarquons sur les spectres FTIR d'autres signatures liées aux d'autre impuretés, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO₂ dopé Bi qui domine.

V.II.6. Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO₂ :Bi sur la figure V.19. On peut voir que la transmission moyenne décroît avec l'augmentation du contenu en Bismuth.

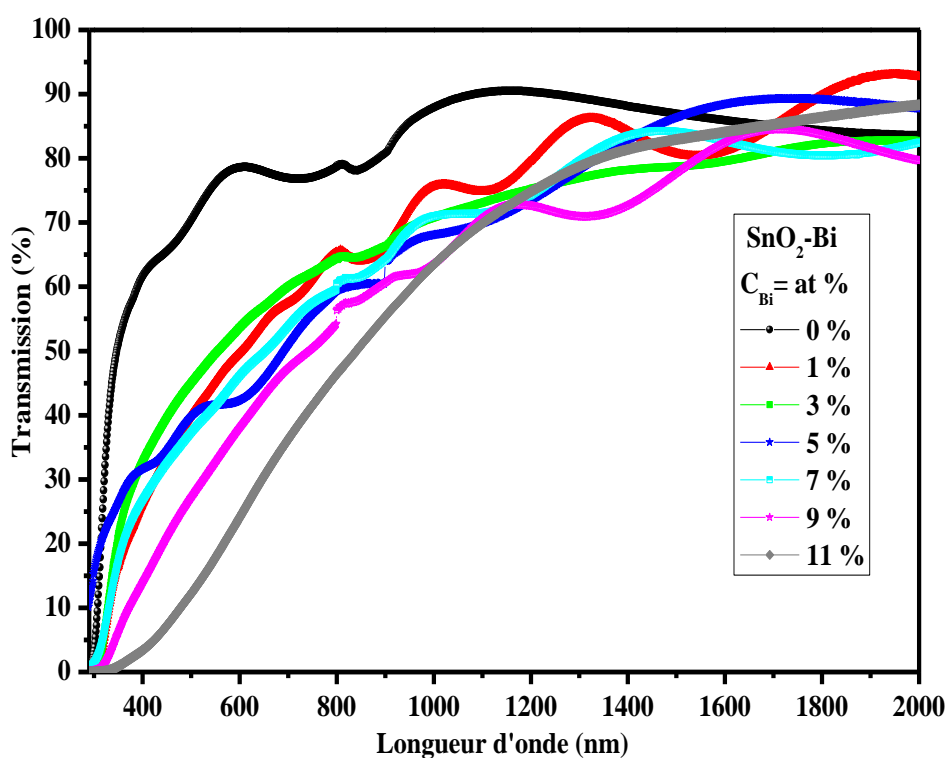


Figure V.19. Spectres de transmission des films de SnO₂ :Bi

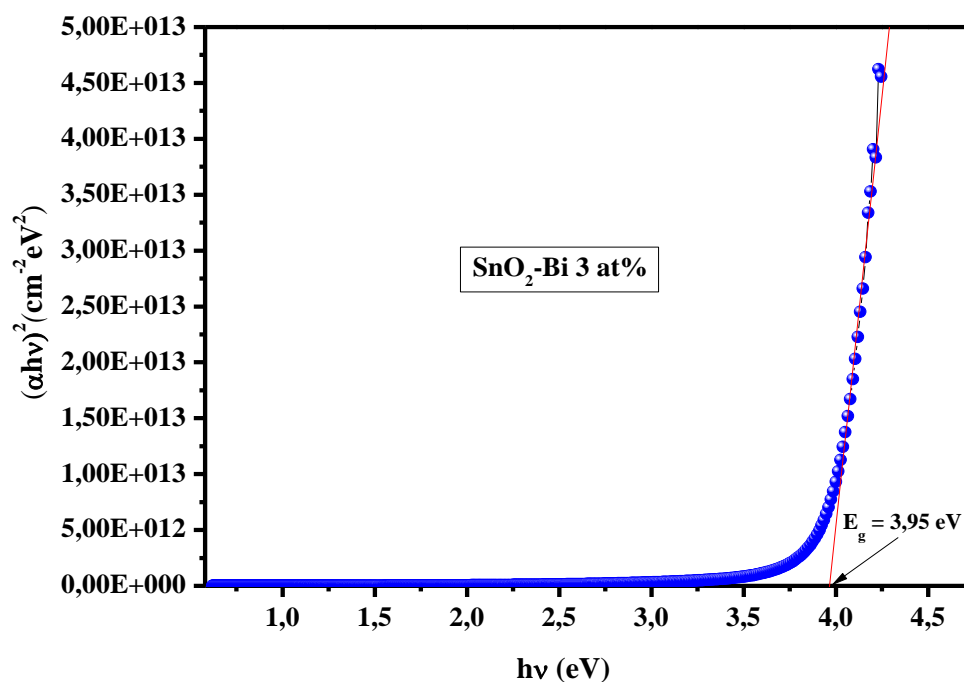


Figure V.20. Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique du SnO₂ dopé Bismuth 3 at %

La figure V.20 présente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, qui est une ligne droite dans le domaine à hautes énergies indiquant une transition optique directe. En extrapolant la ligne droite vers l'axe des énergies, on obtient la valeur du gap optique E_g . Le gap est égal à 4.05 eV pour le SnO₂ pur qui diminue en augmentant la concentration du Bismuth jusqu'à 3.55 eV pour le SnO₂-Bi 11 at %, (Figure V.21) Le déplacement vers la région rouge (Red shift) est le phénomène observé pour les semiconducteurs dopés aux métaux de transition [12]. Ce déplacement est attribué à l'interaction d'échange de spin sp-d entre les électrons de la bande et les électrons localisés des ions des métaux de transition qui substituent les cations quand l'interaction d'échange s-d et p-d doit conduire à des corrections négatives et positives aux bords de la bande de conduction et de valence. La variation du gap en fonction du taux de dopage est le résultat de l'effet Moss-Burstein [9], quand la valeur du gap est donnée par la relation suivante :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{MB}$$

Où : E_{g0} : est le Gap intrinsèque.

ΔE_{MB} : est la quantité changée du gap.

Le tableau V.9 regroupe les valeurs du gap optique du SnO₂ dopé Bismuth calculées par la relation de Tauc mentionnée et détaillée dans le chapitre de techniques de caractérisation.

Bi (at%)	Eg (eV)
0	4,05
1	3,95
3	3,95
5	3,95
7	3,78
9	3,68
11	3,55

Tableau V.9. Valeurs du gap optique du SnO₂ dopé Bismuth.

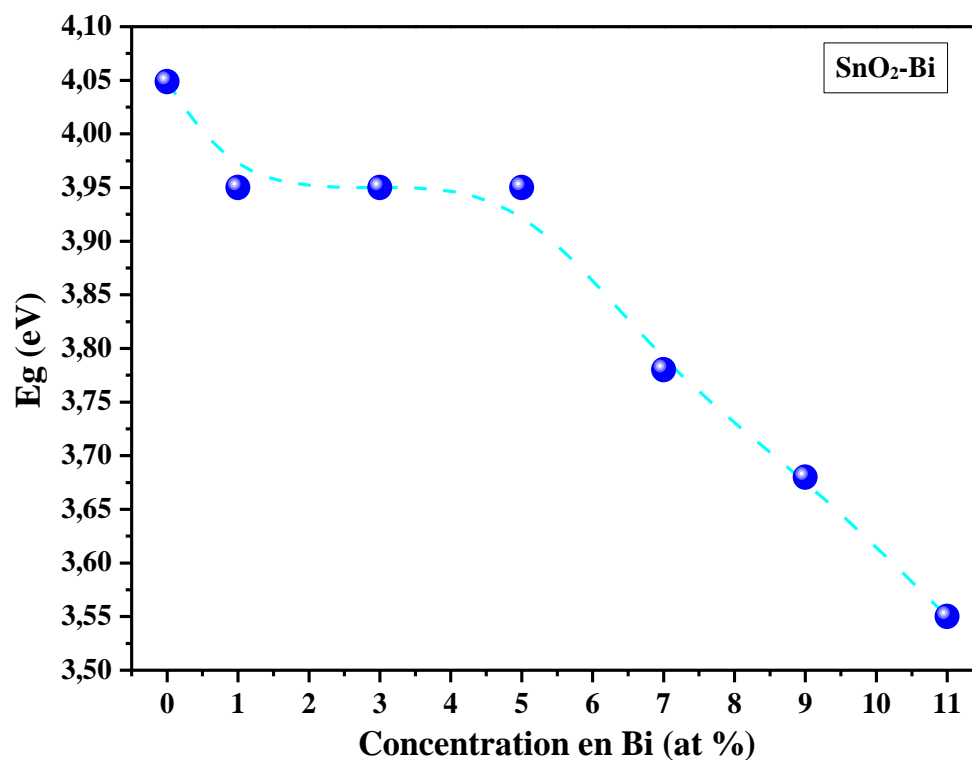


Figure V.21. Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au Bismuth.

V.II.7. Mesures électriques :

Nous avons représenté sur la figure V.22, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique

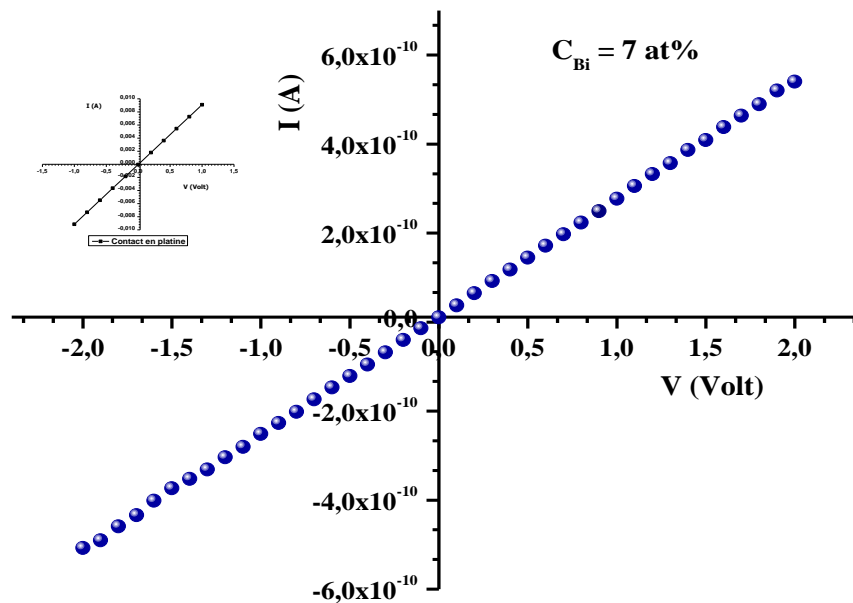


Figure V.22. Exemple de la variation du courant en fonction de la tension.

C_{Bi} (at%)	Épaisseur (Å)	Résistivité ($\Omega.cm$)
0	2400	667,40
1	8800	172,79
3	570	54477,69
5	1047	73621,30
7	412	69352,25
9	650	188653,77
11	640	393956,30

Tableau V.10. Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

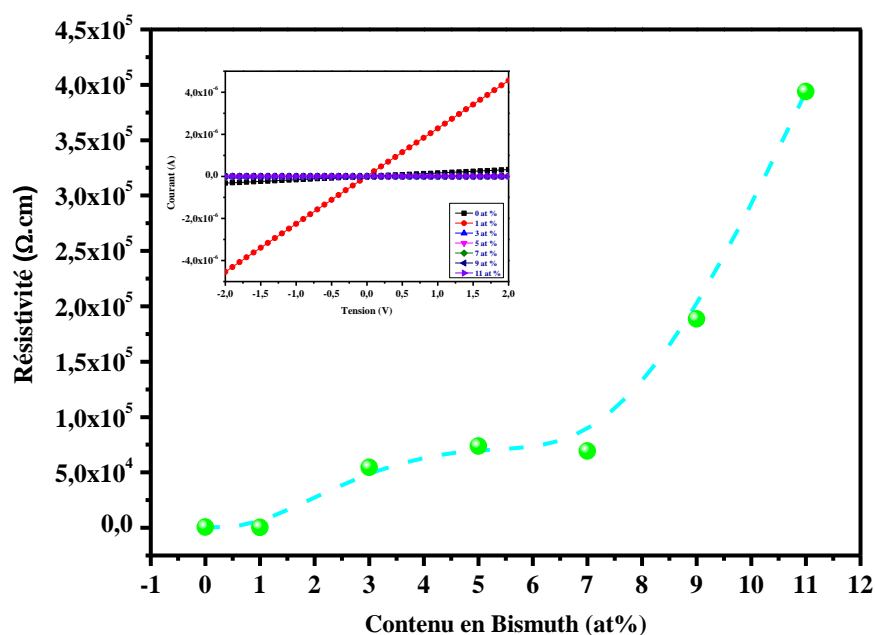


Figure V.23. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au bismuth.

La figure V.23, représente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux dopage au bismuth. Nous remarquons une augmentation de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au bismuth autour de 7 at% et s'accroît brutalement avec le taux de dopage au bismuth.

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches ainsi que la diminution des cristallites assurant la conductivité dans nos couches ainsi que l'apparition d'un certain désordre créé par les défauts et le dopant. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO₂ augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains. Par conséquent, le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées. Les impuretés en présence possibles sont le chlore, l'azote et le carbone qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté. Cela confirme les résultats optiques et électriques.

B- Dopage au Nickel

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés Ni, préparés pour cette étude.

C _{Ni} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5 min	400	335
1			410	450
3			550	490
5			535	450
7			455	420
9			295	360

Tableau V.11. Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

V.III.1. Préparation des solutions de SnO₂ dopées Nickel

Les solutions de SnO₂ dopées nickel sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de nickel (NiCl₂·6H₂O), par la procédure suivantes (figure V.24) :

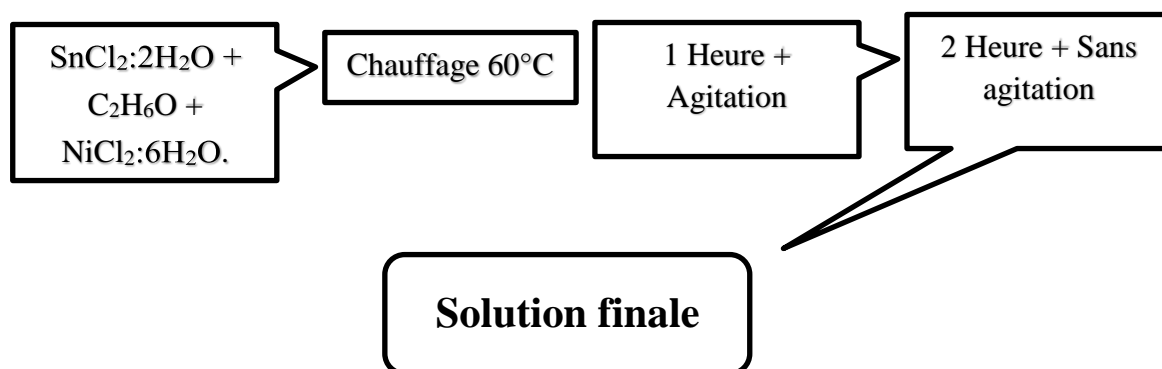


Figure V.24. Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂:Ni.

Nous résumons sur le tableau V.12 les masse des différentes concentrations de la source du dopant Ni.

SnCl ₂ :2H ₂ O (g)	1.69225					
C _{Ni} (at%)	0	1	3	5	7	9
NiCl ₂ .6H ₂ O(g)	0	0.01782	0.05348	0.08514	0.1247	0.1604

Tableau V.12. Quantités du chlorure d'étain et nickel pour différents dopages.

V.III.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Nous présentons sur la figure V.25, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂:Ni.

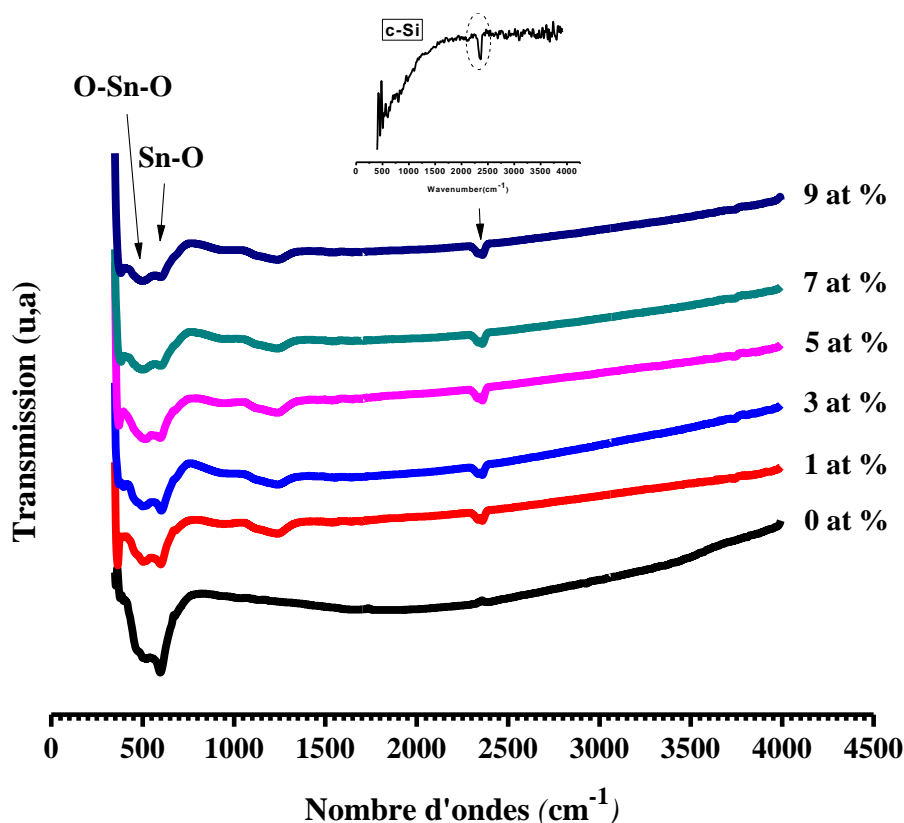


Figure V.25. Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO₂:Ni.

Les bandes autour de 540 et 620cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO₂. La bande d'absorption autour de 540cm⁻¹ est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-OH. En effet la figure V.25, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune formation d'oxyde de nickel NiO [14]. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300cm⁻¹ qui sont basiquement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO₂ et H₂O atmosphérique, ceci a été rapporté par

d'autres groupes de recherches [15]. Nous ne remarquons sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition du Ni, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO₂ dopé Ni qui domine [16, 17].

V.III.3. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman

Nous avons représenté sur la figure V.26, le spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin.

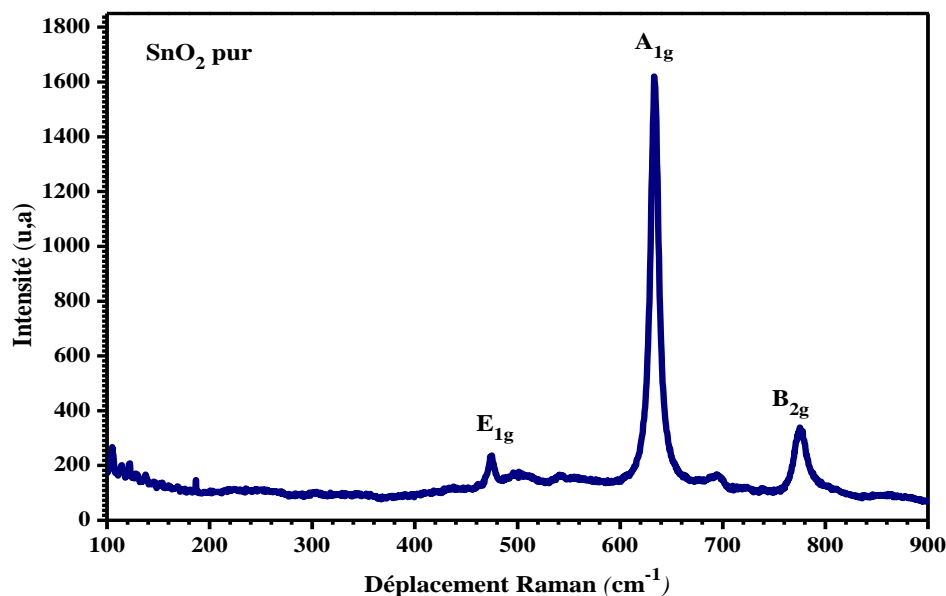


Figure V.26. Spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin.

Nous avons représenté sur la figure V.27, les spectres Raman de nos films minces de SnO₂ dopé Nickel.

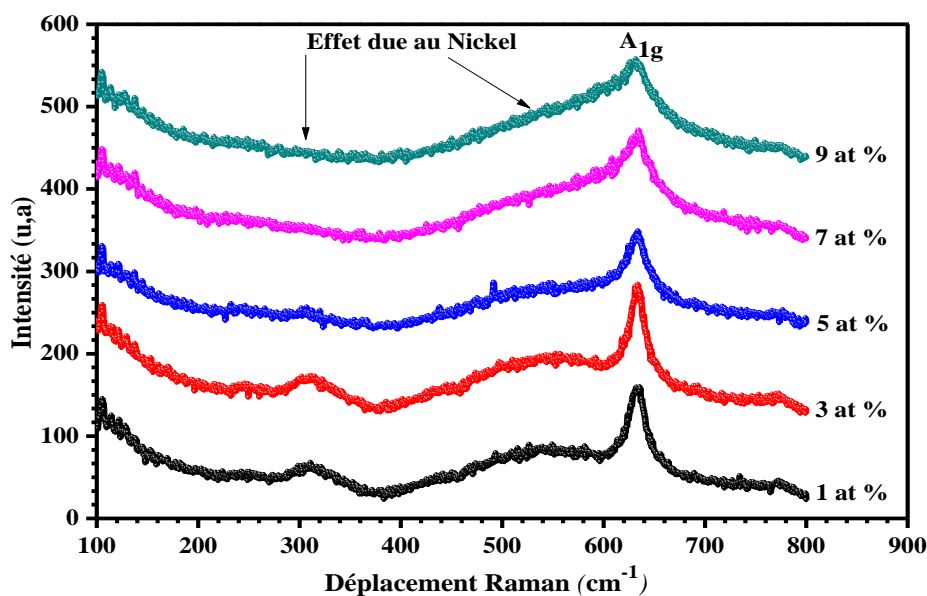


Figure V.27. Spectres Raman de nos échantillons.

Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructurés présentent à la première vue le pic typique A_{1g} attribué au SnO_2 de structure rutile que ce soit dans le cas de couches minces ou en massif [20, 21]. Nous observons une bande centrée autour de 320 cm^{-1} qui est attribuée généralement à des nanocristallites de SnO_2 de dimensions de l'ordre de 3-6 nm [18].

L'effet du nickel est apparent dans la gamme des nombres d'onde de 400 à 600 cm^{-1} . En introduisant les atomes de nickel dans la matrice du SnO_2 ; la structure hôte subie de profonds changements dans sa structure. Cette bande constituée apparemment de plusieurs contributions dues au désordre créé par le nickel ainsi que l'apparition de fraction amorphe de l'étain (Sn), augmente avec l'augmentation du taux de dopage de Ni. Nous remarquons que le seuil de transition est autour du taux de dopage du nickel autour de 5at%.

V.III.4 Mesures optiques

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ sur la figure V.28. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 85%.

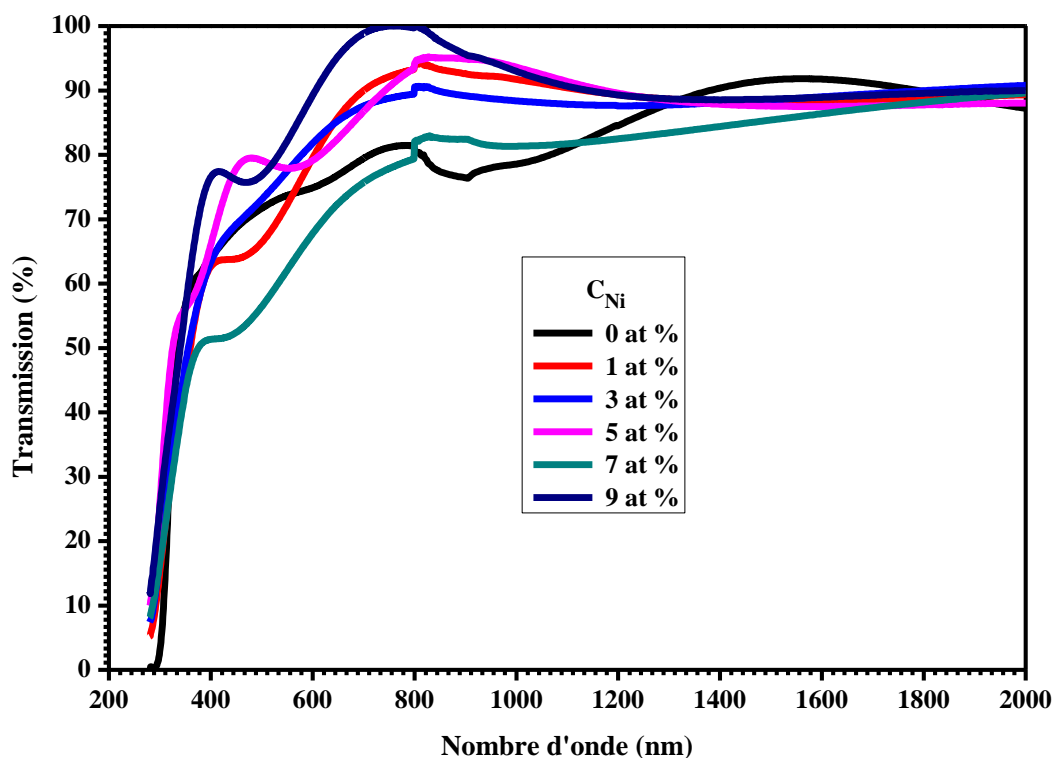


Figure V.28. Spectres de transmission des films de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

C_{Ni} (at%)	E_g (eV)
0	4,06
1	3,95
3	3,90
5	3,89
7	3,88
9	3,91

Tableau V.13. Valeurs du gap optique.

Après le calcul du gap optique E_g , nous remarquons que E_g diminue avec le taux de dopage et passe par un minimum avant d'augmenter comme l'illustre la figure V.29. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc responsable de cette diminution du gap optique. Par ailleurs, en augmentant le dopage au Ni, cette diminution s'achève autour de 5 at% de Ni et la tendance est renversée ce qui est due à la limite de la solubilité solide du nickel dans le SnO_2 .

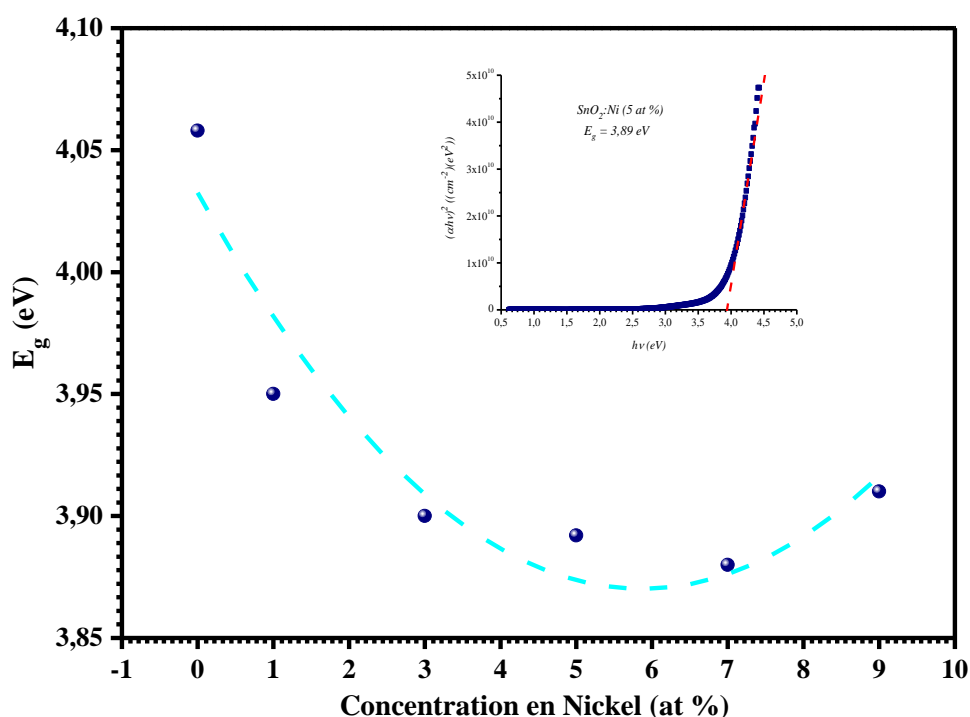


Figure V.29. Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au nickel.

Inset : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de SnO_2 -Ni 5: at%.

V.III.5. Mesures électriques

Nous avons représenté sur la figure V.30, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

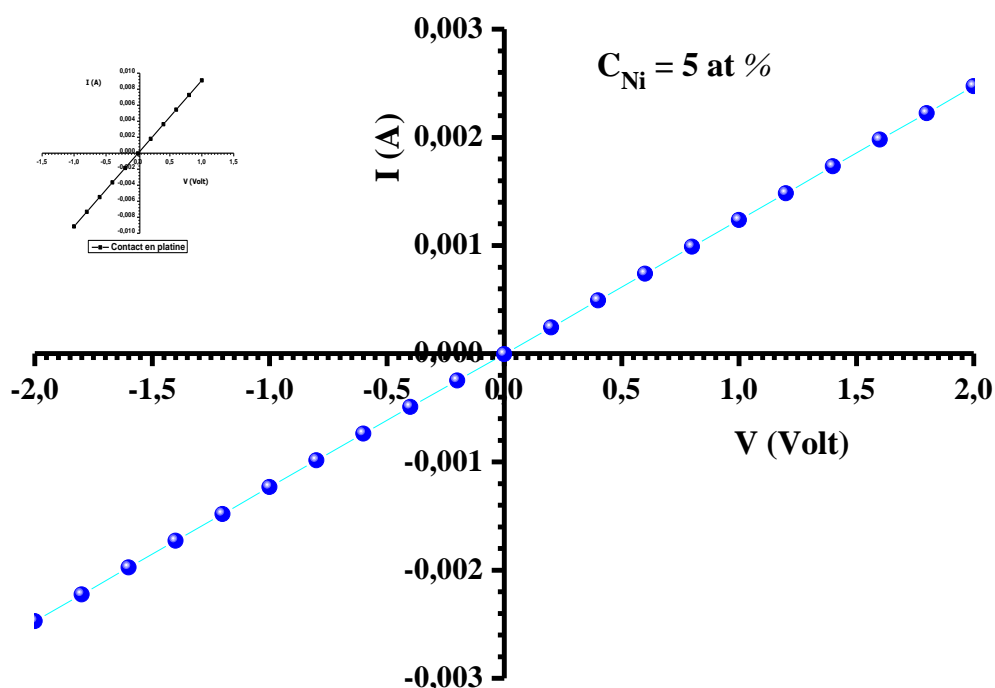


Figure V.30. Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Ni} (at%)	Epaisseur (nm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	400	1192
1	410	24,09
3	550	2,42
5	535	0,33
7	455	1,85
9	295	1,94

Tableau V.14. Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

La figure V.31 présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux de dopage au nickel. Nous remarquons une diminution de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au nickel autour de 3 at % et s'accroît légèrement avec le taux de dopage.

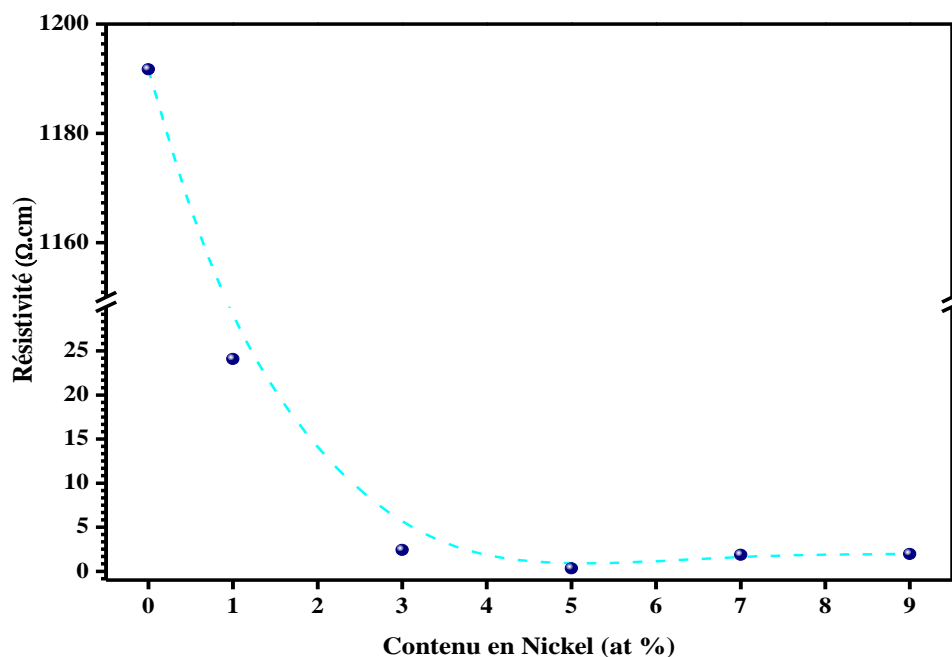


Figure V.31. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au nickel.

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO₂ augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains, environ 60 nm. Par conséquent, le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées. Les impuretés en présence possibles sont le chlore, l'azote ou bien le fluor qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté. Cela confirme les résultats des mesures optiques.

C- Dopage au lithium

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés Lithium, préparés pour cette étude dans le tableau V.15.

C _{Li} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5 min	400	335
1			600	460
3			630	350
5			380	330
7			610	380
9			470	310

Tableau V.15. Résumé des conditions de dépôt de nos films minces.

V.IV.1. Préparation des solutions de SnO₂ dopées Lithium :

Les solutions de SnO₂ dopées lithium sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂:2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de lithium (LiCl₂.6H₂O), par la procédure suivantes (figure V.32):

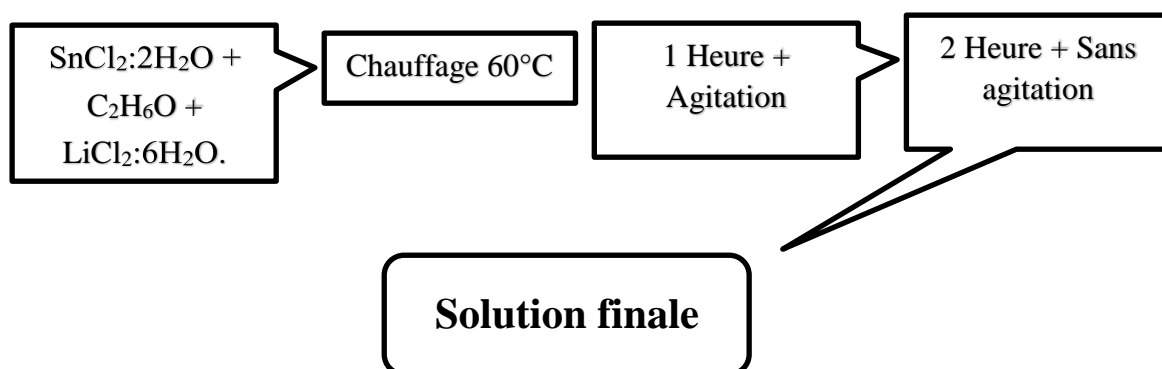


Figure V.32 Schéma illustrant le protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Li.

SnCl₂:2H₂O (g)	1.69225					
C_{Li} (at%)	0	1	3	5	7	9
LiCl₂ : 6H₂O (g)	0	0.00317	0.00953	0.01589	0.02225	0.02861

Tableau V.16. Quantités du chlorure d'étain et lithium pour différents dopages.

V.IV.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la figure V.33, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂ : Li.

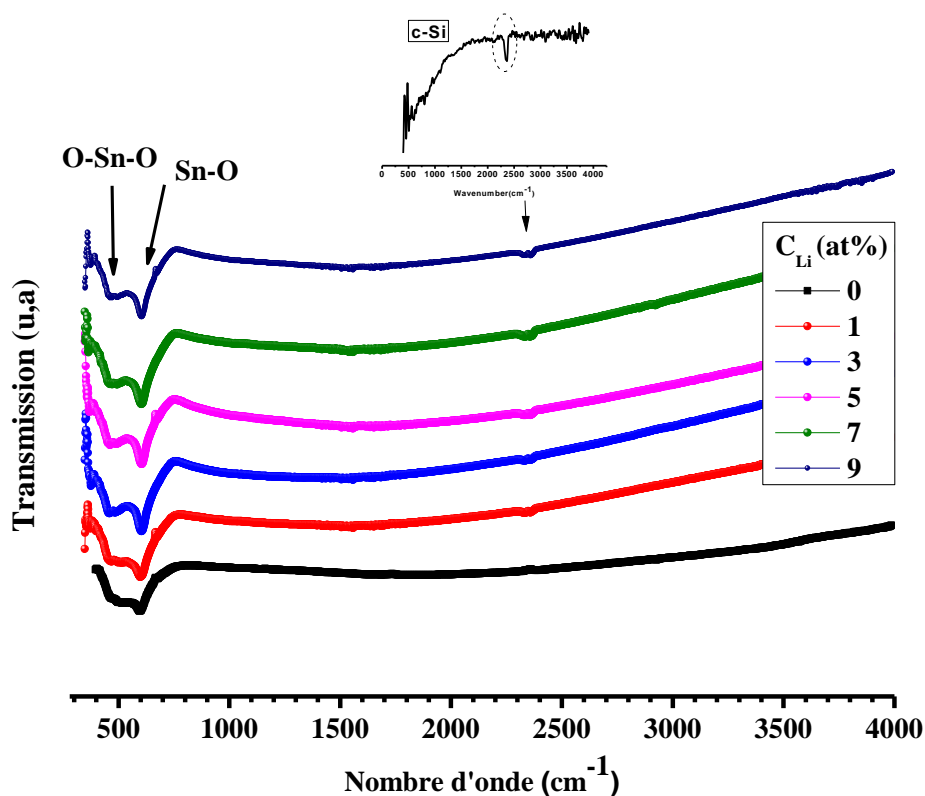


Figure V.33. Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO₂ : Li.

Les bandes autour de 540 et 620 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations antisymétriques Sn-O-Sn et SnO₂. La bande d'absorption autour de 540 cm⁻¹ est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-OH. En effet la figure V.33, nous suggère que nos échantillons ont

une structure rutile sans aucune formation d'autres phase [09]. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300 cm^{-1} qui sont basiquement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO_2 et H_2O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [10]. Nous ne remarquons sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition du Li, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans leur contenu chimique, et que le SnO_2 dopé Li qui domine [11, 12]. La déformation sur les spectres FTIR, autour de 2400 cm^{-1} est due au substrat de silicium utilisé.

V.IV.3 Mesures par spectroscopie de diffusion Raman

Nous avons représenté sur la figure V.34, les spectres Raman de nos films minces de SnO_2 dopé Lithium.

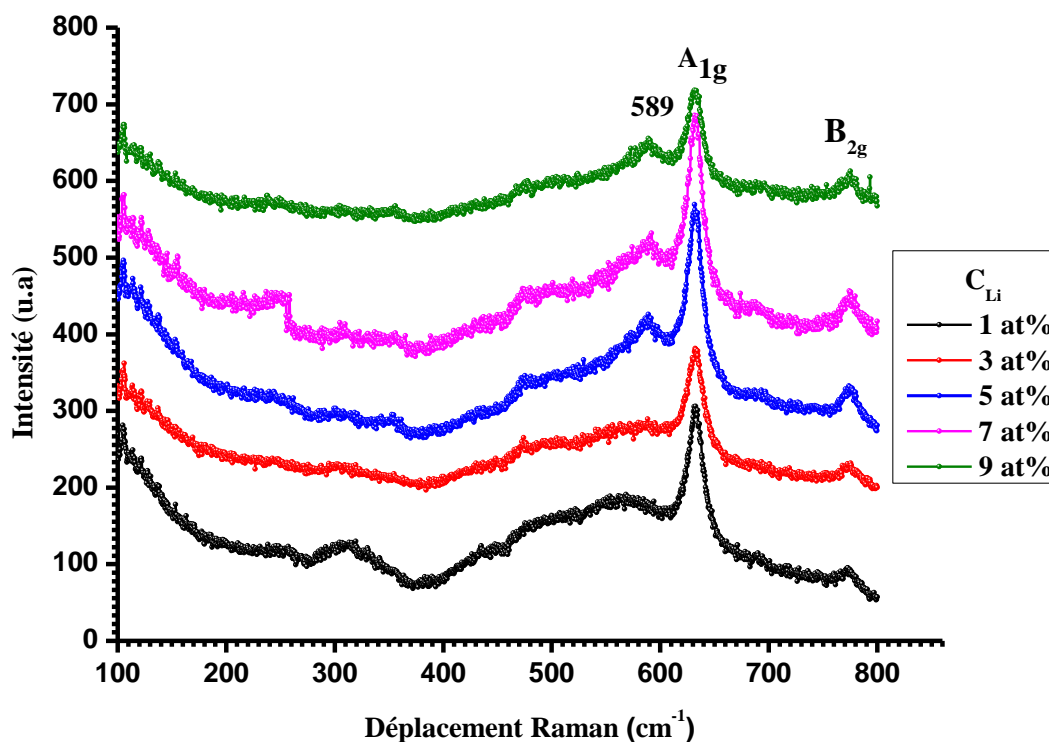


Figure V.34. Spectres Raman de nos échantillons.

Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructurés présentent à la première vue le pic typique A_{1g} attribué au SnO_2 de structure rutile que se soit dans le cas de couches minces ou en massif [20, 21]. Nous observons une bande centrée autour de 320 cm^{-1} qui est attribuée généralement à des nanocristallites de SnO_2 de dimensions de l'ordre de 3-6 nm [18].

L'effet du Lithium est apparent dans la gamme des nombres d'onde de 400 à 600 cm^{-1} . En introduisant les atomes de Lithium dans la matrice du SnO_2 ; la structure hôte subie des changements dans sa structure. Une bande apparaît autour de 589 cm^{-1} due à l'introduction du Lithium dans la matrice du SnO_2 . Vu que le rayon du Lithium est de l'ordre de 0.68 Å est bien inférieur à celui de l'étain qui est de l'ordre de 0.71 Å ; les atomes de Lithium peuvent se placer dans les sites du Sn ou celles de l'oxygène, ainsi qu'en positions interstitiels qui sont la plus probable créant ainsi des sous structures introduisant des modes de vibrations apparaissant sur les spectres Raman autour de 589 cm^{-1} .

V.IV.4. Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de $\text{SnO}_2 : \text{Li}$ sur la figure V.4.4. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 80%.

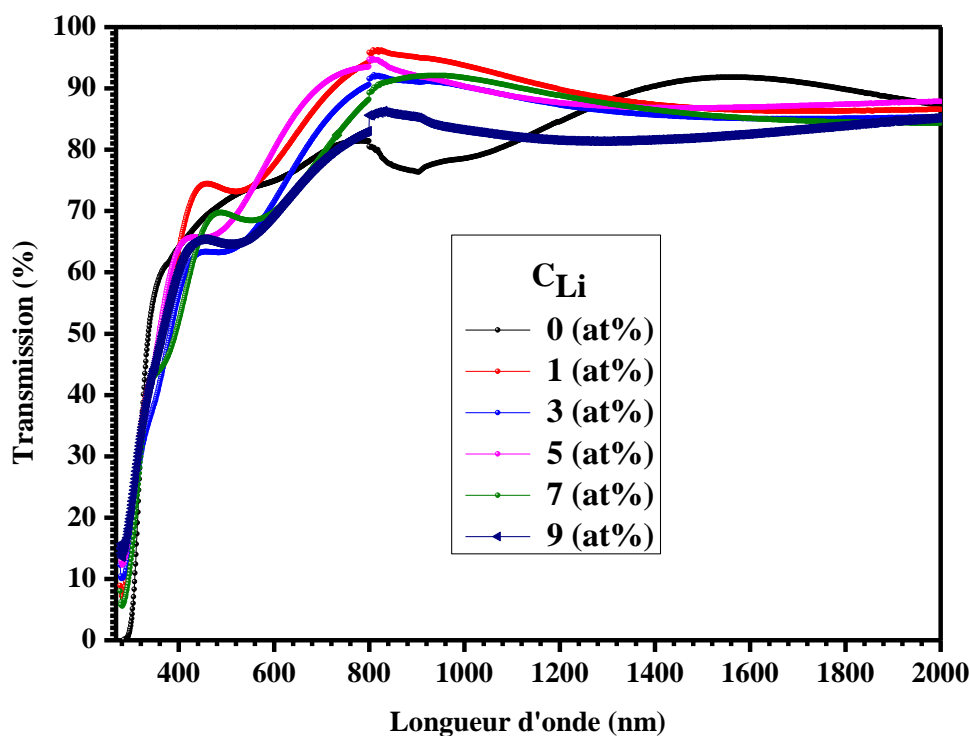


Figure V.35. Spectres de transmission des films de $\text{SnO}_2 : \text{Li}$.

Li (at%)	Eg (eV)
0	4.06
1	3.93
3	3.85
5	3.85
7	3.87
9	3.80

Tableau V.17. Valeurs du gap optique.

Après le calcul du gap optique E_g ; nous remarquons que E_g diminue avec le taux de dopage et passe par un minimum avant d'augmenter comme l'illustre la figure V.36. L'incorporation du dopant en tant que donneurs d'électrons est donc responsable de cette diminution du gap optique. Par ailleurs, en augmentant le dopage au Li, nous avons remarqué que le gap optique diminue légèrement.

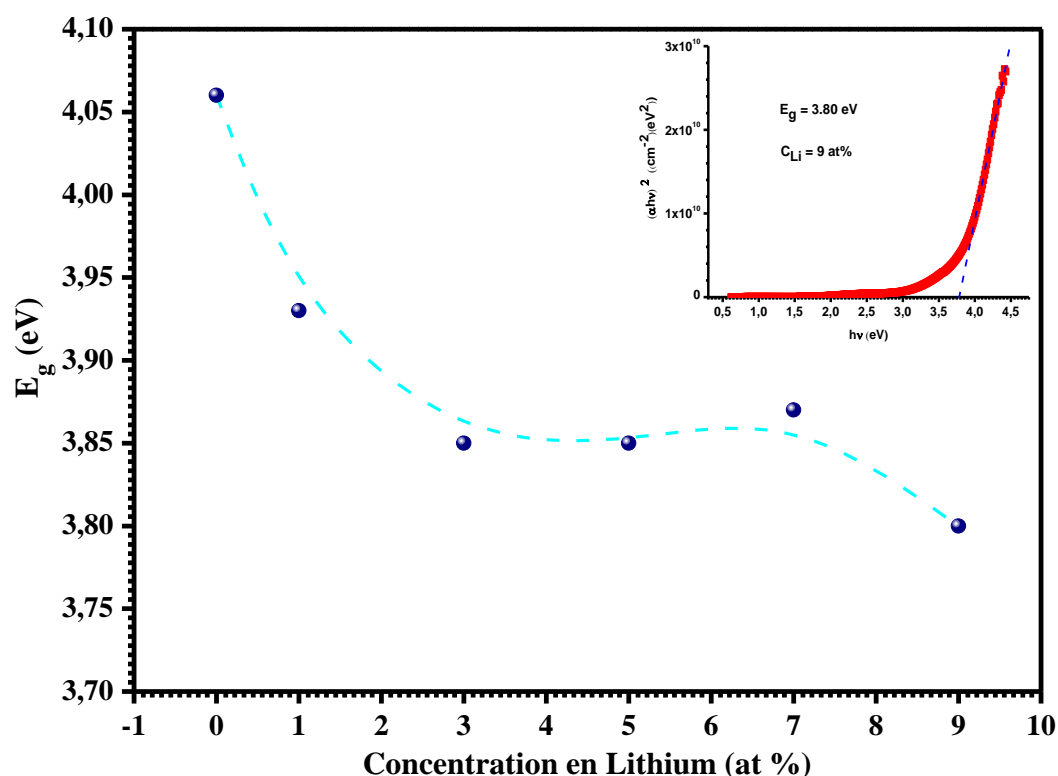


Figure V.36. Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au Lithium.

Inset : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de SnO₂- Li : 9 at%.

V.IV.3. Mesures électriques :

Nous avons représenté sur la figure V.4.6, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

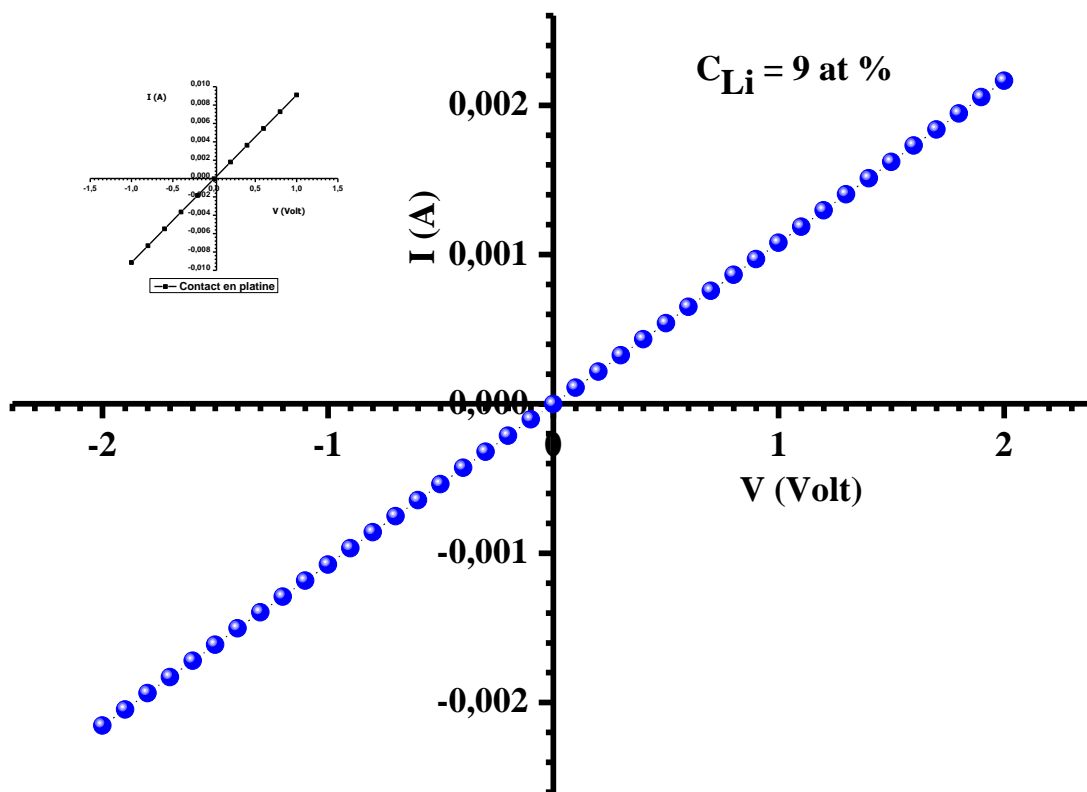


Figure V.37 Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Li} (at%)	Epaisseur (nm)	Résistivité ($\Omega.cm$)
0	400	1192
1	410	0.80
3	550	0.92
5	535	0.33
7	455	0.31
9	295	0.2

Tableau V.18. Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

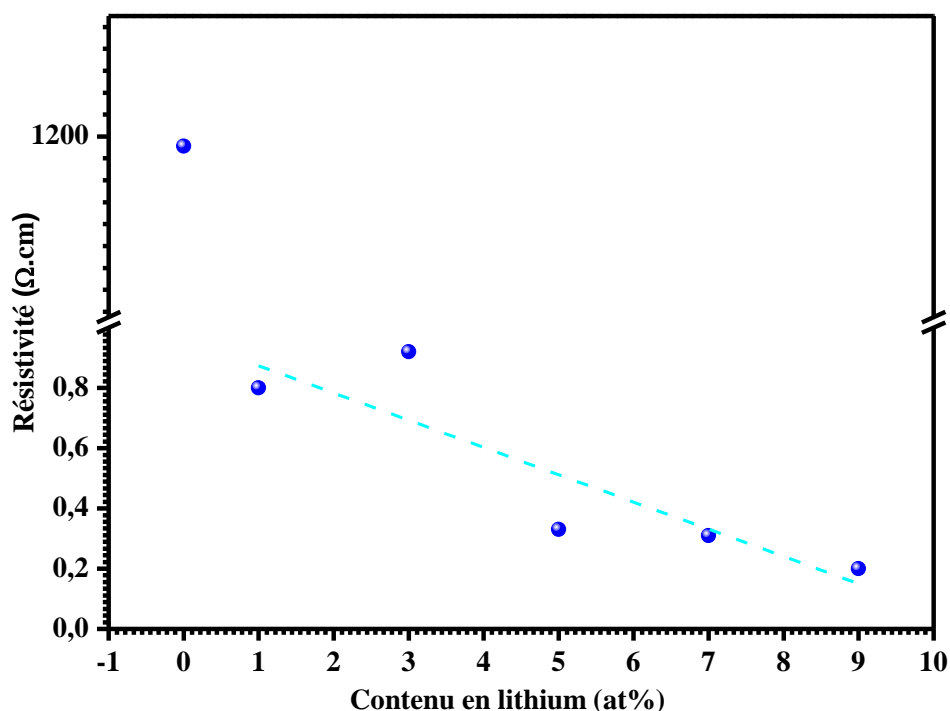


Figure V.38. Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au Lithium.

La figure V.38, présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux de dopage au lithium. Nous remarquons une diminution de la résistivité électrique en augmentant la concentration du lithium.

La mobilité des électrons, quant à elle, augmente avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant cette augmentation de la mobilité est due à la façon de l'ionisation se fait des atomes de lithium. Le lithium, comme tous les métaux alcalins, possède une orbitale extérieure occupée par un seul électron de la façon suivante : $1s^2 2s^1$. L'électron de valence, par suite de l'effet d'écran d'une couche complète sur le noyau, est faiblement retenu. Il en résulte que la chimie du lithium est essentiellement ionique. Cependant, le lithium peut aussi donner des liaisons covalentes avec des composés organiques.

L'atome de lithium ionisé Li^+ dans notre cas participe à l'augmentation de la conductivité puisqu'il se substitue aux ions Sn^{+4} qui ont un rayon ionique $r = 0.71 \text{ \AA}$ et celui du Li^+ $r = 0.68 \text{ \AA}$ [21]. Il se peut que la substitution de Sn^{+4} par Li^+ laisse trois charges positives (trous) dans la bande de valence ou bien Li^+ occupe des positions interstitielles dans la maille de SnO_2 entre les atomes de Sn et ceux de l'oxygène. La présence de ces liaisons engendre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge qui sont les trous dans notre cas ; et donc une chute de la résistivité électrique car Li^+ se comporte comme accepteur de charge [22].

Par ailleurs la création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO₂ augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains, environ 60 nm. Par conséquent, le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées. Les impuretés en présence possibles sont le chlore, l'azote et le carbone qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impuretés. Ce phénomène est réduit dans nos films minces.

V.2. Conclusion :

Des couches minces de SnO₂ pur et dopé Bi, Ni, Li ont été préparées avec succès par la méthode très simple : Spray Pyrolyse Ultrasonique qui a été développée et montée au par notre équipe « Equipe de Conception et Modélisation de Matériaux pour l'Optoélectronique C2MO » du laboratoire de Génie Physique.

La diffraction des rayons X, La spectroscopie de diffusion Raman, Les spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, Les spectroscopie d'UV-Vis-NIR, Mesures électriques I-V sont les différentes techniques de caractérisation sur nos échantillon du SnO₂ pur et dopés au Bismuth, Nickel, Lithium.

Les résultats obtenus et après les interprétations on a trouvé qu'avec la méthode simple : Spray Pyrolyse Ultrasonique nous pouvons synthétiser des couches minces nanostructurées de SnO₂ dopé Bismuth, Nickel et Lithium présentant de bonnes propriétés optoélectroniques.

Références :

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) paris, France. Thèse de Doctorat 2009.
- [2] Bibliothèque Omnic.
- [3] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 510 (2006). 95-101.
- [4] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 27 (2004) 491-959.
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53 (2008) 292- 297.
- [7] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88 (1996) 239- 247.
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseau, T. Toupance. Thin Solid Films, 41-49 (2001) 388.
- [9] T. N. Soitah, C. Yang, L. Sun, Mater. Sci. Semicond. Process. 13 (2010)125-131.
- [10] L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg, and M.Nathan, Thin Solid Films 253, 1 (1994).
- [11] W. Zeng, T. Liu, D. J. Liu, E. J. Han, Sens. Actuators B 160 (2011) 455-462.
- [12] L. P. Chikhale, J. Y. Patil, F. I. Shaikh, A. V. Rajgure, R. C. Pawar, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi. Mat. Sci. Semiconductor Process 27 (2014) 121-129.
- [13] L. P. Chikhale, J. Y. Patil, A. V. Rajgure, F. I. Shaikh, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi, Ceram. Int. 40 (2014). 2179-2186.
- [14] L. M. Fang, X. T. Zu, Z. J. Li, S. Zhu, C. M. Liu, W. L. Zhou, L. M. Wang, J. Alloys Comp. 261, (2008) 454.
- [15] L. S. Chuah, M. Y. Yaacob, M. S. Fan, S. S. Tneh, Z. Hassan, Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun. 4(10), (2010) 1542.
- [16] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, Catal. Today 70, (2001) 139.
- [17] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum. : 16, 1214 (1983), 1214.
- [18] M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J. R. Morante, Chem.Mater.17, (2005) 893.
- [19] L. P. Chikhale, J. Y. Patil, F. I. Shaikh, A. V. Rajgure, R. C. Pawar, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi ; Mat Sci Semiconductor Process 27 (2014) 121-129.
- [20] Y. Niti, V. Patama, L. Prapon, V. Voranipit, S. Pachara, J. Met. Mater. Miner. 20 (2010) 67-72.

- [21] R. C. Weast, Handbook of chemistry and physics (Boca Raton, FL : CRC Press) F- 105 ed (1987).
- [22] M. M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, Semicond. Sci. Technol 19 (2004). 764-769.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'oxyde d'étain constitue ainsi un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires et dans tant d'autres applications en magnéto-optoélectroniques.

Une étude de premier principe a été réalisée en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation (Tb-mBJ) Trans-Blaha-modified Becke–Johnson. Cette dernière a pour avantage de trouver la valeur du gap en bon accord avec l'expérimental.

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 calculés en comparaison avec d'autres travaux nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul.

L'étude des propriétés électroniques de notre matériau SnO_2 avec les deux approximations GGA et GGA + TB-mBJ confirme que le SnO_2 a un gap direct dans la direction Γ - Γ . Dans la structure de bande directe du SnO_2 , le haut de la bande de valence est principalement constitué des états (p) de l'oxygène, tandis que le bas de la bande de conduction a un caractère (anti-bonding) provenant des états (4s) Sn et (p) O. L'énergie de gap calculée par l'approximation GGA est égale à 0.77 eV, qui est une valeur plus petite en comparant avec celle de l'expérimental de 3.6 eV. D'un autre côté; le gap obtenu par l'approximation GGA+TB-mBJ est de 2,86 eV, qui est proche de la valeur expérimentale et mieux que les autres valeurs théoriques.

Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des énergies en fonction des volumes calculés pendant l'optimisation du volume dans des intervalles de températures de 0 à 2000 K pour le SnO_2 . L'effet de la pression a été étudié dans l'intervalle de 0 à 26 GPa. La capacité calorifique (C_V), coefficient de dilatation thermique (α), Température de Debye (θ_D) et l'entropie (S) du SnO_2 ont été calculés pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K.

Des couches minces de SnO_2 dopé Bi, Ni, et Li ont été préparées avec succès par la méthode très simple : Spray pyrolyse ultrasonique qui a été développée et montée au sein même de l'équipe de Conception et modélisation de matériaux pour l'Optoélectronique C2MO du laboratoire de Génie Physique.

Les spectres de la diffraction des rayons X indiquent la structure rutile de tous nos échantillons purs et dopés. Une augmentation de paramètre de maille en fonction de la concentration en Bismuth est remarquée. Une formation de α - Bi_2O_3 de phase monoclinique est apparue en dopant le SnO_2 avec le Bismuth.

Les images MEB de nos couches minces du SnO_2 dopé au Bismuth 5 at % déposées par la technique spray pyrolyse ultrasonique sur des substrats de silicium à la température 450 °C avec différentes résolutions. Nous montrent que les films contiennent des grains sous forme de dents de requin (**Shark Teeth**) et ayant une structure homogène. L'épaisseur de la couche qui est d'une valeur de 282 nm obtenue par le MEB et qui est en bon accord avec celle calculée par le profilomètre ($d = 279$ nm).

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption stretching autour de 540 cm^{-1} attribué aux modes de vibrations Sn-O-Sn et la bande d'absorption autour de 600 cm^{-1} indiquant les modes de vibrations Sn-O ; ce qui indique la structure rutile de nos films. Par ailleurs ; nous avons remarqué l'apparition de bandes entre 1300 et 1500 cm^{-1} , qui sont dues à la présence de carbone issue des solvants utilisés lors de la préparation de la solution de départ.

La spectroscopie de diffusion Raman nous a confirmé que le SnO_2 déposé est d'une structure rutile est que l'effet du bismuth est remarquable par la présence de la bandes de diffusion sur les spectres Raman de nos films autour de 96 cm^{-1} , 107 cm^{-1} , 268 cm^{-1} et 356 cm^{-1} . L'effet du Nickel est remarquable par la présence de la bande large sur les spectres Raman de nos films entre 400 et 600 cm^{-1} et qu'un seuil de transition est autour de $C_{\text{Ni}} = 5$ at%. Pour le Lithium la présence d'une bande large sur les spectres Raman de nos films entre 400 et 600 cm^{-1} et le pic autour de 589 cm^{-1} confirme l'influence du dopant sur la matrice du SnO_2 .

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption stretching autour de 540 cm^{-1} attribué aux modes de vibrations Sn-O-Sn et la bande d'absorption autour de 600 cm^{-1} indiquant les modes de vibrations Sn-O ; ce qui indique la structure rutile de nos films. Par ailleurs ; nous avons remarqué l'apparition de bandes entre 1300 et 1500 cm^{-1} , qui sont dues à la présence de carbone issue des solvants utilisés lors de la préparation de la solution de départ.

Les spectres de transmission de nos films indiquent bien une forte transparence dans le visible et diminuent avec l'augmentation du taux de dopage au bismuth. Le gap optique diminue en fonction de la concentration en Bismuth, Nickel et Lithium ce qui est traduit par la

substitution des ions Sn par ceux du Bi, Ni et Li tout en créant des trous qui seront les porteurs de charges majoritaires.

La résistivité augmente avec le taux de dopage. Nous remarquons une augmentation de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au Bismuth autour de 7 at% et s'accroît brutalement avec le taux de dopage au bismuth, Par contre pour les deux autres dopants Ni et Li, on a remarqué une diminution de la résistivité en fonction de l'augmentation du taux de dopage.

Enfin, par la méthode simple : spray pyrolyse ultrasonique ; nous pouvons synthétiser des couches minces nanostructurées de SnO₂ dopé Bismuth, Nickel et Lithium présentant de bonnes propriétés optoélectroniques.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية و الحرارية لأكسيد القصدير النقي. من أجل هذا قمنا باستعمال طرق المبادئ الأولى المبنية على نظرية DFT بواسطة طريقة الموجات المسطحة المتزايدة خطيا (FP-LAPW) المتوفرة في برنامج المحاكاة **Wien2k** هذا من جهة ومن جهك أخرى هناك دراسة تجريبية على أكسيد القصدير النقي والمطعم بالبيسميث، النيكل و الليثيوم باستخدام تقنية الرذاذ بالموجات فوق الصوتية من اجل الحصول على طبقات جد رقيقة من المواد المدروسة ثم معاينتها بمختلف تقنيات التحليل من أجل التعرف على مختلف الخواص البنيوية، الكيميائية، الكهربائية و الضوئية.

الكلمات المفتاحية: الخواص الإلكترونية ، الضوئية ، الطبقات الرقيقة ، SnO_2 ، FP-LAPW ، Wien2K .

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du oxyde d'étain 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 d'une part et d'autre part une étude expérimentale sur le dioxyde d'étain pur et dopé Bi, Ni, Li par la technique Spray pyrolyse ultrasonique pour le dépôt des couches minces et les caractériser afin d'avoir les différentes propriétés structurales, chimiques, électriques et optiques.

Mots-Clés: Propriétés électroniques, Optiques, SnO_2 , FP-LAPW, Wien2K, Couches minces.

Abstract :

The aim of this work is to study the structural, electronic and magnetic properties of Tin oxide using the first principles calculations based on the density functional theory (DFT) via the Full-Potential Linear Augmented Plan Waves (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k package. An experimental study using the technic of ultrasonic spray pyrolysis to obtain thin films of pur SnO_2 and doped with Bi, Ni, Li with characterization to obtain different properties us structural, chemical, electrical and optical properties.

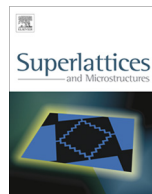
Key-words: Electronic properties, Optical, SnO_2 , FP-LAPW, Wien2K, Thin films.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices

CrossMark

Thermodynamic, structural and electronic, properties of SnO₂: By GGA and GGA + trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) calculation

M.A. Bezzerrouk^a, M. Hassan^a, R. Baghdad^{a,*}, S. Reguieg^a, M. Bousmaha^a,
B. Kharroubi^a, B. Bouhafs^b

^a Engineering Physics Laboratory, Faculty of Material Sciences, University Ibn Khaldoun-Tiaret, BP N°78, Zaaroura Road, 14000 Tiaret, Algeria

^b Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 February 2015

Accepted 23 February 2015

Available online 4 May 2015

Keywords:

SnO₂

Ab initio calculations

DFT

GGA + TB-mBJ

Thermodynamic properties

ABSTRACT

In this paper we have investigated the structural, electronic and thermodynamic properties of tin oxide (SnO₂) using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k package within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA plus trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) as the exchange correlation. From the electronic properties, SnO₂ has a direct band gap in (*Γ*–*Γ*) direction with a value of 2.86 eV. The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy versus volume calculations is applied to study the thermal and vibrational effects. Temperature and pressure effects on the structural parameters, such as thermal expansion, heat capacities and Debye temperature are investigated from the non-equilibrium Gibbs function.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +213 7 99 29 94 55.

E-mail address: baghdadrachid@gmail.com (R. Baghdad).

1. Introduction

Tin oxide (SnO_2) is one of the most important oxide materials; it is a n-type semiconductor, with a 3.6 eV band gap. Its rutile structure belongs to the $P4_2/m$ space group [1]. Interestingly, the simultaneous occurrence of transparency and conductivity of SnO_2 is a unique feature among the Group-IV elements of the periodic table. Due to its excellent electrical and optical properties, SnO_2 has been used for photovoltaic devices, electrode materials, light emitting diodes, flat panel displays and gas sensors. Tin oxide attracts lots of attention because it offers many advantages: simple fabrication process, rapid response and recovery, low cost. . . [2,3].

First-principles electronic structure calculations of tin oxide have been reported in the literature [4–7]. Using the density functional theory (DFT) within the local-density approximation (LDA), structural, electronic and optical properties of SnO_2 have been investigated by Donglin Guo and Guo and Hu [7]. The ultraviolet absorption spectrum has been addressed by studying the optical properties [4]. Qi-Jun Liu et al. have explained the origin of the spectral peaks on the basis of the crystal-field and molecular-orbital bonding theory [8].

The behaviors of bulk SnO_2 , such as phase transition, electronic properties, lattice dynamics, and optical properties have attracted sustained investigations both in experiments and theories. However, thermodynamic properties of Tin oxide have been scarce from what we have read in the literature. Thermal properties of solid are closely correlated with various fundamental physical properties, such as specific heat, melting point, inter-atomic bonding, equation of states, Debye temperature, thermal expansion coefficient. For these reasons, in the present work, *ab initio* calculations, using the full potential linearized augmented plane wave method with the generalized gradient approximation (GGA) and GGA plus modified Becke and Johnson (GGA + TB-mBJ) as exchange correlation potential and quasi-harmonic Debye model, were used to investigate the structural, electronic and thermodynamic properties of Tin oxide.

2. Computational details

The first principles calculations were performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in Wien2k code [9]. The exchange and correlation effects were treated within the generalized gradient approximation (GGA) framework [10] and generalized gradient approximation plus trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) [11]. The mBJ approximation can find the band gap in better agreement with the experimental band gap. The size of basis sets was controlled by the parameter $R_{MT} \cdot K_{max}$, where R_{MT} is the smallest muffin tin radius in the unit cell and K_{max} is the magnitude of the largest K vector in reciprocal space. In our calculations we have expanded the basis function up to $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$. The maximum value for partial waves inside atomic spheres is $l_{max} = 10$. The core energy cutoff is taken as -6.0 Ryd. The self-consistent calculations were considered to converge when the total energy difference between successive iterations is less than 10^{-5} Ry per formula unit.

The quasi-harmonic Debye model [12,13] has been applied to calculate the SnO_2 thermodynamic properties. The non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ can be written as [14]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (1)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell of SnO_2 . PV is the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ the Debye temperature and A_{vib} the vibrational Helmholtz free energy, which can be written as [15,16]:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (2)$$

where n is the number of atoms per formula unit, and $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ represents the Debye integral. The Debye temperature θ_D is expressed as [16]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (3)$$

where M is the molecular mass per unit cell and B_S is the adiabatic bulk modulus, which is approximately given by the static compressibility [13]:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (4)$$

$f(\sigma)$ is given by [17,18]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (5)$$

where σ is Poisson ratio. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ can be minimized with respect to the volume V as:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (6)$$

By solving Eq. (6), we get the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$.

Thermodynamic quantities such as the heat capacities C_V (at constant volume), C_P (at constant pressure), and the entropy S , have been calculated by using the following relations [14]:

$$C_V = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (7)$$

$$C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T) \quad (8)$$

$$S = nk [4D(\theta/T) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T})] \quad (9)$$

where α and γ are respectively the thermal expansion coefficient and the Grüneisen parameter, given by [14]

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (10)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln(V)} \quad (11)$$

The isothermal bulk modulus B_T is given by [14]

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V} \right)_{P, T} \quad (12)$$

SnO_2 with tetragonal rutile structure belong to the $P4_2/mnm$ space group. Experimental lattice parameters are $a_o = b = 4.737 \text{ \AA}$ and $c = 3.186 \text{ \AA}$. The unit cell contains six atoms: two tin (Sn) atoms occupying the 2a Wyckoff positions, (0,0,0) and (0.5,0.5,0.5), and four oxygen (O) atoms occupying the 4f positions, ($u, u, 0$), ($-u, -u, 0$), ($0.5 + u, 0.5 - u, 0.5$), and ($0.5 - u, 0.5 + u, 0.5$), where $u = 0.307$ [18,19]. The electronic valence configurations for Sn and O are respectively $5s^2 5p^2$ and $2s^2 2p^4$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

SnO_2 is characterized by the two lattice parameters a and c and the internal parameter u . its unit cell contains two tin atoms are set at (000; 1/2 1/2 1/2) and four oxygen atoms in the following

positions $\pm (u u 0; u + 1/2 \ 1/2 - u \ 1/2)$. It is clearly seen that the oxygen atomic positions depend on the internal parameter u . The total energy is then calculated as a function of volume and the obtained data fitted to the Murnaghan equation of state [20]:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (13)$$

where

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (14)$$

We have fitted the calculated E - V points to the Birch–Murnaghan equation of state (EOS) to obtain the equilibrium lattice constant a_0 , bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' [20]. The total energy as a function of volume per formula unit for SnO_2 is shown in Fig. 1. These values are listed in Table 1, together with other theoretical and experimental results. The calculated results are in good agreements with theoretical results [21–24] and experimental data [25–27]. The optimized lattice parameters a_0 and c are within 0.34%, 0.35% and 0.33% from the experimental data [24–26]. The calculated bulk modulus $B_0 = 219.348$ GPa is less than $B_0 = 244.7$ GPa found by Bo Zhu et al. [23] and higher than $B_0 = 181$ GPa found by Peltzer y Blancá et al. [24]. However, the calculated B_0 is in good agreement when compared with experimental B_0 found by Chang et al. [27]. Finally our results show that the most stable structure of the rutile-type SnO_2 occurs when $a_0 = 4.80$ Å, $c = 3.217$ Å, $c/a = 0.670$ and $u = 0.306$. These values agree well with available experimental and other calculation values, indicating that the methods used in our calculations are reliable and reasonable.

3.2. Electronic properties

SnO_2 is of great interest and has found broad range of scientific and engineering applications. It has necessitated precise knowledge of the fundamental energy gap as well as the alignment of the main conduction-band valleys. The self consistent scalar relativistic band structures of SnO_2 were obtained at equilibrium volume as well as at high pressure within the GGA, and TB-mBJ schemes [11]. The band structures of SnO_2 are shown in Fig. 2. Note that the GGA method is inadequate to describe correctly the electronic properties of such materials; usually it strongly underestimates the value of the band gap energy [28,29]. The usual problem of the DFT gap underestimation encourages the researcher to find a suitable solution; TB-mBJ is a modified version of the exchange potential proposed by Becke and Johnson. This semi local exchange potential mimics very well the behavior of

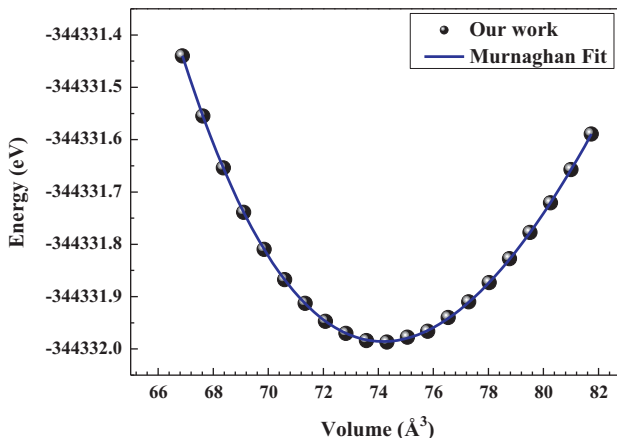


Fig. 1. Energy as a function of volume per formula unit for SnO_2 .

Table 1

Our calculated (bold values), lattice parameters a_o and c , bulk modulus B_o and its pressure derivative B' of rutile-type SnO_2 at $P = 0$ GPa and $T = 0$ K, in comparison with the experimental and other theoretical data.

	a_o (Å)	c (Å)	u	B_o (GPa)	B'
Present work (GGA)	4.80	3.217	0.3060	219.348	4.935
GGA	4.928 ^a	3.288 ^a	–	204.5 ^a	4.14 ^a
	4.749 ^b	3.142 ^b	0.307 ^b	–	–
Other	4.699 ^c	3.165 ^c	0.306 ^c	244.7 ^c	4.44 ^c
	4.761 ^d	3.184 ^d	0.3061 ^d	181 ^d	–
Exp	4.738 ^e	3.1865 ^e	–	270 ^e	–
	4.737 ^f	3.186 ^f	0.307 ^f	–	–
	4.738 ^g	3.186 ^g	–	212 ^g	5.13 ^g

^a Ref. [21].

^b Ref. [22].

^c Ref. [23].

^d Ref. [24].

^e Ref. [25].

^f Ref. [26].

^g Ref. [27].

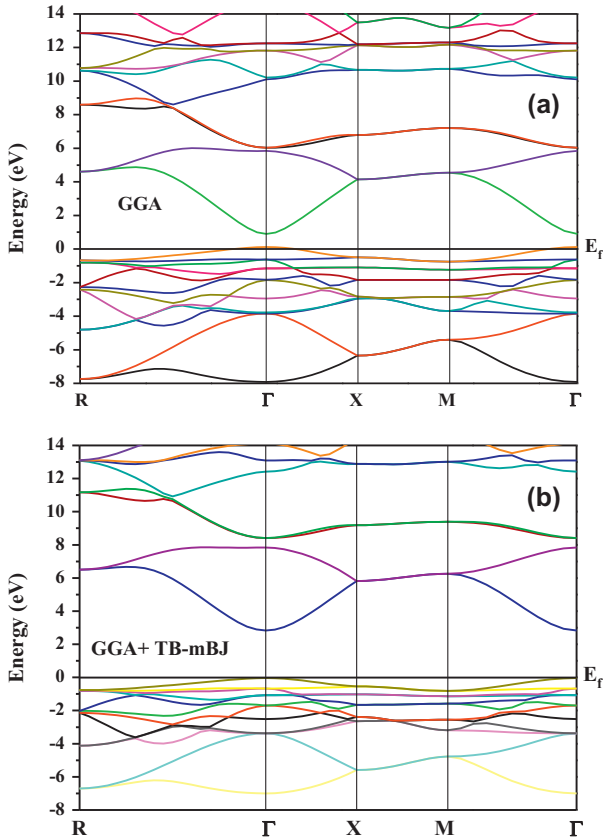


Fig. 2. Band structure of SnO_2 within GGA (a), and GGA + TB-mBJ (b).

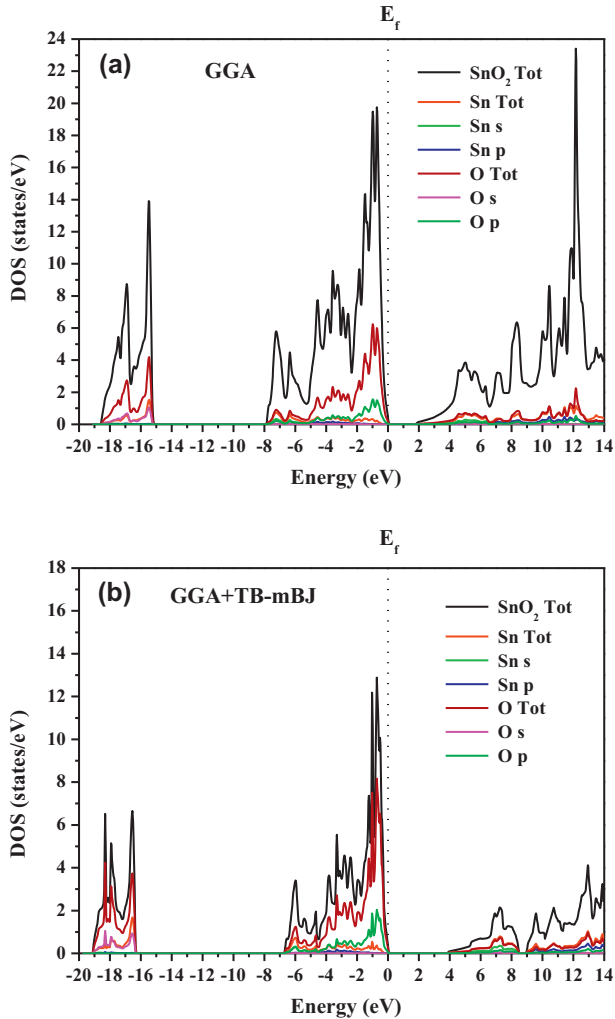


Fig. 3. Total and partial density of states of SnO₂ within GGA (a), and GGA + TB-mBJ (b).

orbital-dependent potentials and leads to calculations which are barely more expensive than GGA calculations. Therefore, it can be applied to very large systems in an efficient way.

The GGA + TB-mBJ gives a larger value of band gap than that of GGA [30]. The occupied states below the Fermi energy correspond to the valence band, whereas the unoccupied states lying above the Fermi energy correspond to the conduction band. It can be seen clearly that both conduction and valence band are located at Γ point, which means that SnO₂ has a direct band gap in Γ - Γ direction. In the direct band structure of SnO₂, the top of the valence band mostly consists of O(p) states, while the bottom of the conduction band has an anti-bonding character arising from the Sn(4s) and O(p) states. The calculate band gap by GGA is 0.77 eV, which is much smaller than the experimental 3.6 eV value [31]. In the other hand; the band gap obtained by GGA + TB-mBJ approximation is 2.86 eV, which is close to the experimental value and better than other theoretical values found in the literature: 1.38 eV by Li et al. [32], 1.08 eV by Peltzer y Blancá et al. [33], and 0.832 eV (GGA) and 2.76 eV (mBJ) by El Haj Hassan et al. [34]. The discrepancy between theoretical and experimental

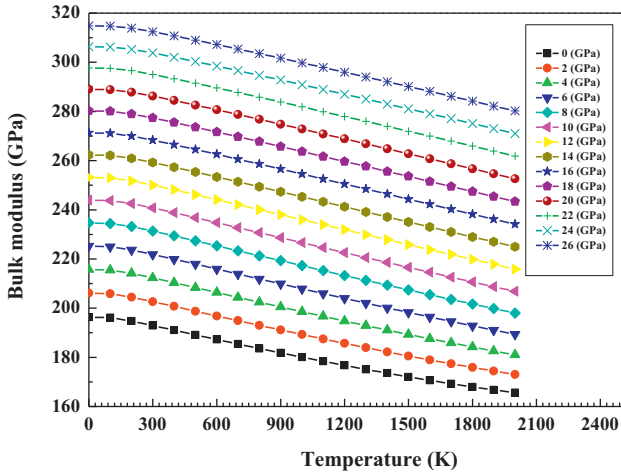


Fig. 4. Variation of the bulk modulus versus temperature at various pressures.

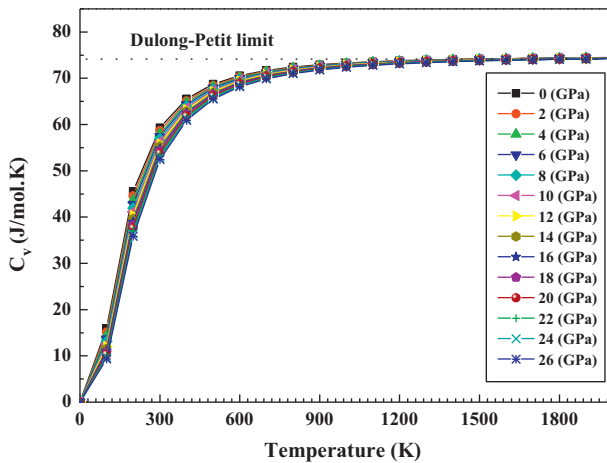


Fig. 5. Variation of the heat capacities C_v versus temperature at different pressures.

values are attributed to the fact that *ab initio* calculations performed using DFT usually underestimate the band gap [8]. Unfortunately, theoretical predictions of the band gap failed to explain the experimentally obtained band gaps.

The total and partial densities of states of SnO_2 calculated within both GGA and GGA + TB-mBJ are also shown in Fig. 3. The O-2p states are mainly predominant in the upper parts of the band structure. It is clearly seen that there is hybridization between O-2p states and Sn-5s and 5p states. We can see that the bandwidth in the lower part of the valence band is 3.62 eV and 2.95 eV and in the upper part is 8.13 eV and 6.90 eV (Respectively within GGA and GGA + TB-mBJ). Above the Fermi level, the conduction band is predominantly composed of Sn-5p and 5s states that are hybridized with O-2p. The intense peak in the conduction region take place at 12.15 eV with GGA and the most intense peak values with GGA + TB-mBJ at: (7.23, 9.58, 10.73, 12.93 eV). Our results are in good agreement with those obtained by pseudopotential GGA and FP-LAPW calculations [8,35].

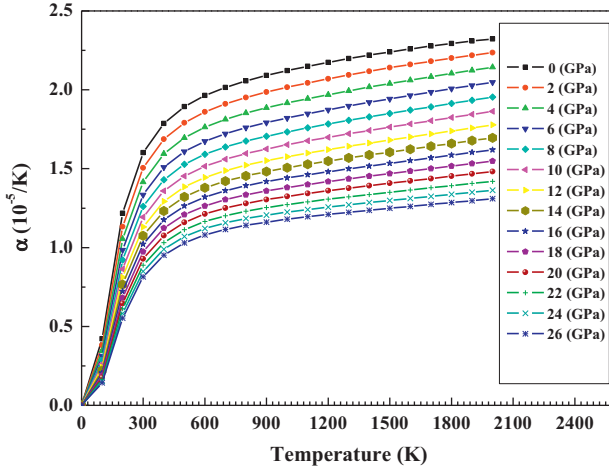


Fig. 6. Variation of the expansion coefficient versus temperature at various pressures.

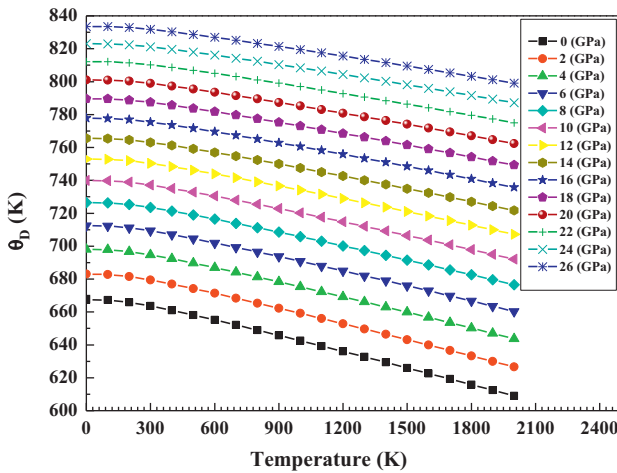


Fig. 7. Variation of Debye temperature versus temperature at various pressures.

3.3. Thermodynamic properties

Now let us discuss about the thermodynamic properties of SnO₂. These properties were determined from the calculated E_V data in the temperature range from 0 to 2000 K for SnO₂. This high temperature is far from the melting point. As a result the quasi-harmonic Debye model remains fully valid. The effect of pressure was studied in the range of 0–26 GPa.

First, we have studied the variation of SnO₂ bulk modulus (B_0) as a function of temperature for different values of pressure. The results are represented in Fig. 4. From this figure, we see that the bulk modulus decreases with increasing temperature at a given pressure and increases with pressure at a given temperature. The bulk modulus nearly remains constant when $T < 100$ K. Above this temperature, a linear dependence is clearly observed.

The investigation on the heat capacity of crystals is an old topic of condensed matter physics [36,37]. Two well-known limiting cases are correctly predicted by the standard elastic continuum

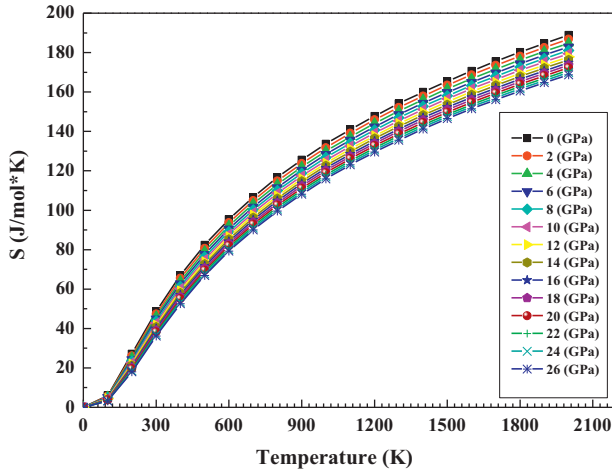


Fig. 8. Variation of the entropy versus temperature at various pressures.

Table 2

Heat capacity C_V , coefficient of thermal expansion α , debye temperature θ_D and entropy S of SnO_2 at $P = 0$ GPa and $T = 300$ K in comparison with the experimental and other theoretical data.

	C_V ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	α (10^{-5}K^{-1})	θ_D ($^\circ\text{K}$)	S ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Present work	59.3	1.60	663.64	48.78
Other	60 ^a	3.80 ^a	662 ^a	52.34 ^d
	74.80 ^e	–	–	49.01 ^f
Exp	55.84 ^b	1.17 ^c	–	–
	55.28 ^g	–	–	51.82 ^g
	53.22 ^h	–	–	–

^a Ref. [34].

^b Ref. [39].

^c Ref. [40].

^d Ref. [41].

^e Ref. [42].

^f Ref. [43].

^g Ref. [44].

^h Ref. [45].

theory [37]. At high temperatures, the constant volume heat capacity (C_V) tends to the Petit and Dulong limit [38]. At sufficiently low temperatures, C_V is proportional to T^3 [38]. We present in Fig. 5. the temperature dependence of the isochoric (C_V) heat capacity for SnO_2 . $C_V(T)$ indicates a sharp increase up to ~ 800 K, which is attributed to the anharmonic approximation of the Debye model used here. However, at high temperature, the constant volume heat capacity C_V tends to the Dulong-Petit limit, which is common for all solids. At room temperature we find that C_V is about $59.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ which is in good agreement with the experimental value of C_p in the rutile-type ($55.84 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [34]). Our result is closer to the experimental values than the value of $74.80 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ reported by Müller et al. [42].

The fractional increase in length per unit rise in temperature is called the material's coefficient of thermal expansion. This is an important physical property of the materials. The calculated thermal expansion coefficient of SnO_2 as a function of temperature and pressure is shown in Fig. 6. Our calculated value of $1.60 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ is in a better concordance with the experimental value of $1.17 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ reported by P.S. Peercy and Morosin [43] than the theoretical value of $3.80 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ found in Ref. [34]. It is shown that the thermal expansion coefficient α also rapidly

increases with T up to 500 K and then linearly increases for higher temperatures. The increase of α with T becomes smaller as pressure increases. The thermal expansion coefficient α gets very small for higher temperatures and higher pressures.

The Debye temperature θ_D is a very important parameter, which is related to many physical properties of solids, such as specific heat and melting temperature. Fig. 7. displaying the variation of the Debye temperature θ_D with respect to the temperature clearly shows that θ_D is nearly constant from 0 to 120 K and decreases linearly with increasing temperature from $T > 120$ K. At zero pressure and 300 K, the obtained Debye temperature values for SnO₂ is about 663.64 K, which is in good agreement with the nearly 662 K value computed by El Haj Hassan et al. [34].

Finally, we finish our work with the calculation of entropy (S), which is related to the notions of order and disorder. It also gives useful information that is required to specify the exact physical state of a system, given its thermodynamic specification. Our calculated value of 48.78 J/mol K, which concurs with the experimental value of 51.82 J/mol K given by Gurevich et al. [40] and theoretical value of 52.34 J/mol K given by Ref. [44] and 49.01 J/mol K given by Ref. [45]. The calculated entropy for SnO₂ under various pressures as a function of temperature is presented in Fig. 8. It is confirmed that the entropy increases exponentially with the rising of temperature. At the same time it decreases with increasing pressure.

Heat capacity C_V , coefficient of thermal expansion α , Debye temperature θ_D and entropy S of SnO₂ have been calculated for $P = 0$ GPa and $T = 300$ K. Results are gathered in Table 2, where experimental values and other theoretical results are recalled for sake of comparison.

4. Conclusion

In summary, we have performed detailed *ab initio* calculations within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA plus modified Becke and Johnson (TB-mBJ) as exchange correlation potential, to study the structural, electronic and thermodynamic properties of SnO₂. The structural results such as the lattice parameters and bulk modulus are in good agreement with the previous theoretical and experimental data. Our calculated electronic properties show that SnO₂ has direct band gap with a value of 2.86 eV, which is found closer to the experimental value and to be in very good agreement with theoretical data available. Thermodynamic quantities such as the heat capacity, the thermal expansion coefficient, the Debye temperature and the entropy, have been calculated using the quasi-harmonic Debye model for various values of temperature and pressure. Hence, this study can light the way for more investigation of this popular oxide material for various chemical and physical applications.

Acknowledgements

Authors would like to thank Dr. Lisa Michez from the CINaM, UPR3118 CNRS, Campus de Luminy case 913, 13288 Marseille cedex 9, France; for many helpful discussions.

References

- [1] PCPDFWIN, JCPDS 88–0287, International Center for Diffraction Data, 2002.
- [2] T. Suzuki, T. Yanazaki, H. Yoshioka, M. Hikichi, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 1106–1111.
- [3] S.R. Wang, Y.Q. Zhao, J. Huang, Y. Wang, H.X. Ren, S.H. Wu, S.M. Zhao, W.P. Huan, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3057–3061.
- [4] Ph. Barbarat, S.F. Matar, *Comput. Mater. Sci.* 10 (1998) 368.
- [5] Y.W. Li, Y. Li, T. Cui, L.J. Zhang, Y.M. Ma, G.T. Zou, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 425230.
- [6] S.F. Matar, D. Jung, M.A. Subramanian, *Solid State Commun.* 152 (2012) 349–353.
- [7] Donglin Guo, Hu Chenguo, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6987–6992.
- [8] Qi-Jun Liu, Zheng-Tang Liu, Li-Ping Feng, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 1016–1022.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Liutz, in: K. Schwarz (Ed.), *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. University, Wien, Austria, 2001.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [11] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [13] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* 403 (2008) 2851–2855.
- [14] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.

- [15] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245–255.
- [16] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [17] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595–1601.
- [18] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [19] K. Ellmer, J. Phys. D 34 (2001) 3097–3108.
- [20] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244–247.
- [21] Chun-Mei. Liu, Xiang-Rong. Chen, Guang-Fu. Ji, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1571–1577.
- [22] Z. Zhu, R.C. Deka, A. Chutia, R. Sahnoun, H. Tsuboi, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C.A. Del Caprio, M. Kubo, A. Miyamoto, Phys. Chem. Solids 70 (2009) 1248–1255.
- [23] Bo Zhu, Chun-Mei Liu, Ming-Bang Lv, Xiang-Rong Chen, Jun Zhu, Guang-Fu Ji, Phys. B 406 (2011) 3508–3513.
- [24] E.L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N.E. Christensen, Phys. Rev. B 48 (1993) 15712–15718.
- [25] J.Z. Jiang, L. Gerward, J.S. Olsen, Scripta Mater. 44 (2001) 1983–1986.
- [26] R. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1964.
- [27] E. Chang, E.K. Graham, J. Geophys. Res. 80 (1975) 2595–2599.
- [28] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994). 7279–7238.
- [29] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 35 (1989) 7840–7847.
- [30] B. Ealet, M.H. Elyakhloufi, E. Gillet, M. Ricci, Thin Solid Films 250 (1994) 92–100.
- [31] V.T. Agekyan, Phys. Status Solidi A 43 (1977) 11–42.
- [32] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li, X. Zhao, J. Hao, M. Jiang, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 1052.
- [33] E.L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodríguez, O.M. Cappannini, M.S. Moreno, Phys. Rev. B 48 (1993) 15712–15718.
- [34] F. El Haj Hassan, S. Moussawi, W. Noun, C. Salameh, A.V. Postnikov, Comput. Mater. Sci 72 (2013) 86–92.
- [35] Leonardo.A. Errico, Physica B 389 (2007) 140–144.
- [36] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 180–190.
- [37] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789–839.
- [38] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395–413.
- [39] V.B. Polyakov, S.D. Mineev, R.N. Clayton, G. Hu, V.M. Gurevich, D.A. Khramov, K.S. Gavrichev, V.E. Gorbunov, L.N. Golushina, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 1287–1300.
- [40] V.M. Gurevich, K.S. Gavrich, V.E. Gorbunov, B.B. Polyakov, S.D. Mineev, L.N. Golushina, Geohimiä 10 (2004) 1096–1105.
- [41] D.Y. Zhogin, E.A. Kosarukina, V.P. Kolesov, Zh. Fiz. Khim. 54 (1980) 916–920.
- [42] Wojciech Miiller, Gordon J. Kearley, Chris D. Ling, Theor. Chem. Acc. 131 (2012) 1216–1223.
- [43] P.S. Peercy, B. Morosin, Phys. Rev. B 7 (1973) 2779–2786.
- [44] D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, vol. 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- [45] R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand, L. Brewer, J. Phys. Chem. 16 (1987) 419–443.