

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques, de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin
d'étude Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

CHAOUI Khawla

Intitulé

**Propriétés structurales, électroniques et optiques
de l'oxyde d'étain alpha (α -SnO)**

Sous la Direction de : Dr. BAKHTATOU Ali

Juillet 2021

*Aux meilleurs parents du monde qui m'encouragent toujours
d'aller loin, grâce à vous que je suis là, et grâce à vous que je
serai loin, que dieu me les garde pour toujours.*

A mes adorables sœurs : Safwa & Marwa.

A mon cher frère : Abdeldjalil.

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux
L2PM de l'Université 8 MAI 1945 de Guelma.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur
« **Dr. BAKHTATOU Ali** », qui a supervisé ce travail. Je le remercie pour
son savoir, ses conseils, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa
disponibilité totale durant toute la période de ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres du jury qui me font le
grand honneur d'évaluer mon travail.*

*Mes remerciements vont également à tous mes professeurs du département
de la science de la matière et spécialement « **Pr. ZANAT Kamel** » pour ses
aides techniques, sa gentillesse et sa disponibilité.*

Merci à tous...

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire de master, on s'est intéressé à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha (α -SnO). Les calculs ont été effectués, par simulation, en utilisant le code de calcul VASP qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On a traité le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation de la densité locale (LDA), dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et dans l'approximation du gradient généralisé plus l'interaction de van der Waals (GGA+vdW). On a calculé les paramètres cristallins de la structure tétragonale du α -SnO et démontré que les résultats de la (GGA+vdW) sont les plus concordants avec les paramètres expérimentaux. Comparée à l'expérience, on a montré que la GGA est la plus concordante dans le calcul des propriétés électroniques, dans la nature de notre matériau (semi-conducteur), dans le calcul du type indirect du notre gap et de sa valeur. Nous avons enfin étudié l'interaction de notre matériau avec un rayonnement électromagnétique dont l'énergie varie de 0 eV jusqu'à 20 eV en calculant son absorbance, sa réflectance et sa transmittance et démontrer qu'il possède une absorbance et une réflectance pouvant aller jusqu'à 50% dans les différents spectres électromagnétiques (visible, ultra-violet UV et ultra-violet extrême EUV).

Nous espérons que nos calculs des différentes propriétés de notre matériau offriront une base théorique pour l'expérimentation et l'application du α -SnO dans des dispositifs électroniques ou optiques.

Mots clés : α -SnO, DFT, LDA, GGA, vdW , VASP , Semi-conducteur, Absorbance, Réflectance, Transmittance.

ABSTRACT

In this master's thesis, we focused on the theoretical study of the structural, electronic and optical properties of alpha tin oxide (α -SnO). The calculations were performed, by simulation, using the VASP calculation code which is based on density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential were treated in the local density approximation (LDA), within the generalized gradient approximation (GGA) and in the generalized gradient approximation plus the van der Waals interaction (GGA + vdW). The crystal parameters of the tetragonal structure of α -SnO were calculated and the results of (GGA + vdW) were shown to be the most consistent with the experimental parameters. Compared to the experience, the research has shown that the GGA is the most consistent in the calculation of electronic properties, in the nature of our material (semiconductor), in the computation of the indirect type of our gap as well as its value. We have finally studied the interaction of our material with electromagnetic radiation whose energy varies from 0 eV up to 20 eV by calculating its absorbance, its reflectance and its transmittance and demonstrate that it has an absorbance and a reflectance which can range from up to 50% in the different electromagnetic spectra (visible, ultra-violet UV and extreme ultra-violet EUV).

We hope that our calculations of different properties of our material will provide a theoretical basis for the experimentation and application of α -SnO in electronic or optical devices.

Keywords: α -SnO, DFT, LDA, GGA, vdW, VASP, Semiconductor, Absorbance, Reflectance, Transmittance.

ملخص

في أطروحة الماجستير هذه، ركزنا على الدراسة النظرية للخصائص البنيوية و الإلكترونية و البصرية لأوكسيد القصدير ألفا (α -SnO). تم إجراء الحسابات ، عن طريق المحاكاة ، باستخدام كود الحساب VASP الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت معالجة إمكانات التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، في تقريب التدرج المعمم (GGA) وفي تقريب التدرج المعمم بالإضافة إلى تفاعل فان دير فال (GGA + vdW). تم حساب المعلمات البلورية لبنية رباعي الأضلاع ل- α -SnO و أظهرت نتائج (GGA + vdW) أنها الأكثر تناسقا مع المعلمات التجريبية. مقارنة بالتجربة، أظهرنا أن GGA هو الأكثر اتساقًا في حساب الخصائص الإلكترونية، في طبيعة مادتنا (أشباه الموصلات)، و في حساب النوع غير المباشر للفجوة وقيمتها. في الأخير قمنا بدراسة تفاعل مادتنا مع الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي تتراوح طاقته من 0 إلى 20 إلكترون فولت عن طريق حساب امتصاصه وانعكاسه ونفاذيته وإثبات أنه يمتلك إمكانية امتصاص وانعكاس يمكن أن تصل إلى 50٪ في الأطياف الكهرومغناطيسية المختلفة (الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية والأشعة فوق البنفسجية الشديدة). نأمل أن توفر حساباتنا للخصائص المختلفة للمادة المدروسة أساسًا نظريًا لتجريب وتطبيق α -SnO في الأجهزة الإلكترونية أو البصرية.

الكلمات المفتاحية: α -SnO, DFT, LDA, GGA, vdW, VASP, أشباه الموصلات, الامتصاص, الانعكاس, النفاذية.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
ABSTRACT	II
ملخص	III
TABLE DE MATIÈRES	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Liste des abréviations	IX
Introduction générale	01
Chapitre I: L'oxyde d'étain alpha.	
1.1 Introduction	03
1.2 Les éléments composant le matériau α -SnO	03
1.2.1 L'étain	03
1.2.2 L'oxygène	05
1.3 Les oxydes d'étain	05
1.4 L'application du monoxyde d'étain	06
Références du chapitre I	08
Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité.	
2.1 Introduction	09
2.2 Équation de Schrödinger	09
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	10
2.4 Approximation de Hartree (approximation orbitale)	11
2.5 Approximation de Hartree-Fock	12
2.6 Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
2.6.1 Introduction	12
2.6.2 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
2.6.3 Equations de Kohn-Sham	13

2.6.4 Principe du cycle auto-cohérent	15
2.7 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)	17
2.7.1 Approximation de la densité locale LDA	17
2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA	18
2.8 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	18
2.9 Intégration dans la première zone de Brillouin (ZB)	19
2.10 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)	19
2.10.1 Pseudo-Potentiel	19
2.10.2 Le formalisme PAW	20
2.11 Code VASP	21
2.12 Les fichiers principaux du code VASP	21
Références du chapitre II	23
Chapitre III: Les propriétés structurales.	
3.1 Introduction	24
3.2 Structure cristalline	24
3.3 Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$)	27
3.4 Calcul des paramètres structuraux	29
3.5 Calcul de l'énergie de cohésion	34
Références du chapitre III	35
Chapitre IV: Les propriétés électroniques.	
4.1 Introduction	36
4.2 Bandes d'énergie	37
4.3 Densité d'état totale	41
4.4 Densités d'état partielles	44
Références du chapitre IV	47
Chapitre VI: Les propriétés optiques.	
5.1 Introduction	48
5.2 Principales grandeurs optiques	48
5.3 Calcul de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$	50
5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$	53
Références du chapitre VI	56
Conclusion générale	57

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: L'étain.

Figure 1.2 : Poudre de SnO₂.

Figure 1.3 : Cassitérite de SnO₂.

Figure 1.4 : Poudre de SnO.

Figure 3.1: Structure cristalline de l'oxyde d'étain.

Figure 3.2 : Interaction de van der Waals.

Figure 3.3 : Energie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

Figure 3.4 : Energie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).

Figure 3.5 : Courbe de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation LDA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

Figure 3.6 : Courbe de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

Figure 3.7 : Variation de l'énergie E en fonction du volume V dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van-der Waals (GGA + vdW).

Figure 4.1 : Première zone de Brillouin de la maille tétragonale primitive.

Figure 4.2 : Structure de bandes d'énergie de SnO calculée par la GGA.

Figure 4.3 : Structure de bandes d'énergie du SnO calculées par la GGA+vdW.

Figure 4.4 : Structure de bandes d'énergie du SnO calculée par la LDA.

Figure 4.5 : Densité d'état totale calculée par la GGA.

Figure 4.6 : Densité d'état totale calculée par la GGA+vdW.

Figure 4.7 : Densité d'état totale calculée par la LDA.

Figure 4.8 : Densités partielles calculées par la GGA.

Figure 4.9 : Densités partielles calculées par la GGA+vdW.

Figure 4.10 : Densités partielles calculées par la LDA.

Figure 5.1 : Transmission, réflexion et absorption d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur d .

Figure 5.2 : Les courbes de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations GGA et GGA+vdW.

Figure 5.3 : Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la réflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde d'étain alpha, calculées par la GGA et la GGA+vdW.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Quelques propriétés de l'étain.

Tableau 3.1 : Volume V_0 de l'état fondamental, module de compression B_0 et sa dérivée B' .

Tableau 3.2: Paramètres de maille a et c , paramètre interne u , distance $d_{(sn-o)}$ de la liaison Sn-O.

Tableau 3.3 : Énergie de cohésion du α -SnO calculée par la LDA, la GGA et GGA+vdW comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau 4.1 : Les paramètres de maille a , c/a et u du α -SnO utilisés dans les calculs.

Tableau 4.2 : Les coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Tableau 4.3 : Différence d'énergie ($CBM - VBM$) du α -SnO. Le signe (+) indique un gap indirect, le signe (-) indique un caractère métallique.

Tableau 4.4 : Énergies de transition directe calculées aux points de haute symétrie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction en chaque point.

Tableau 4.5: Largeurs de la bande de valence BV , des sous bandes de valence BV_1 et BV_2 calculées par la GGA et la GGA+vdW.

Tableau 4.6: Positions énergétiques des principaux pics présents dans les sous-bandes BV_1 et BV_2 .

Tableau 5.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LIB: Lithium-ion battery.

DFT: Density Functional Theory.

SCF: Self-Consistent Field.

XC: the exchange-correlation.

LDA: Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

GGA+vdW: Generalized Gradient Approximation with van der Waals corrections.

BZ: Brillouin-zone.

E_{cut} : The cut-off Energy.

CPU: Central Processing Unit.

RAM: Random Access Memory.

VASP: Vienna Ab-initio Simulation Package.

PAW: Projected Augmented Waves.

BND: Band structure.

TDOS: Total Density Of States.

PDOS: Projected Density Of States.

VBM: Valence Band Maximum.

CBM : Conduction Band Minimum.

BV: Valence Band.

Introduction générale

Introduction générale

La physique de la matière condensée est l'une des clefs du développement des sciences des matériaux qui a permis entre autres de faire des avancées spectaculaires dans le monde de l'industrie et de la technologie. Elle se focalise sur l'étude théorique et expérimentale de différentes propriétés des matériaux. En physique de la matière condensée, l'une des méthodes théoriques la plus largement utilisée dans les calculs de ces propriétés est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en raison de son application possible à des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes. La puissance informatique ainsi que le développement d'algorithmes ont contribué à l'évolution des techniques de simulation des matériaux à l'échelle atomique. Ce qui a permis de caractériser les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés.

Dans ce mémoire, on a aussi utilisé la DFT pour étudier les propriétés structurales, électronique et optiques de l'oxyde d'étain alpha (α -SnO). Nos calculs ont été faits par simulation à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) dans le laboratoire de physique des matériaux L2PM à l'université 8 MAI 1945 de Guelma.

Ce mémoire est composé d'une introduction générale, de cinq chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est intitulé " L'oxyde d'étain alpha " où on a présenté brièvement les deux éléments chimiques (l'étain Sn et l'oxygène O) composant notre

oxyde ainsi que les deux phases de celui-ci. On a présenté aussi les différentes applications de α -SnO.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans notre calcul théorique ainsi que quelques généralités sur le code de calcul VASP.

Dans le troisième chapitre, on a présenté nos résultats de calcul des propriétés structurales de l'oxyde d'étain α -SnO calculées dans l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la GGA plus l'interaction de van der Waals (GGA+vdW). Les résultats relatifs aux paramètres de maille, au module de compression et sa dérivée sont présentés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. On a aussi calculé l'énergie de cohésion de notre matériau pour l'étude de sa stabilité.

Dans le quatrième chapitre, on a reporté nos résultats de calculs des propriétés électroniques de l'oxyde d'étain α -SnO. Les résultats concernent les structures de bandes d'énergie (BND), les gaps indirects et directs, les courbes des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielle (PDOS). Ces résultats sont présentés et commentés.

Le dernier chapitre est consacré au calcul des propriétés optiques de l'oxyde d'étain alpha. Les résultats incluront la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'absorbance, la réflectance et la transmittance. Les résultats seront présentés et commentés.

Ce mémoire est finalisé par une conclusion générale résumant les principaux résultats de notre recherche théorique.

L'oxyde d'étain alpha

CHAPITRE I

L'oxyde d'étain alpha

1.1 Introduction

La physique des matériaux est un domaine de recherche qui a été, et l'est encore, la clé de l'essor des avancées scientifiques et des innovations technologiques. La recherche théorique ou expérimentale sur les matériaux se porte sur leurs propriétés thermodynamiques, structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques, optiques, et autres. Elle s'étend de leurs études de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, de leurs formes volume à leur forme nanométrique (monocouche et multicouche). Le but est de déterminer, par les résultats obtenus, une possible application de ces matériaux dans les domaines électronique, optique ou autres.

On s'intéresse, dans ce mémoire de master, à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha α -SnO (ou encore la notation SnO II) dans sa forme volume. Nous donnerons dans ce chapitre, une brève présentation de l'étain Sn et de son oxyde SnO.

1.2 Les éléments composant le matériau α -SnO

1.2.1 L'étain

L'étain (Figure 1.1) de symbole **Sn** est un métal qui appartient à la colonne 14 du tableau de Mendeleïev ou encore la colonne IV_B. Comme l'aluminium, le bismuth et le gallium, c'est un métal pauvre. Il est blanc et brillant, très résistant à la corrosion, malléable, flexible, peu ductile et fragile lorsqu'il est soumis à de hautes températures. Il a une densité de 7.3 g.cm^{-3} , sa température de fusion est de 232°C [1]. Dans le tableau 1.1, on a présenté quelques caractéristiques de ce métal.

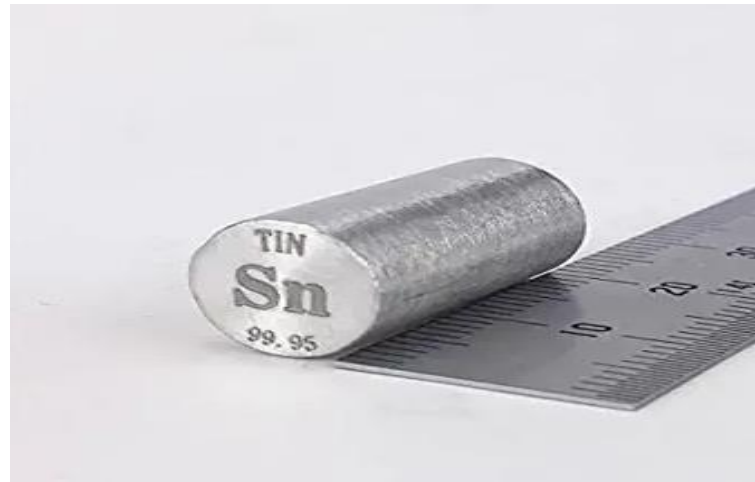


Figure 1.1: L'étain. [2]

L'étain existe sous deux formes allotropiques :

- L'étain gris (appelé alpha α) stable à basse température. Il se cristallise dans le système cubique dont la structure est diamant [3].
- L'étain blanc (appelé bêta β) stable au-dessus de 13,2 °C, Il se cristallise dans le réseau tétragonale centré [3].

Tableau 1.1: Quelques propriétés de l'étain. [1]

Numéro atomique	50
Masse atomique	118,69 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	7,3 g.cm ⁻³ à 20°C (beta) et 5,77g.cm ⁻³ (alpha)
Température de Fusion	232 °C
Température d'ébullition	2270 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,162 nm
Rayon ionique	0,112 nm (+2) ; 0,070 nm (+4)
Isotopes	10
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Energie de première ionisation	708,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1411,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	2942,2 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	3929,3 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,136 V (Sn ²⁺ / Sn)

1.2.2 L'oxygène

L'oxygène est l'élément chimique portant le symbole O et le numéro atomique 8. C'est un membre du groupe chalcogène du tableau périodique. Il est très réactif et un agent oxydant qui forme facilement des oxydes avec la plupart des éléments ainsi qu'avec d'autres composés.

1.3 Les oxydes d'étain

Le système étain-oxygène présente deux phases oxydées importantes, le dioxyde d'étain SnO_2 (IV) et le monoxyde d'étain $\alpha\text{-SnO}$ (ou monoxyde SnO (II)).

➤ Le dioxyde d'étain SnO_2 :

Le dioxyde d'étain est de couleur blanche (Figure 1.2) [4], il est le principal constituant du minerai « la cassitérite » (Figure 1.3) [5]. La structure du dioxyde d'étain est de type rutile de maille tétragonale. Son groupe d'espace est $P4/mmm$. La maille a pour paramètres $a = b = 4.75 \text{ \AA}$ et $c = 3.18 \text{ \AA}$, elle contient six atomes; 2 atomes de Sn et 4 atomes d'O [6].

C'est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite [6], le dioxyde d'étain a une phase unique stable à la pression ambiante [7].



Figure 1.2 : Poudre de SnO_2 .



Figure 1.3 : Cassitérite de SnO_2 .

➤ **Monoxyde d'étain (SnO):**

Il est instable dans l'air, de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts et les alcalis. SnO se décompose sous l'influence de la chaleur. Il est un semi-conducteur de type-p. On a également signalé récemment que le SnO était un matériau bipolaire [8].

Le SnO se présente sous deux formes cristallines, une forme (α) et une forme massicot (β) (Figure 1.4) [9].



Figure 1.4 : Poudre de SnO [9].

- **α -SnO**

L'oxyde d'étain α -SnO appelé "litharge" étant la plus stable à la température ambiante. La structure litharge est tétragonale[8].

- **β -SnO**

L'oxyde d'étain β -SnO appelé "massicot" stable à haute température. Il est métastable à des températures plus basses. Le massicot présente une structure orthorhombique [8].

1.4 L'application de monoxyde d'étain

La recherche sur les oxydes d'étain s'est longtemps concentrée sur le dioxyde d'étain largement utilisé dans des applications telles que les capteurs de gaz, les électrodes transparentes et les cellules solaires. En revanche, il existe moins de rapports

expérimentaux sur le monoxyde d'étain SnO, en raison de sa métastabilité en ce qui concerne sa transformation [10,11].

Ces dernières années, on a démontré que le monoxyde d'étain SnO est un matériau prometteur pour la fabrication de l'anode des batteries lithium-ion (LIB) largement utilisé dans les appareils électroniques (par exemple, les ordinateurs portables) Le choix s'est porté sur le monoxyde d'étain en raison de sa capacité théorique élevée, de son faible coût et de son abondance naturelle [12].

Il y a aussi des applications potentielles du SnO tels les générateurs thermoélectriques et les cellules solaires. La disponibilité des matériaux thermoélectriques à base de chalcogénures, tels que PbX, BiX, SnX et Sb₂X₃ (X = S, Se, Te), est limitée et certains d'entre eux sont toxiques [13]. Pour le SnO, c'est un matériau plus abondant, il est non toxique et respectueux de l'environnement [14].

Des recherches aussi ont été menées et montré la possibilité d'utilisation comme substance de revêtement [15], comme matériau sensible aux gaz [16], comme catalyseur [17].

Bien que le SnO a fait l'objet d'une attention accrue récemment, les propriétés physiques du SnO n'ont pas été étudiées de manière plus détaillée. Nous visons avec notre sujet de mémoire de Master intitulé « propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha » à contribuer à étudier ce matériau plus profondément. Nous espérons aussi que les résultats de calcul obtenus seront d'un apport scientifique pour de futurs applications dans les domaines de l'électronique, de l'optique ou autres.

Références du chapitre I

- [1] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/sn.htm> .
- [2] <https://www.amazon.com/99-95-11grams-10diameterx20mm-length-Element/dp/B06XPFZ28J> .
- [3] G. Chaudron, MONOGRAPHIES SUR LES MÉTAUX DE HAUTE PURETÉ: Volume 3 · | PARIS : Masson | (1977) 618.
- [4] <https://www.indiamart.com/proddetail/tin-dioxide-nanopowder-sno2-nanoparticles-18660118712.html>.
- [5] <https://www.marefa.org/images/1/1e/Cassiterite09.jpg>
- [6] W. Hamd, Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂, Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009)
- [7] S. R. Shief, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 014105.
- [8] J. Allen, D.O. Scanlon, S.C. Parker and G.W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **112**, (2011) 19916.
- [9] <https://www.tradeindia.com/products/tin-monoxide-c3530004.html>
- [10] K. Ihokura and J. Watson, *CRC Press, Boca Raton, FL*, (1994) 5.
- [11] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **64**,(2000) 115.
- [12] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Mackawa, and T. Miyasaka, *Science* **176**, (1997) 1395.
- [13] G. Kirsten, S. Rolando, P. Bart and L. Dirk. *Phys. Rev.* **87**, (2013) 235210.
- [14] S. A. Miller, P. Gorai, U. Aydemir, T.O. Mason, V. Stevanovi, E. S. Toberer and G. J. Snyder , *J. Mater. Chem. C* **5**, (2017)8854.
- [15] A. Odani, A. Nimberger, B. Markovsky, E. Sominski, E. Levi, V. G. Kumar, A. Motiei, A. Gedanken, P. Dan, and D. Aurbach, *J. Power Sources.***517** (2003) 119.
- [16] P. X. Song and D. S. Wen, *J. Phys. Chem. C* **113**, (2009) 13470.
- [17] J. Calderer, P. Molinas, J. Sueiras, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, F. Masana, and A. Rodriguez, *Microelectron. Reliab.***40**, (2000) 807.

***La théorie de la fonctionnelle de
la densité***

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie a permis de résoudre approximativement les équations de la mécanique quantique issues de l'équation de Schrödinger [1]. Dans ce chapitre, on présentera cette théorie considérée dans notre travail pour calculer les différentes propriétés de notre matériau.

2.2 Équation de Schrödinger

En 1926, le physicien autrichien Erwin Schrödinger a proposé une équation qui a formé la base de la mécanique quantique [1], appelée équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette équation permettra de définir l'état exact du système étudié et ainsi pouvoir calculer toutes ses propriétés. L'équation de Schrödinger d'un système composé de plusieurs corps (électrons et noyaux) dépendants du temps est:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps.

$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ est la fonction d'onde de ce système et qui dépend des coordonnées des vecteurs positions \mathbf{r}_i des électrons, des coordonnées des vecteurs positions \mathbf{R}_I des noyaux et du temps t .

Dans le cas stationnaire, c'est-à-dire indépendant du temps, l'équation de Schrödinger se simplifie à:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.2)$$

E représente l'énergie totale du système et $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ la fonction d'onde du système; L'opérateur Hamiltonien se décompose en deux contributions cinétiques et potentielles:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{n,n} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m} : \text{énergie cinétique des } N_e \text{ électrons .} \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} : \text{énergie cinétique des } N_n \text{ noyaux .} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e_e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} : \text{énergie de répulsion électron - électron.} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{n_e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} : \text{énergie d'attraction noyau - électron.} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{n_n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} : \text{énergie de répulsion noyau - noyau.} \quad (2.8)$$

Les indices $\{I; J\}$ et $\{i; j\}$ représentent les noyaux et les électrons respectivement.

M_I et m représentent respectivement la masse du noyau et celle de l'électron.

L'équation de Schrödinger est impossible à résoudre car elle comporte $(3N_n + 3N_e)$ variables. Plusieurs approximations se sont succédé pour trouver une solution approchée à cette équation.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Se basant sur le fait qu'en raison de la masse très élevée des noyaux par rapport à celle des électrons, le mouvement des noyaux est très lent comparée à celui des électrons, les noyaux peuvent alors être considérés comme fixes. Born et Oppenheimer [2] proposa alors de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux, le terme de l'interaction électrique noyau-noyau devient une constante et le terme de l'interaction électron noyau comme une énergie de potentiel d'attraction externe V_{ext} due aux noyaux fixes. Le mouvement des électrons est alors découplé de celui des noyaux, l'opérateur Hamiltonien \hat{H}_{elec} des électrons s'écrit:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e_e} + \hat{V}_{ext} \quad (2.9)$$

\hat{T}_e : énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{e_e} : l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron.

\hat{V}_{ext} : énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux.

La fonction d'onde totale du système $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ devient le produit d'une fonction d'onde $\phi(\{\mathbf{R}_I\})$ décrivant les noyaux et d'une fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$ décrivant les électrons (ne dépendant que de façon paramétrique des positions des noyaux):

$$\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \phi(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger pour ce système électronique s'écrit:

$$\hat{H}_{elec} \psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot} \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.11)$$

E_{tot} est l'énergie totale des électrons.

La résolution de l'équation (2.2) se simplifie alors à un problème à $3N_e$ variables qui décrit le mouvement de N_e électrons en interaction entre eux, se mouvant dans un potentiel externe \hat{V}_{ext} des noyaux. La résolution d'une telle équation reste toujours impossible d'où la nécessité à recourir à d'autres approximations.

2.4 Approximation de Hartree (approximation orbitale)

Cette approximation, introduite par Hartree en 1928 [3], se basa sur le fait de considérer chaque électron comme une particule indépendante se déplaçant dans le champ des autres électrons plus le champ des noyaux. Le problème se simplifie à un système à une particule plongée dans le champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons et en interaction avec le potentiel V_{ext} due aux noyaux fixes. Subséquemment, la fonction d'onde à N électrons (fonction d'onde de Hartree) se ramène à un produit de N fonctions d'ondes mono-électroniques à un seul électron dont l'expression est:

$$\psi_H(r) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2.12)$$

Dans l'approche de Hartree, l'équation de Schrödinger mono-électronique, dans les unités atomiques ($\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), se simplifie à:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} dr' \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.13)$$

$-\frac{\nabla_i^2}{2}$: énergie cinétique d'un électron

$-\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$: énergie potentielle de l'électron dans le champ du potentiel des N_n noyaux.

$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} dr'$: énergie potentielle de l'électron dans le champ de potentiel des autres électrons (énergie de Hartree).

$\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique des $(N - 1)$ électrons.

2.5 Approximation de Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde multiélectronique de Hartree n'a pas pris en compte le principe d'exclusion de Pauli considérant les électrons comme des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque). La fonction d'onde totale doit être aussi antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, ce qui a été négligé par Hartree. Pour prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli et cette antisymétrie, Fock [4, 5] proposa en 1930 une nouvelle classe de fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater:

$$\psi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N)\chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

$\chi_i(\mathbf{x}_i)$: étant la fonction d'onde d'un électron, nommée la spin-orbitale, produit d'une orbitale dépendante des coordonnées spatiales par la fonction qui définit l'état de spin de l'électron.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

2.6 Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

2.6.1 Introduction

En s'inspirant des travaux de Thomas et Fermi [7.8] qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement obtenue en utilisant sa densité électronique, Hohenberg et Kohn [9] ont généralisé leurs travaux, pour tout

système électronique, par deux théorèmes montrant l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permettrait de calculer l'énergie de l'état fondamental de ce système.

2.6.2 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 :

La densité électronique de l'état fondamental détermine (à une constante additive près) le potentiel externe dans l'hamiltonien d'un système. Toutes les observables du système sont donc des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. En particulier, l'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Théorème 2:

Il existe une fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ valide pour tout potentiel externe. Pour un potentiel et un nombre N_e d'électrons, l'énergie E_{min} de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité qui lui est associée correspond à la densité de l'état fondamental ρ_{fond} . Cette fonctionnelle s'exprime par:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{e-n} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle a pour expression:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique. $V[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron.

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ permet alors de calculer la densité électronique, l'énergie totale et les propriétés de l'état fondamental du système. Mais le problème est que $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ n'a pas d'expression analytique qu'il lui est propre. On doit faire appel à d'autres approximations pour trouver une forme approximative de cette fonctionnelle.

2.6.3 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont fait l'approche de remplacer un système à plusieurs électrons en interaction par un système fictif d'électrons sans interaction possédant une même

densité électronique $\rho(r)$ en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [10]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ s'exprime par:

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.18)$$

Avec :

$$V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.19)$$

$V_{ind}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie potentielle de répulsion classique représentant le terme de Hartree.

$T_{ind}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons indépendants.

$E_{XC}[\rho(r)]$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tous les termes énergétiques qui ne figurent pas dans les trois termes de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ cela concerne entre autres les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)]) + (V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)]) \quad (2.20)$$

La recherche de $F_{HK}[\rho(r)]$ se réduit à la recherche de la nouvelle fonctionnelle $E_{XC}[\rho(r)]$ que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

Le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons a alors pour expression :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

$V_{XC}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{XC}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.22)$$

L'équation (2.21) est la première équation de Kohn-Sham.

La seconde équation est la résolution des N_e équations mono-électroniques de Kohn-Sham qui nous permettent de déterminer les N_e états $\phi_i(r)$:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.23)$$

Avec ϵ_i les énergies de Kohn-Sham des états des N_e électrons.

La troisième équation de Kohn-Sham définit la densité électronique $\rho(r)$ du système:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.24)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental sur lesquelles sont basés tous les calculs de type DFT.

2.6.4 Principe du cycle auto-cohérent

- 1- On commence par une densité initiale de départ ρ_0 pour la première itération.
- 2- À partir de ρ_0 , on calcule le potentiel effectif $V_{eff}[\rho(r)]$.
- 3- On résout les équations de Kohn-Sham en déterminant les $\phi_i(r)$ des états occupés.
- 4- On calcule la nouvelle densité $\rho : \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$
- 5- On compare cette densité calculée ρ avec la densité de départ en vérifiant notre critère de convergence. Si elle ne le vérifie pas, on refait une autre itération (retourner à l'étape 1) mais en mixant la densité de sortie ρ avec la densité d'entrée.
- 6- On refait ce cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. On aboutit alors à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés.

Ce cycle auto-cohérent est représenté dans le schéma suivant :

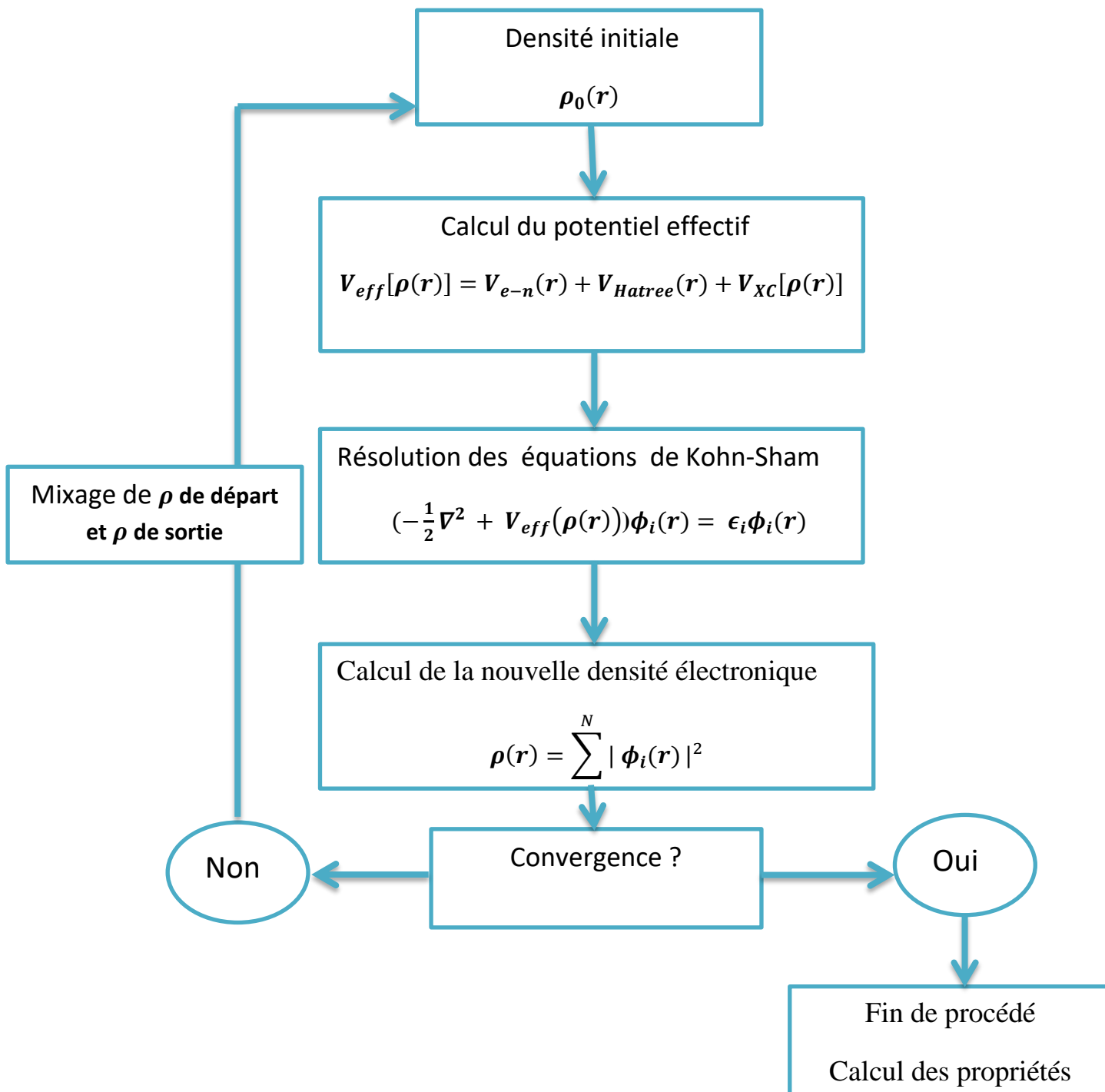


Figure 2.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.

2.7 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)

Dans les équations de Kohn-Sham, la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$. Diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées.

2.7.1 Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA) (local density approximation) consiste à considérer la densité électronique d'un système électronique comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. La densité électronique est supposée localement uniforme et varie lentement en fonction de la position \mathbf{r} . Les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local:

$$V_{XC}[\rho] \approx V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.26)$$

La fonctionnelle d'échange corrélation E_{XC} peut-être approximer sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho] d^3r \quad (2.27)$$

Le terme ϵ_{XC} est fréquemment décomposé en deux contributions:

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (2.28)$$

La partie d'échange ϵ_X représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière, elle a été formulée par Bloch et Dirac à la fin des années 1920 [11]. L'expression analytique de ϵ_X est:

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

Par contre il n'existe pas une expression analytique explicite de ce type connue pour la partie corrélation ϵ_C , mais peut être obtenue avec une grande précision à partir de calculs quantique d'un gaz homogène d'électrons [12, 13]. De ϵ_X et ϵ_C on détermine $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$, $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ et $V_{XC}^{LDA}(\rho(r))$.

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-n}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(\rho(r))\right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.30)$$

La LDA donne des résultats satisfaisants dans de très nombreux cas pour des systèmes dont la densité électronique varie lentement.

Dans le cas où on prend en compte le spin électronique on parle alors de l'approximation de la densité de spin locale LSDA.

L'énergie d'échange et de corrélation ϵ_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (2.31)$$

2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA

Pour des systèmes réels inhomogènes où la densité électronique possède une variation spatiale, l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une méthode qui prend en compte cette variation de la densité en exprimant l'énergie d'échanges et de corrélation en fonction de la densité ρ et du gradient de la densité $\nabla\rho$ (sa dérivée première).

La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit dans sa forme générale [13].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho, \nabla\rho] d^3r \quad (2.32)$$

Pour inclure le spin des électrons, $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ est exprimée par :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) f_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] d^3r \quad (2.33)$$

$f_{XC}[\rho, \nabla\rho]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonction f_{XC} en GGA, dont celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14] utilisée dans nos calculs des différentes propriétés de notre matériau.

2.8 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Bloch [15] énonça le théorème que la fonction d'onde d'un électron dans tout potentiel périodique est le produit d'une onde plane par une fonction périodique $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le potentiel cristallin:

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.34)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin (ZB).

La fonction $f_i(\vec{r})$ peut-être décomposée par la transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} sous la forme :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.35)$$

Où \vec{G} est aussi un vecteur appartenant à ZB.

En remplaçant cette expression dans l'équation (2.34), la fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.36)$$

Pour décrire cette fonction d'onde mono-électronique, il faudrait un nombre infini d'ondes planes. Mais, en pratique, on utilise une base fini d'ondes planes limité par une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes où chaque vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ de cette base vérifie la condition:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.37)$$

m est la masse de l'électron. Plus l'énergie E_{cut} est grande plus la base d'ondes planes s'élargit et plus le calcul est précis. Mais cela est très coûteux en matière de ressources informatiques (CPU et RAM) et de temps de calcul.

2.9 Intégration dans la première zone de Brillouin (ZB)

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques dans l'espace réel à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini de l'espace réciproque, la première zone de Brillouin. Pratiquement, l'intégration dans la ZB requière l'utilisation d'un maillage $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ très dense qui a pour conséquence un temps de calcul très grand. Il faut alors diminuer le nombre de points k d'intégration en plus de bénéficier des éléments de symétrie du système dans l'espace k . La méthode de maillage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [16] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. Sachant que la taille de la maille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque est petit, on aura besoin d'un nombre moins important de points k à intégrer. Dans le cas où le réseau direct est de petites dimensions, le réseau réciproque est alors grand, on aura alors un nombre plus important de points k à intégrer dans cette ZB. De plus, la répartition du nombre de points k dans les trois directions de l'espace k doit être la plus uniforme possible.

2.10 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)

2.10.1 Pseudo-Potentiel

Les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques dans la plupart des cas. Les électrons de cœur regroupés avec les noyaux pourront être considérés comme des ions rigides (l'approximation du cœur gelé) [17]. La méthode du pseudo-potentiel repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de

geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudo-potentiel plus faible. Les électrons de valence entrent en interaction avec le potentiel créé par ces ions rigides. La région du cœur est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2.2).

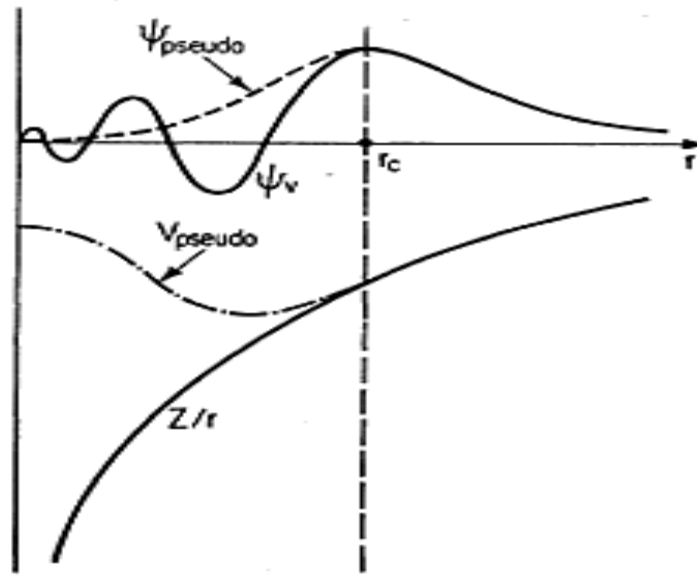


Figure 2.2: Illustration schématisant des potentiels tout-électron (lignes pleines) et pseudo-électron (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes [18]

2.10.2 Le formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW [19,20] consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. L'espace est alors séparé en deux zones. Cette séparation est due au comportement des électrons de valence vis-à-vis du potentiel effectif de chaque zone. Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes où le potentiel est supposé constant. A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

2.11 Code VASP

Le code VASP [21] a été développé à l'Université de Vienne en Autriche. On a utilisé ce code pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain. Le code VASP utilise la méthode du pseudo-potential (PP) avec un ensemble de base d'ondes planes PAW (Projector Augmented Wave).

- ✓ Ce code permet d'effectuer des calculs DFT.
- ✓ Un choix de l'énergie de coupure E_{cut} et un nombre fini d'ondes planes utilisé dans la base de calcul doivent être justifié (dans notre cas on a pris cela en considération).
- ✓ Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre de point k de la première zone de Brillouin (chaque point contribuant au potentiel électronique).
- ✓ Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun point, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie générée par la méthode de Monkhorst.

2.12 Les fichiers principaux du code VASP

L'état fondamental du système électronique est déterminé de manière itérative en séparant l'étape de diagonalisation de Hamiltonien de Kohn-Sham de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham.

Le code VASP utilise 4 fichiers d'entrée:

- Le fichier POSCAR inclue le type du réseau de la maille directe du matériau, les paramètres de maille et les composantes des vecteurs fondamentaux, le type d'atomes de cette structure et leurs positions dans cette maille.
- Le fichier POTCAR contient les pseudo-potentiels des types d'atomes suivant l'approximation LDA ou GGA choisie.
- Le fichier KPOINTS contient la grille $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ de points de k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin ZB.
- Le fichier INCAR est le fichier principal. Il contient les paramètres essentiels du calcul demandé.

Différents fichiers de sortie seront affichés à la fin selon le calcul demandé. Un exemple d'un calcul du code VASP est présenté dans la figure 2.2.

Fichiers d'entrée obligatoire
principaux

fichiers de sortie

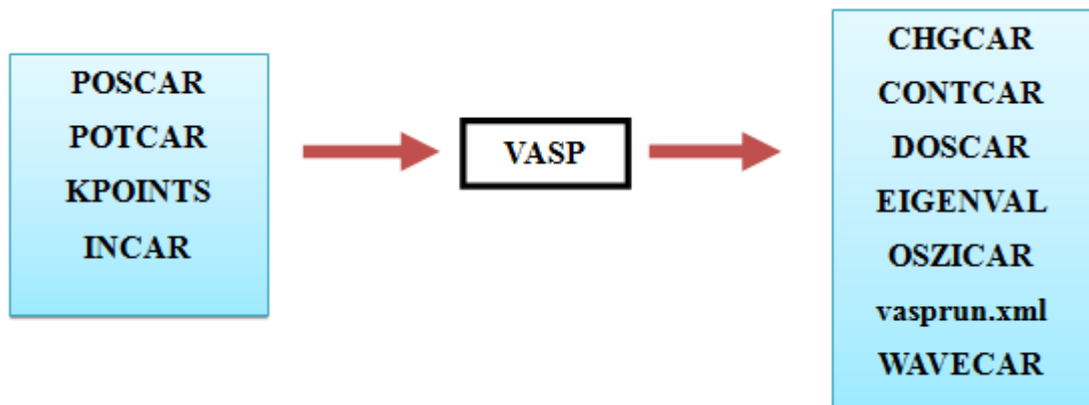


Figure 2.3 Exemple d'un calcul du code VASP.

Références du chapitre II

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28** (6), (1926) 1049.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Physik.* **61**, (1930) 126.
- [5] V. Fock, *Z. Physik.* **61**, (1930) 795.
- [6] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, and D. S. Lambrecht, *VCH Publishers NY* **23**,(2007)1.
- [7] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [8] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **.6**, (1927) 602.
- [9] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, (1964) 864.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, (1951)385.
- [11] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cam. Phil. Soc.* **26**, (1930) 376.
- [12] M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 566.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **A140**, (1965) 1133.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [15] F. Bloch, *Z. Physik* **.52**, (1928) 555.
- [16] H. J. Monkhorst and D. J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 5188.
- [17] U.V. Barth and C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **21**, (1980) 2222.
- [18] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias and J. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**,(1992) 1045.
- [19] P. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 17953.
- [20] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, (1999) 1758.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**,(1996) 1169.

Les propriétés structurales

CHAPITRE III

Les propriétés structurales

3.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré aux calculs des propriétés structurales de l'oxyde d'étain α -SnO dans les approximations LDA, GGA et (GGA + vdW) en utilisant le code VASP. Le calcul se portera sur ses paramètres de maille a et c , son module de compression B_0 , sa dérivée B'_0 et la distance $d_{\text{Sn-O}}$ de la liaison Sn-O. Nos résultats seront comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

3.2 Structure cristalline

L'oxyde d'étain alpha a une structure tétragonale primitive (Figure 3.1a):

$$a = b \neq c \quad , \quad \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Les vecteurs fondamentaux de cette maille ont pour composantes:

$$\vec{a}(a; 0; 0), \vec{b}(0; a; 0), \vec{c}(0; 0; c)$$

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 129, sa notation d'Hermann-Mauguin est P4/nmm, celle de Schoenflies est D_{4h}^7 .

Dans la maille, 2 atomes d'oxygène (O) occupent les positions (0; 0; 0) et (0.5; 0.5; 0) et 2 atomes d'étain (Sn) occupent les positions $(0; \frac{1}{2}; u)$ et $(\frac{1}{2}; 0; (1 - u))$.

u représente le paramètre interne de la structure défini par le rapport de la hauteur du premier atome d'étain par rapport au plan horizontal des atomes d'oxygène divisé par le paramètre de maille c : $u = \frac{z}{c}$.

Les paramètres de maille expérimentaux de notre structure sont: $a = b = 3.801\text{\AA}$, $c = 4.835\text{\AA}$ [2].

Dans la direction du vecteur \vec{c} , cette structure est en forme de couches (feuilletés) parallèles au plan xOy comme le montre la figure 3.1b. Chaque couche du α -SnO est formée d'une couche centrale d'atomes d'oxygène O sandwichée par deux couches symétriques d'atomes d'étain Sn (Figure 3.1b).

L'atome de Sn occupe le sommet d'une pyramide carrée formée de 4 atomes O. Toutes les liaisons $Sn - O$ ont la même longueur d_{Sn-O} (Figure 3.1c).

La distance expérimentale entre deux couches successives parallèles est de 2.5326 Å. L'épaisseur de chaque couche est de 2.3024 Å [2].

Les liaisons Sn-O entre les atomes du Sn de la couche supérieure et les atomes O de la couche centrale sont en forme de zigzag dans les directions Ox et Oy (Figure 3.1d). De même pour les liaisons Sn-O entre la couche inférieure des atomes Sn et la couche centrale des atomes O sont aussi en forme de zigzag mais décalées par rapport aux liaisons de la couche supérieure d'une distance $\frac{a}{2}$ dans les directions Ox et Oy (Figure 3.1d). La liaison Sn-O est fortement polarisée due à la forte différence d'électronégativité de l'atome d'oxygène (3.758) et celle de l'atome d'étain (1.181) [3]. La géométrie de cette structure ainsi que la forte polarité de la liaison Sn-O sont les conséquences directes de l'apparition d'une faible interaction d'attraction de van der Waals dans la direction Oz, responsable de la cohésion entre les couches parallèles de l'oxyde d'étain [4] (Figure 3.2).

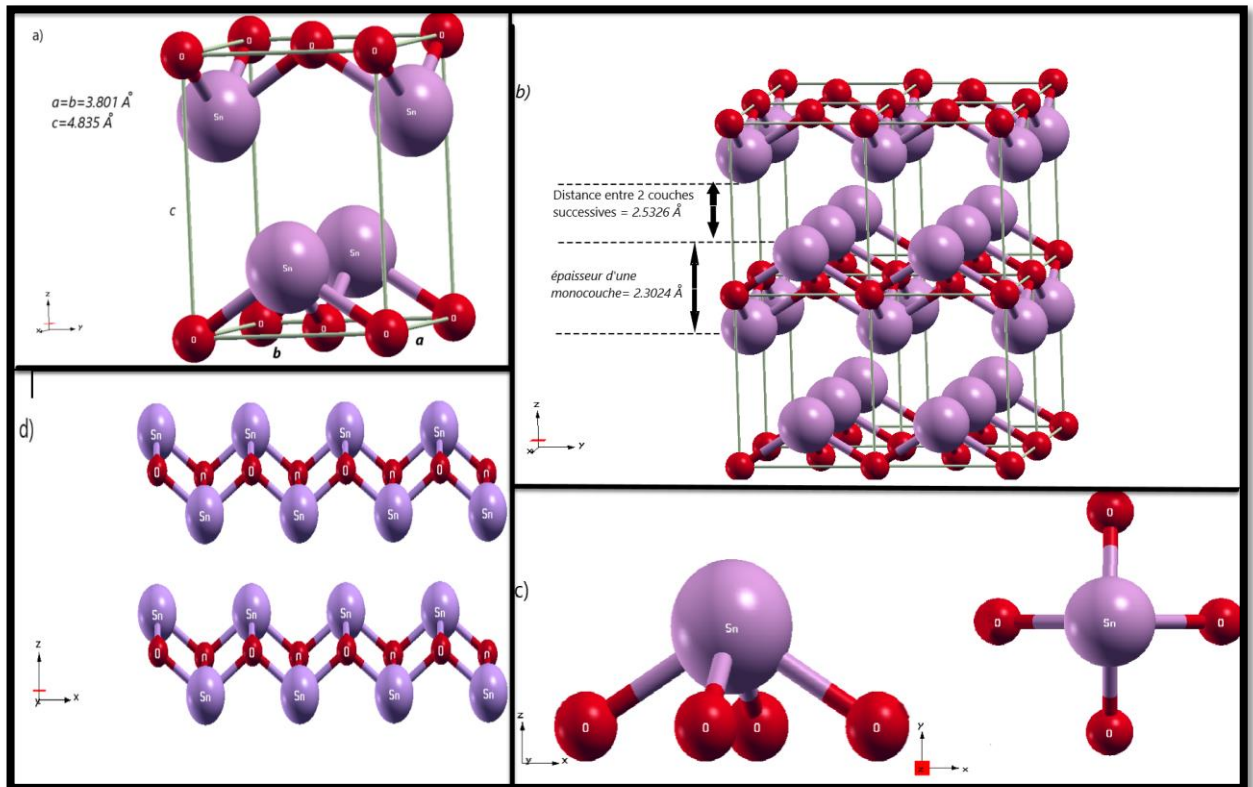


Figure 3.1: Structure cristalline de l'oxyde d'étain

- a) Maille primitive de l'oxyde d'étain alpha (α -SnO)
- b) Structure en couches (feuillets) parallèles au plan xOy de l'oxyde d'étain alpha
- c) Pyramide carrée représentant les liaisons de l'atome d'étain avec les 4 atomes d'oxygène.
- d) Liaisons Sn-O en forme de zigzag dans la direction Oy (de même dans la direction Ox)

Les figures ont été réalisées par le logiciel XCrySDen [1].

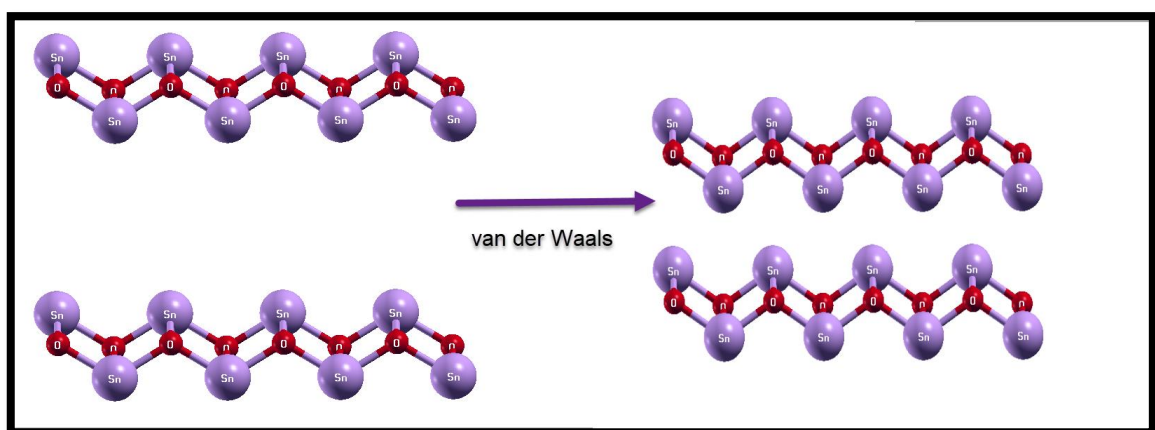


Figure 3.2 : Interaction de van der Waals.

3.3 Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$) :

Avant de procéder aux calculs des propriétés structurales, on doit choisir deux paramètres de calcul essentiels pour le code VASP à partir desquels il y a stabilité de la convergence de l'énergie totale: l'énergie de coupure (E_{cut}) minimale et un nombre minimal de points k (maillage de la première zone de Brillouin $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$). Pour cela, en utilisant les paramètres de maille expérimentaux [2] et en fixant le nombre de point k de la première zone de Brillouin à $13 \times 13 \times 10$, on fait varier E_{cut} de 290 eV jusqu'à 710 eV par pas de 70 eV. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E est calculée. La courbe de la variation de E en fonction des valeurs de E_{cut} est représentée dans la Figure 3.3. On remarque qu'il y a stabilité de la convergence à partir de $E_{cut} = 500$ eV. Mais pour être plus précis dans les calculs des propriétés de notre matériau, on utilisera $E_{cut} = 570$ eV pour éviter l'erreur du « Pulay stress » signalé dans le code VASP.

Pour calculer le nombre minimal de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$), on fixe E_{cut} à 570 eV et on fait varier le nombre de points k selon la méthode de Monkhorst-Pack [5]. La courbe de la variation de l'énergie totale E en fonction du nombre de points k est reportée sur la Figure 3.4 où on remarque qu'à partir du nombre de points k $13 \times 13 \times 10$ l'énergie totale se stabilise.

Pour calculer les propriétés structurales, on utilisera les paramètres de calcul suivants :

- Une énergie de coupure $E_{cut} = 570$ eV.
- Un nombre de points k : $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz} = 13 \times 13 \times 10$
- On utilise dans les calculs une température absolue nulle ($T = 0$ K)

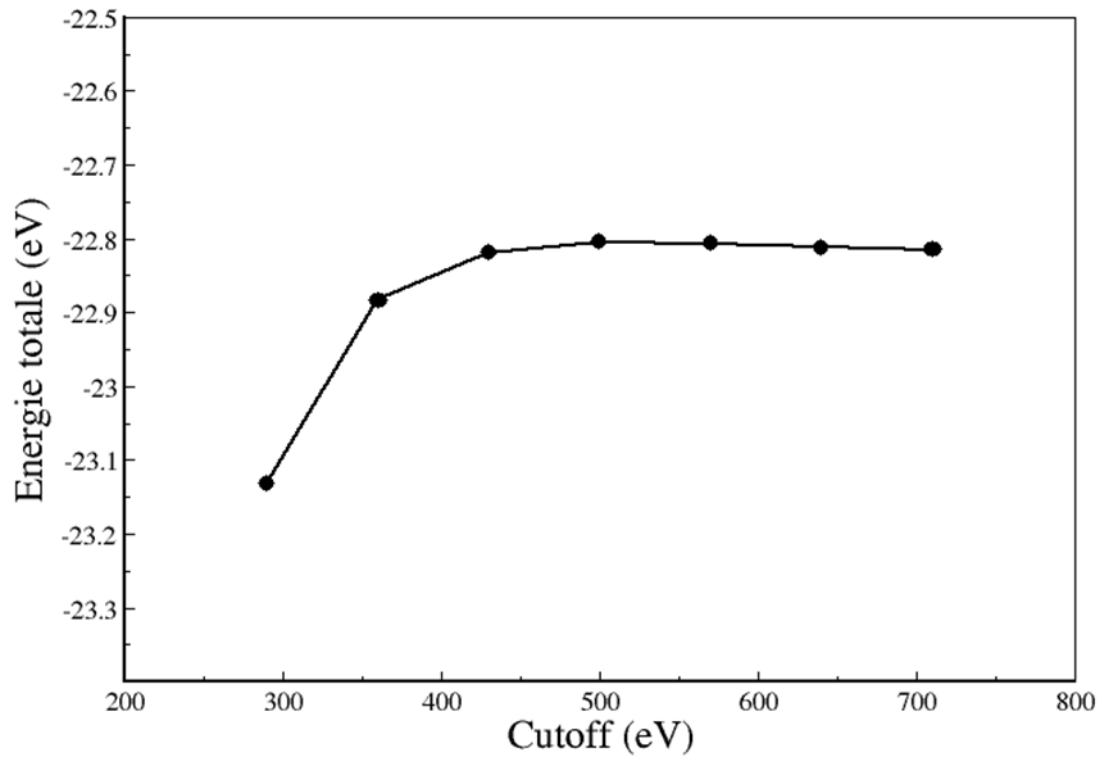


Figure 3.3 : Energie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

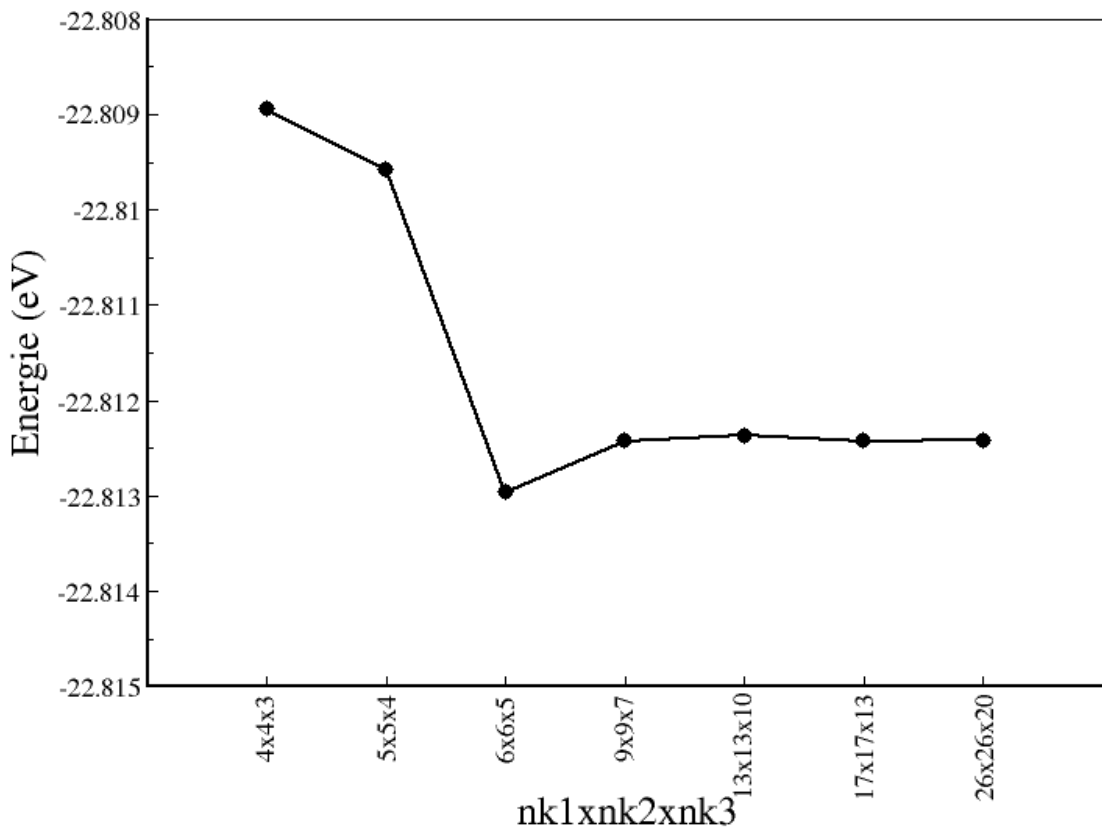


Figure 3.4 : Energie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$)

3.4 Calcul des paramètres structuraux

Pour calculer les différents paramètres de notre structure, on a suivi les étapes suivantes:

Étape 1 : Calcul du volume V_0 de la maille de l'état fondamental, du module de compression B_0 et de sa dérivée B'_0

Dans cette étape, on calcule en premier, le volume V_0 de la maille de l'état fondamental, le module de compression B_0 et de sa dérivée B'_0 dans les approximations (LDA), (GGA) et (GGA + vdW). Pour les 3 approximations, on choisit quelques volumes autour du volume expérimental [2]. Pour chaque volume fixé, on relaxe les paramètres de maille a et c ainsi que les positions des atomes. On calcule pour chaque volume fixé l'énergie minimale. On trace pour chaque approximation la courbe de l'énergie minimale obtenue en fonction du volume fixé correspondant en l'ajustant à l'équation d'état de Murnaghan[6]:

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (3.1)$$

E : L'énergie minimale pour le volume fixé.

V : Le volume fixé de la maille.

E_0 : L'énergie minimale correspondant à l'état fondamental.

V_0 : Le volume de la maille à l'état fondamental.

B_0 : Le module de compression défini par :

$$B_0 = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3.2)$$

Sachant que la pression P :

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (3.3)$$

D'où :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

B'_0 : La dérivée première du module de compression par rapport à la pression définie par:

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (3.5)$$

Les trois courbes obtenues pour les trois approximations sont représentées dans les Figures 3.5, 3.6 et 3.7. L'équation (3.1) nous permet de calculer le volume V_0 de l'état fondamental, le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.1 et comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux.

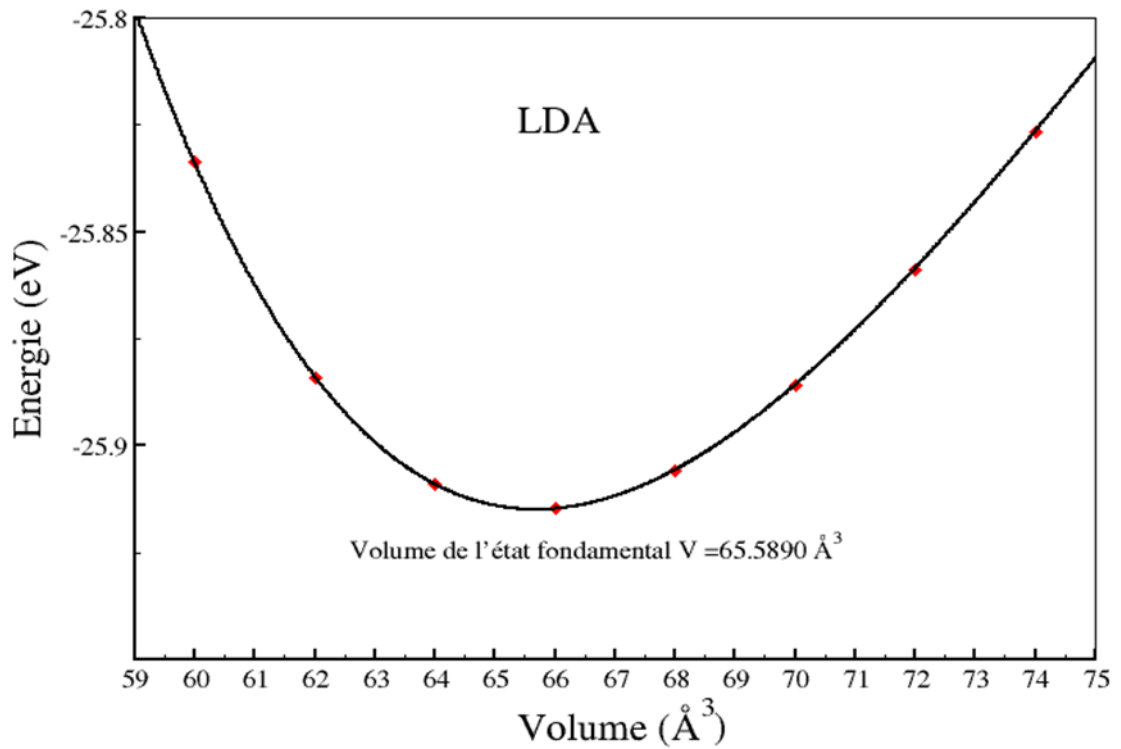


Figure 3.5 : Courbe de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation LDA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

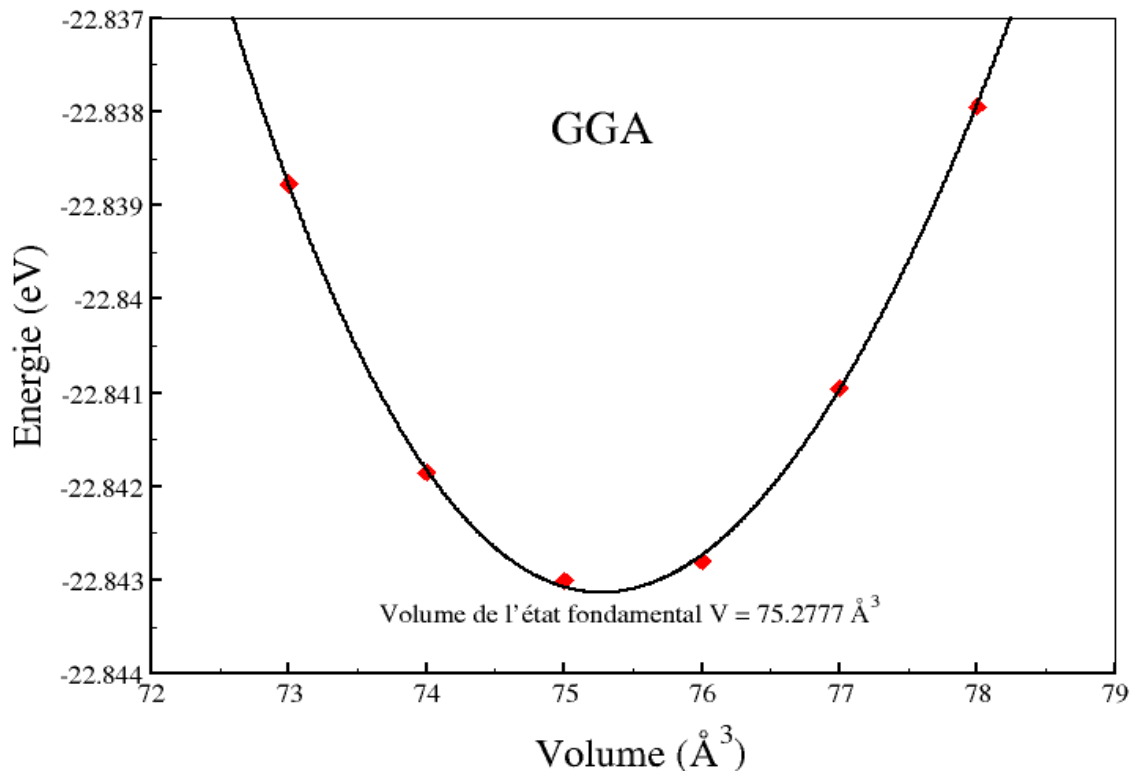


Figure 3.6 : Courbe d'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

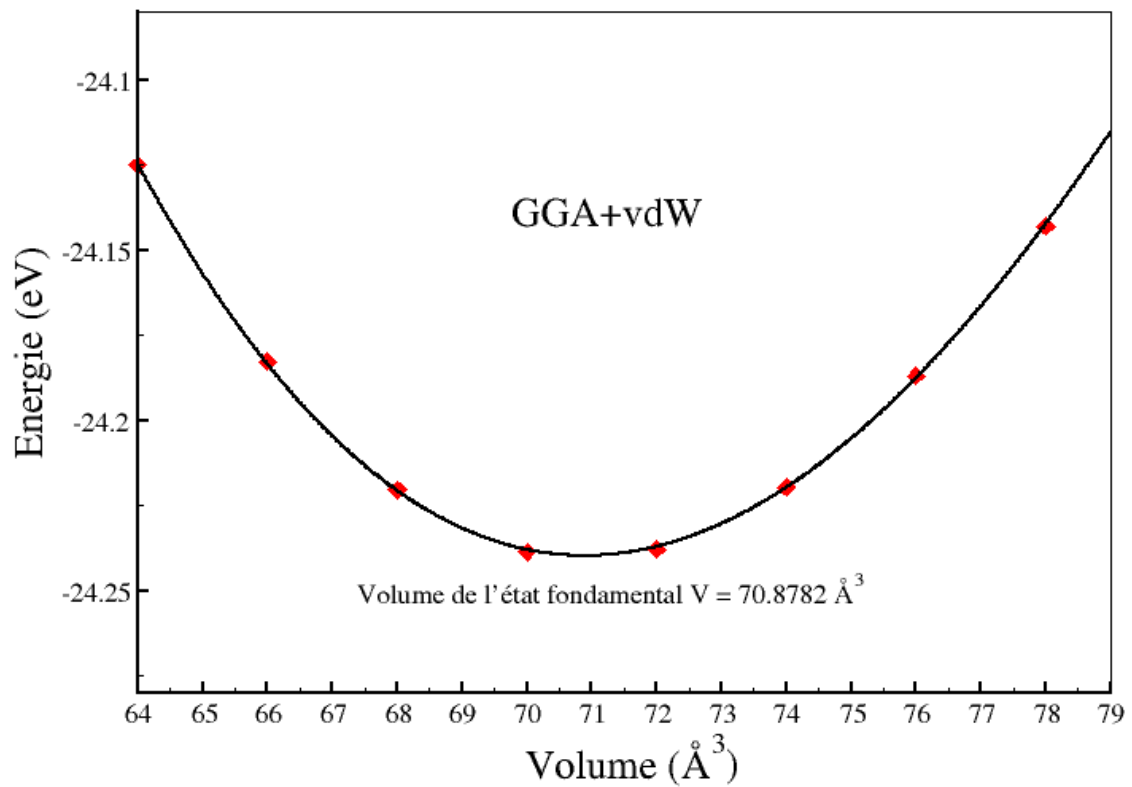


Figure 3.7 : Variation de l'énergie E en fonction du volume V dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van der Waals (GGA + vdW).

Tableau 3.1 : Volume V_0 de l'état fondamental, module de compression B_0 et sa dérivée B' .

	LDA (nos résultats)	LDA (autre résultats)	GGA (nos résultats)	GGA (autre résultats)	GGA + vdW (nos résultats)	GGA + vdW (autre résultats)	Résultat Expérimental
$V_0(\text{\AA}^3)$	65.589	65.125 ² 65.796 ³	75.277	75.14 ⁴ 72.72 ⁵	70.878	69.97 ⁴	69.854 ¹
$B_0(\text{GPa})$	40.0781	47.6 ² 45 ³	18.7549	31 ⁵	49.1086	–	35 ⁶
B'_0	8.9739	–	6.6213	–	2.84678	–	6.1 ⁶

¹Ref.[2]

²Ref.[7]

³Ref.[8]

⁴Ref.[9]

⁵Ref.[10]

⁶Ref.[11]

Comparé au volume expérimental de la référence [2], le volume V_0 est sous-estimé de 6.10 % dans l'approximation LDA et surestimé de 7.76 % dans l'approximation GGA. Mais les résultats se sont améliorés dans l'approximation (GGA + vdW) et la surestimation du volume diminue jusqu'à 1.46 %.

On remarque aussi que nos valeurs de V_0 sont en concordance avec les valeurs théoriques d'autres calculs utilisant les mêmes approximations.

La LDA a tendance à sous-estimer le volume V_0 car elle surestime les interactions d'attractions entre les atomes de Sn et O ainsi qu'entre les couches de SnO [13].

Par contre, la GGA surestime le volume V_0 car elle sous-estime ces interactions d'attractions [13]. La (GGA + vdW) donne le meilleur résultat théorique comparé à l'expérimental.

Le module de compression B_0 calculé par la GGA est inférieur à celui de la LDA. La LDA donne le meilleur résultat comparé à la valeur expérimentale alors que le résultat de la GGA est nettement inférieur à cette valeur expérimentale.

Pour sa part, la (GGA + vdW) est en désaccord à celui de l'expérimental.

Notre résultat de B'_0 de la GGA est comparable à la valeur expérimentale. Pour la LDA, B'_0 est supérieure à la valeur expérimentale. Pour la (GGA + vdW), il est nettement inférieur.

Étape 2 : Calcul des paramètres de la maille a , c et u

Dans cette dernière étape, on fixe le volume à la valeur V_0 obtenue dans la 1^{ère} étape pour la LDA, la GGA et la (GGA + vdW), on varie les paramètres de maille a et c et on relaxe les positions atomiques, tout en laissant le volume fixé à V_0 . Les résultats de calcul des paramètres a , c et u correspondant à l'état fondamental du volume fixé sont listés dans le tableau 3.2 et comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques. Dans ce Tableau, on a aussi reporté le paramètre interne u ainsi que la distance de la liaison entre l'atome de Sn et l'atome O $d_{(Sn-O)}$ calculée par les trois approximations.

Nous remarquons, en premier, que nos résultats structuraux sont en concordance avec d'autres résultats théoriques obtenus par la LDA, la GGA et la (GGA + vdW).

En comparaison avec les valeurs expérimentales de la référence [2]:

- Les résultats de la LDA pour a et c sont sous-estimés à 1.01 % et 4.06 % respectivement, u est légèrement supérieur à la valeur expérimentale.
- Pour la GGA, les valeurs de a et c sont surestimés à 1.58 % et 4.42 % respectivement, u est inférieure à la valeur expérimentale.
- Avec la (GGA + vdW) les résultats sont nettement améliorés avec des pourcentages de surestimation de 0.92 % et 0.34 % pour a et c respectivement.

Comme on l'a mentionné précédemment, la GGA a tendance à surestimer les paramètres de maille à cause de sa sous-estimation des interactions d'attractions entre les atomes de Sn et O ainsi qu'entre les couches de SnO. La surestimation du volume de 7.76 % est due essentiellement à la surestimation de son paramètre c de 4.42 %. Cette surestimation est due à la négligence de l'interaction d'attraction de van der Waals partiellement responsable de la liaison entre les couches de SnO[13]. Ceci explique l'amélioration des résultats jusqu'à 1.46 % en incluant cette interaction.

Tableau 3.2: Paramètres de maille a etc, paramètre interne u , distance $d_{(sn-o)}$ de la liaison Sn-O

Les paramètres	LDA (nos résultats)	LDA (autre résultats)	GGA (nos résultats)	GGA (autre résultats)	GGA + vdW (nos résultats)	GGA + vdW (autre résultats)	Paramètre expérimental
a (Å)	3.7623 -(1.01%)	3.797 ¹ 3.76 ²	3,8611 +(1.58%)	3.846 ³ 3.898 ⁴	3.8361 +(0.92%)	3.801 ⁵	3.801 ⁶
c (Å)	4.6384 -(4.06%)	4.651 ¹ 4.654 ²	5,0491 +(4.42%)	4.913 ³ 4.981 ⁴	4.8183 -(0.34%)	4.843 ⁵	4.835 ⁶
u	0.2477 +(4.03%)	0.240 ¹ 0.244 ²	0.2298 -(3.48%)	0.234 ³ 0.232 ⁴	0.2419 -(1.59%)	0.238 ⁵	0.2381 ⁶
c/a	1,2328	1.225 ¹ 1.238 ²	1,3076	1.278 ³	1,2560	1.274 ⁵	1.272 ⁶
d_{sn-o} (Å)	2.2045	-	2.2525	2.252 ⁵	2.2445	2.224 ⁵	2.222 ⁶
d_{sn-sn} (Å)	3.8612	-	3.8361	3.532 ⁵	3.8361	3.582 ⁵	3.539 ⁶

¹Ref.[14]

²Ref.[8]

³Ref.[11]

⁴Ref.[15]

⁵Ref.[9]

⁶Ref.[2]

3.4 Calcul de l'énergie de cohésion

L'énergie de cohésion E_{coh} est la différence entre l'énergie des atomes libres d'un matériau et l'énergie totale du matériau (par paire cation-anion dans notre cas), elle se calcule par la relation [16]:

$$E_{coh}(SnO) = [E_{atome\ libre}(Sn) + E_{atome\ libre}(O)] - E_{tot_paire}(Sn-O) \quad (3.6)$$

Les résultats du calcul de l'énergie de cohésion sont reportés dans le tableau 3.3 et sont comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau 3.3 : Énergie de cohésion du α -SnO calculée par la LDA, la GGA et la GGA+vdW comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux.

	Énergie totale (eV)		
	LDA	GGA	GGA + vdW
Atome Sn (isolé)	- 0.403	-0.587	-0.587
Atome O (isolé)	- 1.480	-1.889	-1.889
Atome Sn (isolé) + atome O (isolé)	-1.883	-2.476	-2.476
$E_{tot_paire}(Sn - O)$	-12.957	-11.421	-12.119
Energie de Cohésion Notre résultat	11.074	8.945	9.643
Energie de Cohésion (autres résultats théoriques)	9.6 ¹	9.83 ²	10.15 ²
Expérimental	8.6 ³		

¹Ref. [17] ²Ref. [18] ³Ref. [19].

On remarque que nos résultats pour l'énergie de cohésion calculés par la LDA et la GGA concordent bien avec les résultats théoriques de la littérature.

L'énergie de cohésion calculée par la GGA est inférieure à celle calculée par la LDA cela revient à la surestimation de l'interaction d'attraction par la LDA comparée à celle de la GGA.

Références du chapitre III

- [1] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **17**, (1999) 176. Code disponible à partir de: <http://www.xcrysden.org/>.
- [2] M. S. Moreno and R. C. Mercader, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 9875.
- [3] K. Li and D. Xue, *Phys. Chem. A* **110**, (2006) 11332.
- [4] M. Dion, H. Ryberg, E.Schröder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 246401.
- [5] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 5188.
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, (1944) 244.
- [7] N. E. Christensen and A. Svane, *Phys Rev B* **72**, (2005) 014109.
- [8] M. Meyer, G. Onida , M. Palummo and L. Reining, *Phys Rev B* **64**, (2001) 045119.
- [9] J. Allen, D.O. Scanlon, S.C. Parker and G.W. Watson, *J. Phys.Chem. C* **40**, (2011) 19916.
- [10] Y.W.Li, Y.Li, T .Cui, L. J. Zhang, Y. M. Ma and G. T. Zou, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 425230.
- [11] H. Giefersa , F. Porschc and G.Wortmann, *Physica B* **373** (2006) 76.
- [12] O. Rubelet A. Potvin, *AIP Conference Proceedings.* **1368**, (2011) 85.
- [13] G. Trinquierand R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.***88** , (1984) 6696.
- [14] E.L.Peltzer y Blanca, A.Svane and N.E.Christensen, *Phys Rev B* **48** (1993) 15712.
- [15] Q. J. Liu , Z. T. Liu and L. P. Feng , *Comput. Mater. Sci.* **47**, (2010) 1016.
- [16] M. T. Yin and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, (1982) 5668.
- [17] M.Meyer, G.Onida, M.Palummo, and L.Reining, *Phys Rev B* V **64** (2001) 045119 .
- [18] Y.Duan , *Phys Rev B* **77**, (2008) 045332 .
- [19] D.M. Adams, A.G. Christy, J. Haines, and M.S. Clark, *Phys Rev B* **46**, (1992) 11358 .

Les propriétés électroniques

CHAPITRE IV

Les propriétés électroniques

4.1 Introduction

L'analyse de la structure électronique d'un matériau permet de déterminer ses caractéristiques isolantes, conductrices ou semi-conductrices, et la nature des liaisons entre les atomes qui le composent. En fait, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques.

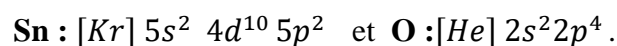
Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés électroniques de l'oxyde d'étain α -SnO. Les calculs incluent sa structure de bandes (BND), sa densité totale d'énergie (TDOS) et ses densités d'état partiales (PDOS) des orbitales électroniques des électrons de valence des atomes d'étain et d'oxygène, dans les approximations GGA, GGA+vdW et LDA.

On a utilisé dans les paramètres de structure qu'on a calculée dans le chapitre précédent qui sont reportés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les paramètres de maille a , c/a et u du α -SnO utilisés dans les calculs.

Paramètres	GGA	GGA+vdW	LDA
a (Å)	3.8611	3.8361	3.7623
c (Å)	5.0491	4.8183	4.6384
c/a	1.3076	1.2560	1.2328
u	0.2298	0.2419	0.2477

Les numéros atomiques de l'étain et l'oxygène sont 50 et 8 respectivement, et leurs configurations électroniques sont donc:



Dans nos calculs, on a traité les états $5s^2 5p^2$ de l'atome Sn et les états $2s^2 2p^4$ de l'atome O comme électrons de valence soit 4 électrons pour Sn et 6 électrons pour O. La maille primitive du SnO contient 2 atomes de Sn et 2 atomes d'O, le nombre des électrons de valence est alors 20 électrons. Comme on n'a pas pris en compte l'interaction spin-orbite dans nos calculs, les électrons de valence seront répartis sur 10 bandes, chaque bande contenant 2 électrons de spin opposés. On a choisi un critère de convergence énergétique de la valeur $10^{-5} eV$ entre deux cycles itératifs consécutifs. La température absolue utilisée dans les calculs est $T = 0 K$. On a utilisé l'énergie de coupure de 570 eV et le nombre $13 \times 13 \times 10$ de points k.

4.2 Bandes d'énergie

La première zone de Brillouin correspondante à la structure cristalline du α -SnO est représentée dans la Figure 4.1. Les coordonnées des principaux points de haute symétrie sont représentées dans le Tableau 4.2. On a calculé la structure de bandes dans les principales directions symbolisées dans la figure 4.1 par Δ ; Y ; Σ ; A ; U ; T et V .

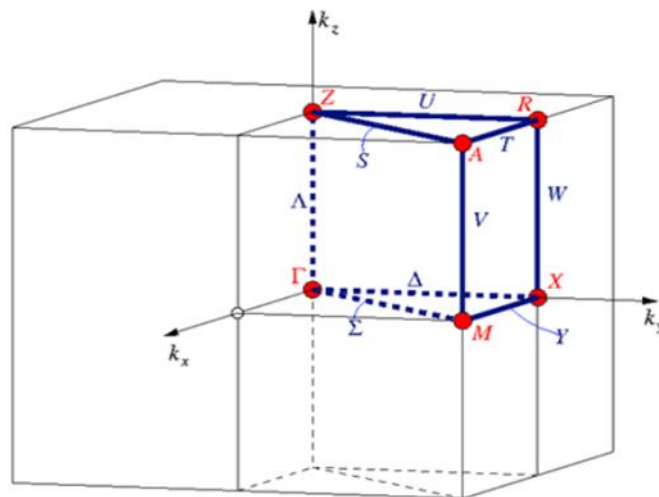


Figure 4.1 : Première zone de Brillouin de la maille tétragonale primitive [1].

Tableau 4.2 : Les coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Label	Coordonnées
Γ	0, 0, 0
Z	0, 0, $\frac{1}{2}$
M	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
A	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
R	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
X	$0, \frac{1}{2}, 0$

Les résultats des calculs de la BND pour la GGA, GGA+ vdW et la LDA, obtenus dans l'intervalle d'énergie entre -20 eV et 12 eV, sont schématisés dans les Figures 4.2 4.3 et 4.4. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.

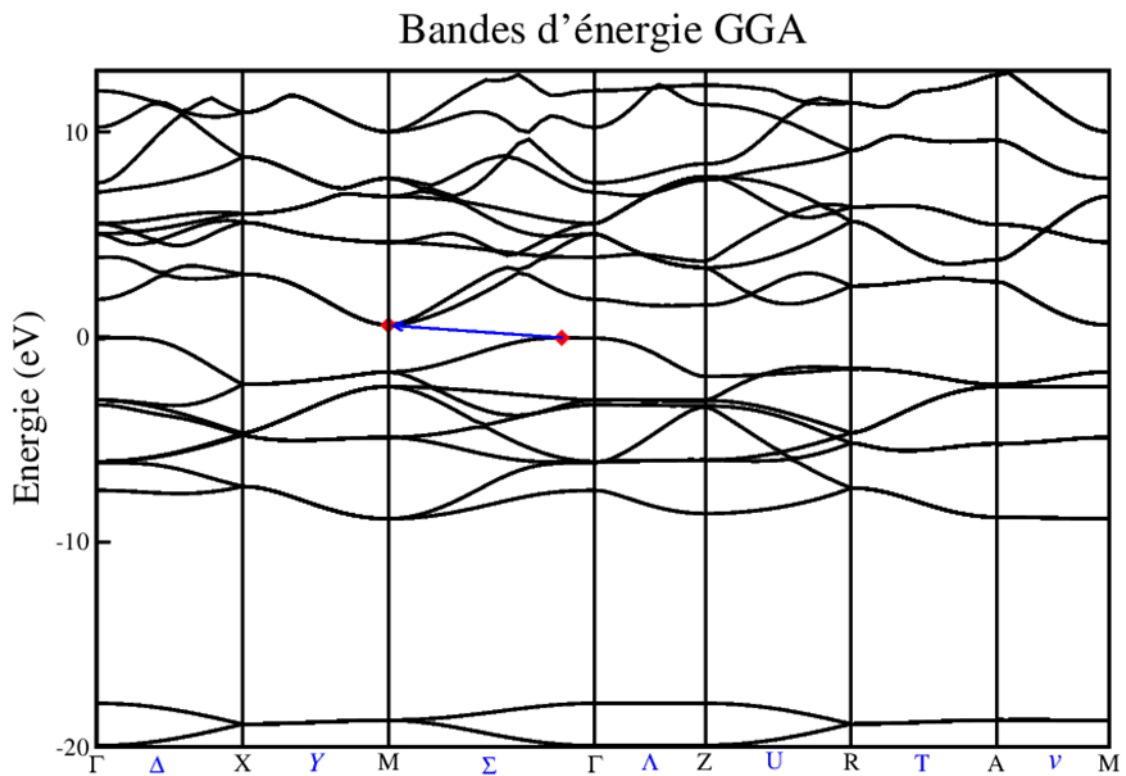


Figure 4.2 : Structure de bandes d'énergie de SnO calculée par la GGA.

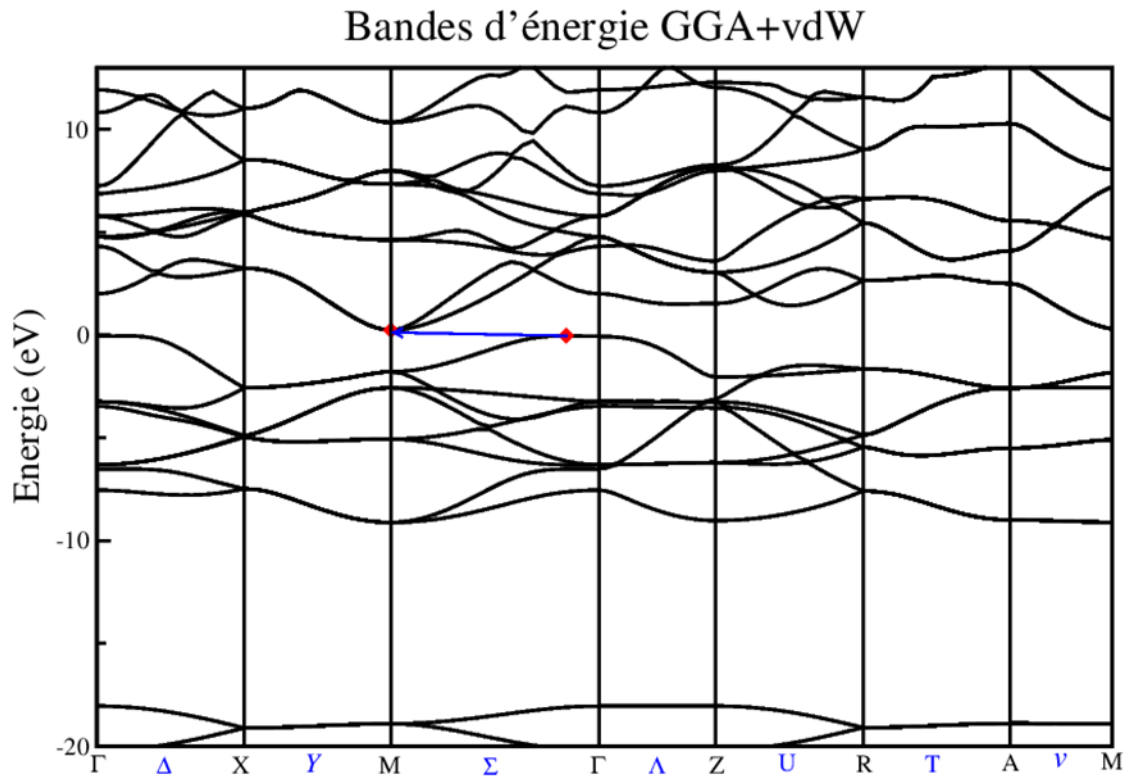


Figure 4.3 : Structure de bandes d'énergie du SnO calculées par la GGA+vdW.

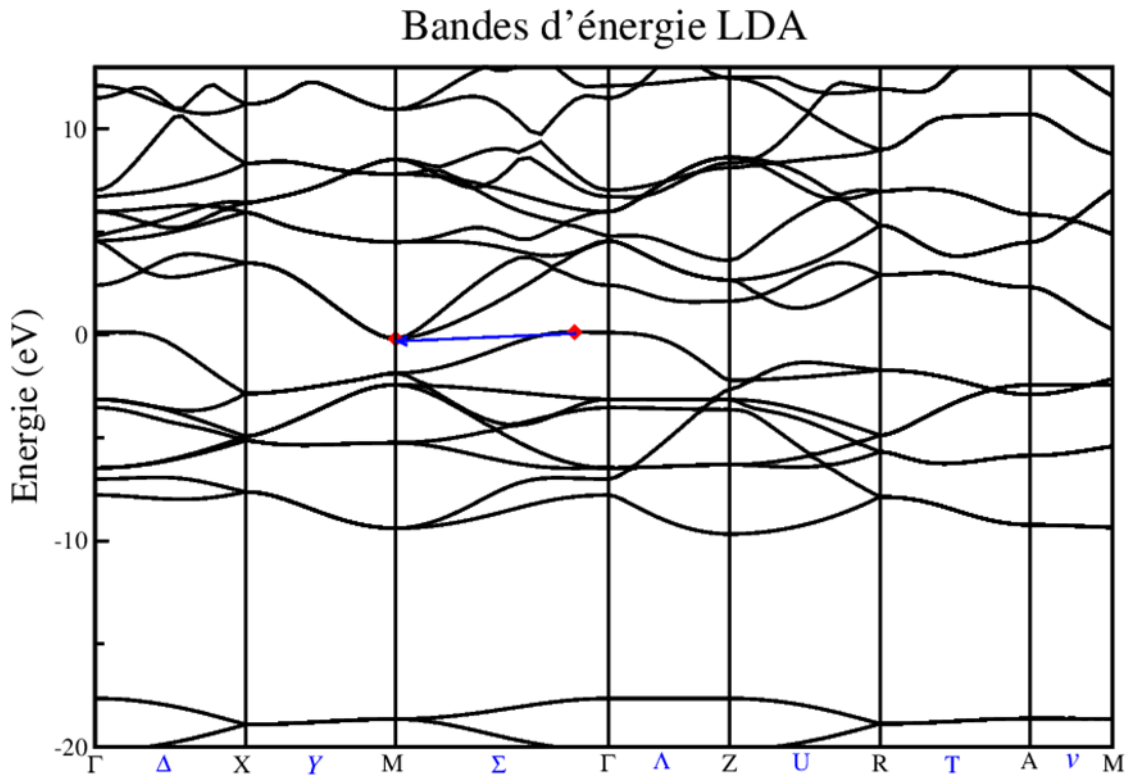


Figure 4.4 : Structure de bandes d'énergie du SnO calculée par la LDA.

Nous remarquons que l'allure de la BND, calculée pour les 3 approximations, est presque similaire pour les deux bandes de valence et de conduction.

Le haut de la bande de valence (*VBM*) se trouve dans la direction Σ au voisinage de Γ pour la GGA, la GGA+vdW et la LDA. Le bas de la bande de conduction (*CBM*) se trouve au point *M*. Pour la GGA et la GGA+vdW, la structure de bande confirme que le α -SnO est un semi-conducteur à petit gap indirect en concordance avec d'autres résultats théoriques [2]. Ce gap indirect est de 0.6245 eV et de 0.2722 eV pour la GGA et GGA+vdW respectivement. Pour l'approximation LDA, la structure de bande montré un comportement métallique de l'oxyde d'étain en concordance avec la littérature [3]. Les résultats de la nature semi-conductrice du SnO obtenue par la GGA et la GGA+vdW est en concordance avec les résultats expérimentaux [4] alors que le résultat de la LDA est en discordance totale avec l'expérience.

Dans le Tableau 4.3, on a comparé nos résultats de calcul de la différence d'énergie (*CBM* – *VBM*) avec les résultats théoriques et expérimentaux. Nos résultats sont plus proches au résultat expérimental pour la GGA et GGA+vdW comparés aux résultats théoriques de la littérature du Tableau 4.3. La valeur du gap indirect obtenue par la GGA est la plus proche à la valeur expérimentale d'une sous-estimation de 19.21 %. Cette sous- estimation du gap par la GGA est dûe à la défaillance de la DFT à décrire la bande interdite [5, 6]. Pour la GGA+vdW cette sous-estimation est de 61.1%. On conclut que pour matériau la meilleure approximation pour le calcul du gap indirect est la GGA.

Tableau 4.3 : Différence d'énergie (*CBM* – *VBM*) du α -SnO.

Le signe (+) indique un gap indirect, le signe (–) indique un caractère métallique.

	GGA (nos résultats)	GGA (autre résultats)	GGA +vdW (nos résultats)	GGA +vdW (autre résultats)	LDA (nos résultats)	LDA (autre résultats)	Résultat Expérimental
Gap (eV)	+0.6245	+0.45 ²	+0.2723	+ 0.03 ²	-0.3162	-1.37 ³	+0.7 ¹

¹Ref [4]

²Ref [2]

³Ref [3]

Au niveau des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin, On a calculé les énergies de transition directe du haut de la valence de chaque point au bas de la bande de conduction de ce même point pour la GGA et la GGA+vdW. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4. On remarque que le gap minimal de transition directe est au point Γ à une valeur de 1.8957 eV pour la GGA et au point M à une valeur de 2.0212 eV pour la GGA+vdW en concordance avec des études théoriques précédentes [2].

Tableau 4.4 : Énergies de transition directe calculées aux points de haute symétrie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction en chaque point.

	$\Gamma_v - \Gamma_c$	$X_v - X_c$	$M_v - M_c$	$Z_v - Z_c$	$R_v - R_c$	$A_v - A_c$
GGA (eV)	1.8957	5.3803	2.2927	3.4787	4.0274	5.0151
GGA+vdW (eV)	2.0733	5.8159	2.0212	3.5784	4.2889	5.0700

4.3 Densité d'état totale

Dans les Figures 4.5, 4.6 et 4.7, on a représenté la densité totale des états électroniques de α -SnO calculée par la GGA, la GGA+vdW et la LDA.

L'allure des trois courbes est similaire. On remarque que la bande de valence BV est composée de deux sous-bandes: BV_1 la plus haute sous-bande de valence, puis une sous-bande BV_2 plus profonde. Les largeurs de BV , BV_1 et BV_2 sont reportées dans le Tableau 4.5.

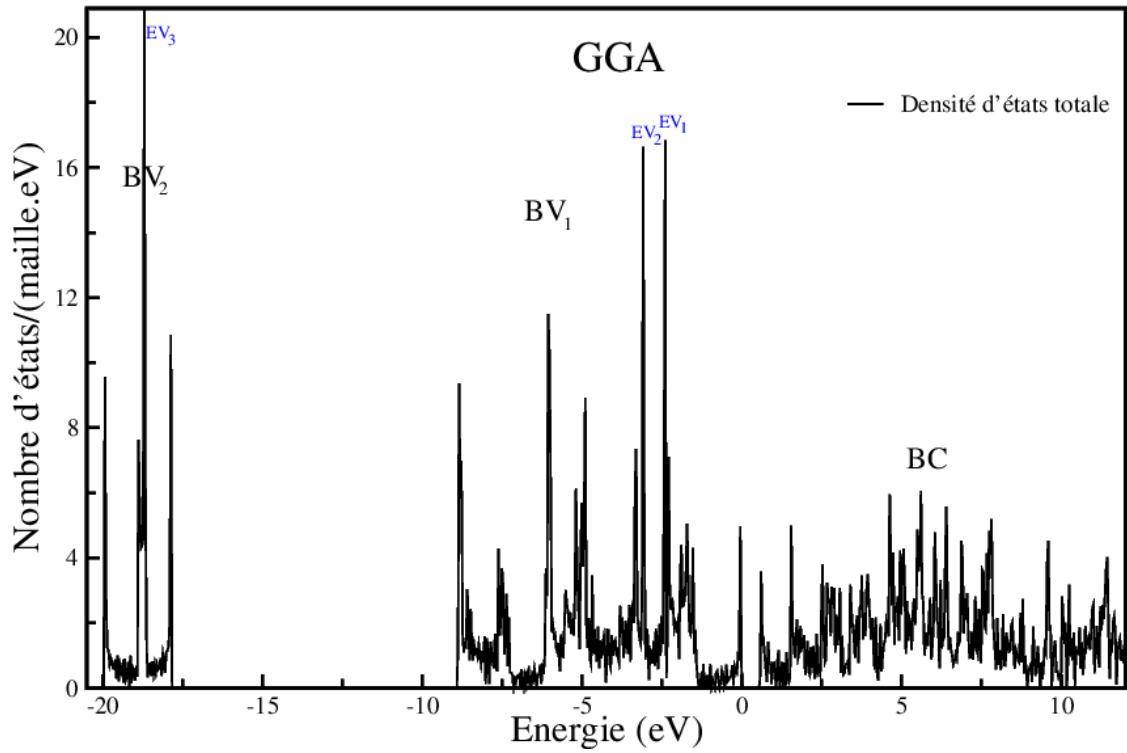


Figure 4.5 : Densité d'état totale calculée par la GGA.

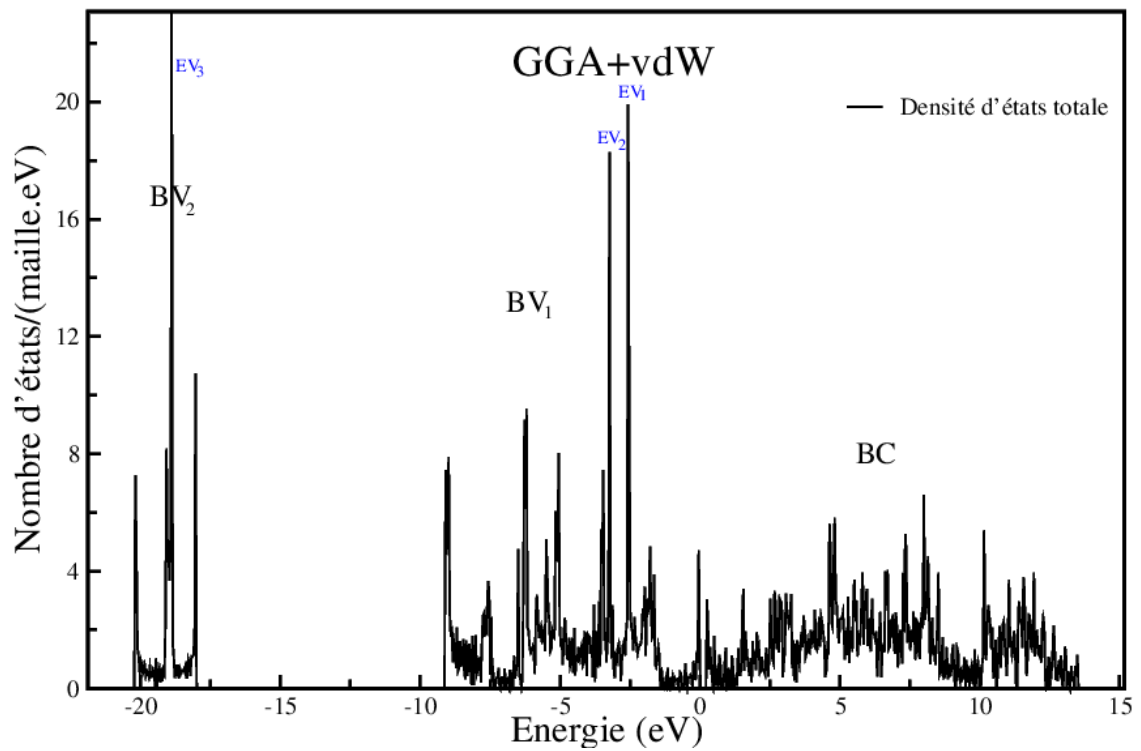


Figure 4.6 : Densité d'état totale calculée par la GGA+vdW.

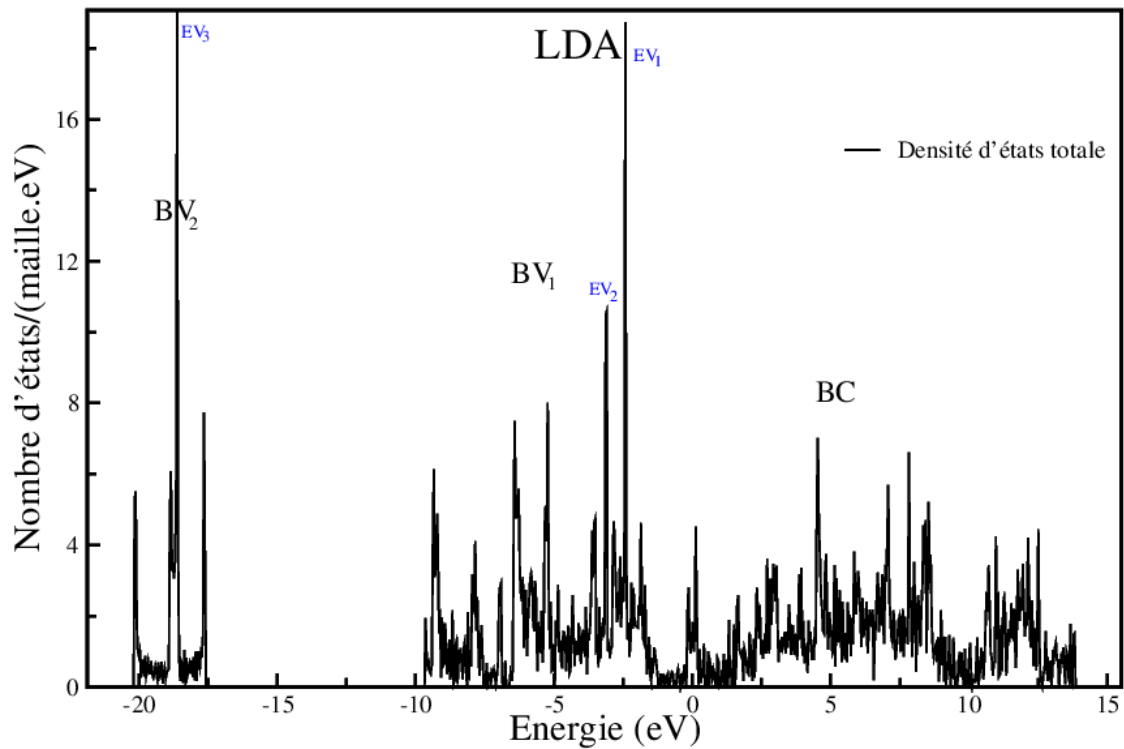


Figure 4.7: Densité d'état totale calculée par la LDA.

Tableau 4.5: Largeurs de la bande de valence BV , des sous bandes de valence BV_1 et BV_2 calculées par la GGA et la GGA+vdW.

	BV (eV)	BV_1 (eV)	BV_2 (eV)
GGA	19.9693	8.8531	2.2087
GGA+vdW	20.2101	9.1223	2.2621

On remarque que les largeurs de ces bandes calculées par la GGA+vdW sont plus larges comparées à celles de la GGA. La largeur de la sous-bande BV_1 est plus large que BV_2 .

Pour la GGA et la GGA+vdW, on distingue un distinct pic EV_1 dans BV_1 . Deux proéminant pics EV_2 et EV_3 se trouvant dans BV_2 .

Les positions énergétiques de ces pics pour la GGA et la GGA+vdW sont représentées dans le Tableau 4.6. On remarque que les positions des pics de la GGA+vdW sont inférieures énergiquement aux pics correspondants de la GGA. La

densité électronique de ces pics calculés par la GGA+vdW pour chaque énergie est plus importante que celle calculée par la GGA.

Tableau 4.6: Positions énergétiques des principaux pics présents dans les sous-bandes BV_1 et BV_2 .

	EV_1	EV_2	EV_3
GGA	-2.3988	-3.0868	-18.6567
GGA+vdW	-2.5679	-3.2354	-18.8844

Concernant la LDA, la courbe de la densité d'état total prouve le comportement métallique du SnO par la présence d'une densité électronique autour du niveau de Fermi et l'absence d'un gap.

4.4 Densités d'état partielles

Pour connaître les états énergétiques des électrons de valences composant les sous-bandes de valence et la sous-bande de conduction, on a calculé les densités d'état partielles des électrons de valence d'étain et de l'oxygène. Les résultats de calcul sont représentés dans les Figures 4.8 , 4.9 et 4.10.

On constate que la sous bande BV_1 est dominée essentiellement par les états O-2p qui sont hybridés avec les états Sn-5s. Les états Sn-5p fournissent une petite contribution dans cette sous bande. Cette contribution majeure des états O-2p provient de la configuration électronique de l'oxygène dans laquelle l'orbitale 2p est presque entièrement occupée comparé à l'orbitale 5p d'étain. La sous bande BV_2 est dominée par les états O-2s hybridés avec les états Sn-5p. La sous bande la plus basse de la bande de conduction provient principalement des états Sn-5p hybridés avec les états O-2p et les états Sn-5s.

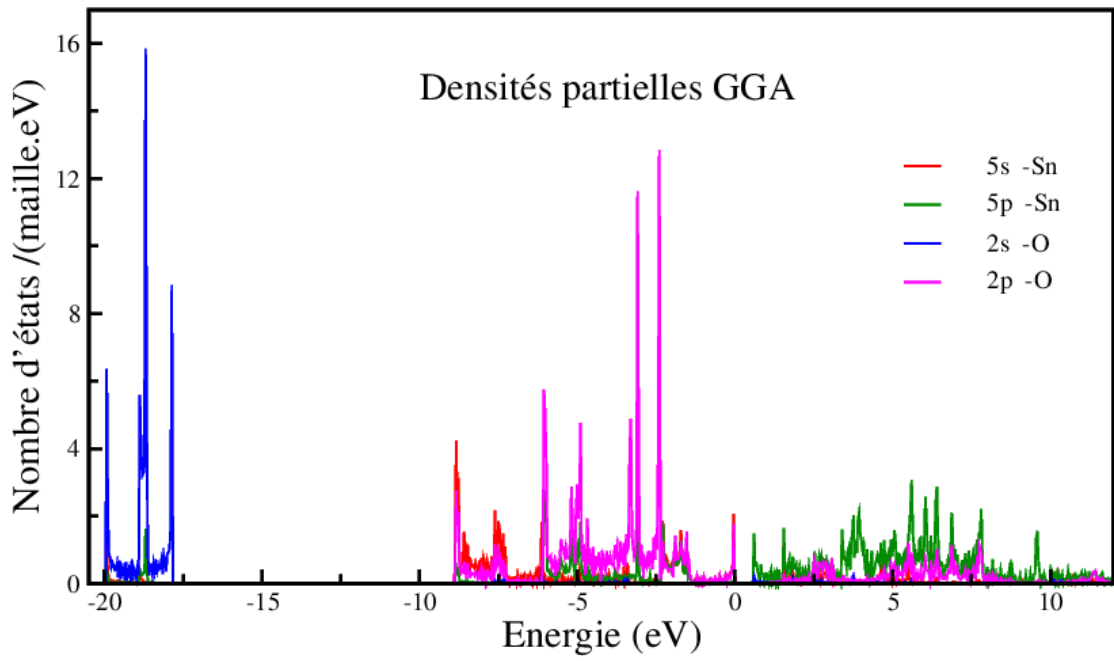


Figure 4.8 : Densités partielles calculées par la GGA.

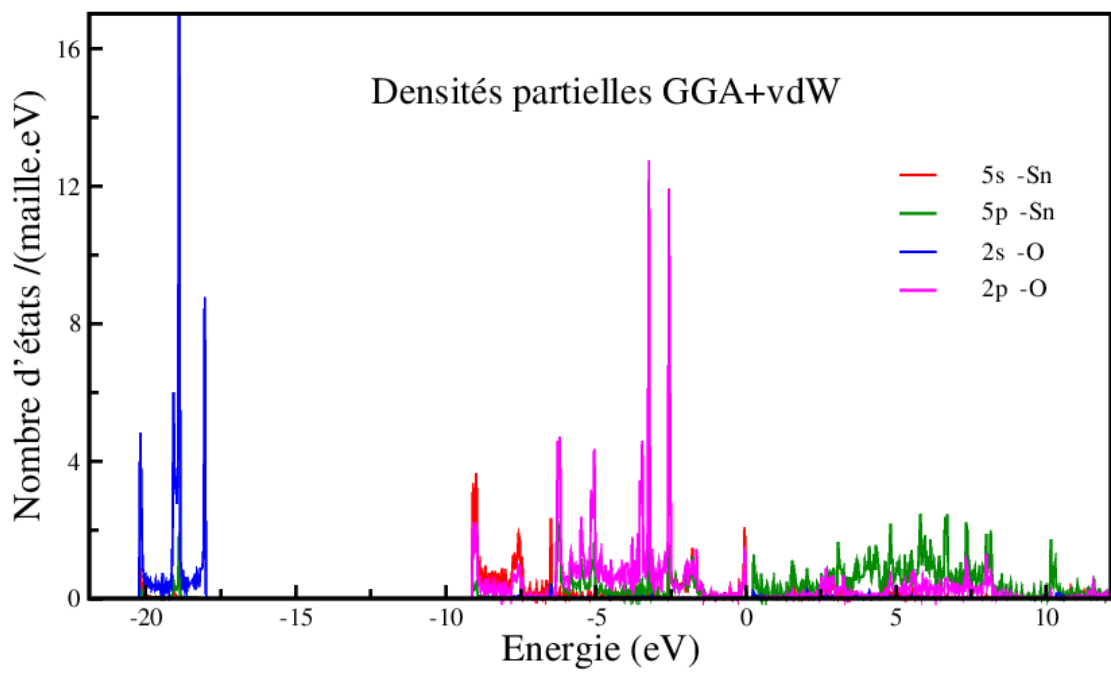


Figure 4.9 : Densités partielles calculées par la GGA+vdW.

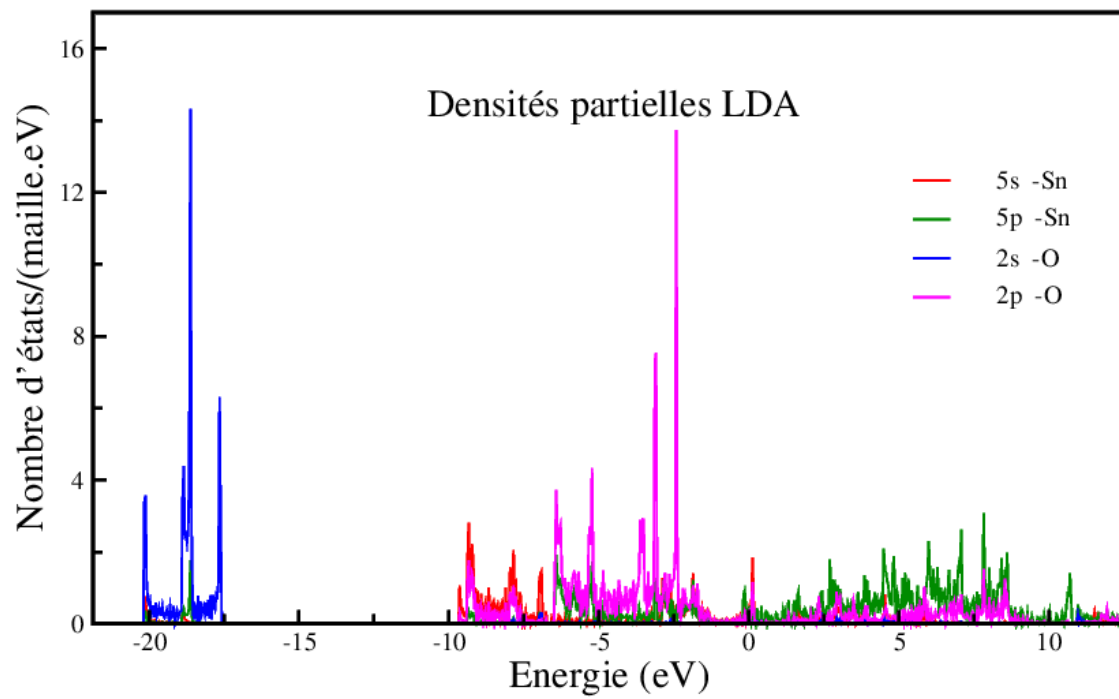


Figure 4.10 : Densités partielles calculées par la LDA.

Références du chapitre IV

- [1] Bilbao crystallographic server: <http://www.cryst.ehu.es>
- [2] J. Allen, D.O. Scanlon, S.C. Parker and G.W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **112**, (2011) 19916.
- [3] I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourca de and J. C. Jumas, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 1896.
- [4] H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Kimura, M. Hirano and H. Hosono, *PSS (a)* **206**, (2009) 2187–2191.
- [5] B. Thangaraju and P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, (2000) 542.
- [6] H. J. Terpstra, R. A. de Groot and C. Haas, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 11690.

Les propriétés optiques

CHAPITRE VI

Les propriétés optiques

5.1 Introduction

Ce dernier chapitre sera consacré au calcul des propriétés optiques de l'oxyde d'étain. Nous étudierons les propriétés optiques de notre matériau en interaction avec une onde électromagnétique de fréquence ν dans les deux approximations GGA et GGA+vdW. On calculera en particulier les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'absorbance, la réflectance et la transmittance pour une énergie de l'onde électromagnétique incidente variant de 0 à 20 eV.

5.2 Principales grandeurs optiques :

Si on irradie un cristal avec un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , de pulsation ω , d'énergie $\hbar\omega$, et d'intensité incidente I_0 , une partie I_a sera absorbée I_r , une autre partie sera réfléchie et la dernière partie I_t sera transmise (Figure 5.1).

On définit alors trois principales grandeurs optiques suivantes :

- La transmittance :
$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (5.1)$$

- La réflectance :
$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (5.2)$$

- L'absorbance :
$$A = \frac{I_a}{I_0} \quad (5.3)$$

Ces trois grandeurs sont reliées à la fonction diélectrique complexe, cette fonction est déterminée par les probabilités et énergies de transition électroniques directes entre la bande de valence et la bande de conduction [1] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (5.4)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire.

La fonction $\varepsilon(\omega)$ représente la réponse optique d'un matériau à une radiation électromagnétique de fréquence ω [2, 3].

On calcule $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état occupé $|\mathbf{kn}\rangle$ (état fondamental) et de l'état inoccupé $|\mathbf{kn}'\rangle$ (état excité) selon des règles de sélection bien définies [4] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2}\right) \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle|^2 f(\mathbf{kn}) \times (1 - f(\mathbf{kn}')) \delta(E_{\mathbf{kn}} - E_{\mathbf{kn}'} - \hbar\omega) \quad (5.5)$$

ω est la fréquence de l'onde incidente, $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, \mathbf{p} est l'opérateur moment dipolaire, $\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle$ représente les éléments de la matrice du moment dipolaire, $f(\mathbf{kn})$ est la fonction de distribution de Fermi, e est la charge de l'électron et V est le volume de la maille primitive.

On calcule la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ selon les relations de Kramers-Kronig [5,6]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.6)$$

Où M est la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par:

$$M = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right) \quad (5.7)$$

Le calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous permet de calculer les propriétés optiques du matériau [7-9]:

- L'indice de réfraction $n(\omega)$ par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.8)$$

- Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.9)$$

- Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{c \cdot n} \quad (5.10)$$

- La réflectivité optique $R(\omega)$ par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.11)$$

- L'absorbance $A(\omega)$ par la relation:

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot d) \quad (5.12)$$

- La transmittance $T(\omega)$ par la relation :

$$T(\omega) = 1 - (R(\omega) + A(\omega)) \quad (5.13)$$

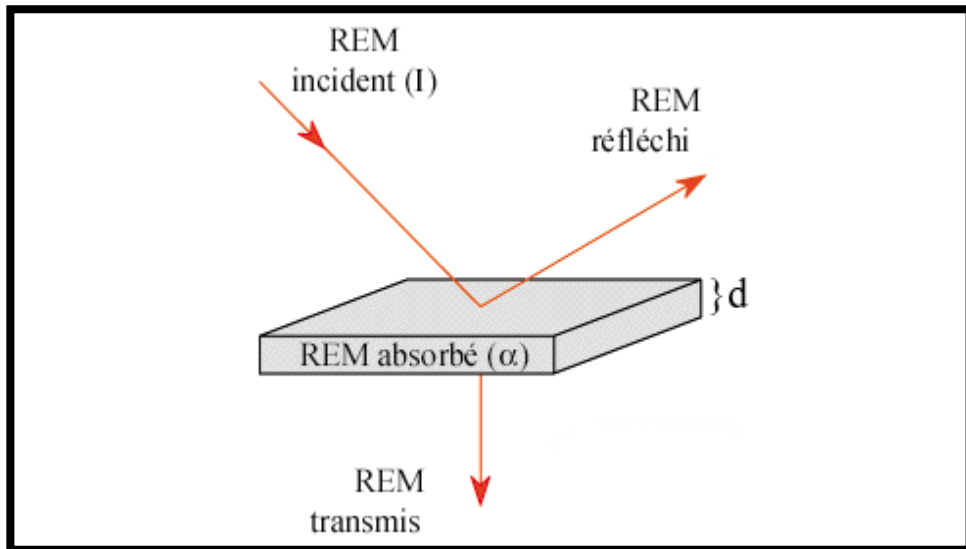


Figure 5.1 : Transmission, Réflexion et Absorption d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur d .

5.3 Calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$

Pour le calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ dans les deux approximations GGA et GGA+vdW, on a choisi le même nombre $13 \times 13 \times 10$ de points k que pour le calcul de bandes d'énergie ainsi que la même énergie de coupure 570 eV.

À cause de l'asymétrie de la structure tétragonale du SnO ($a = b \neq c$), on a calculé dans l'intervalle d'énergie de 0 à 20 eV, la partie réelle et la parties imaginaire :

- $\varepsilon_{1\perp}$ et $\varepsilon_{2\perp}$ pour une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} perpendiculaire (\vec{E}_{\perp}) à l'axe c .
- $\varepsilon_{1//}$ et $\varepsilon_{2//}$ pour une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} parallèle ($\vec{E}_{//}$) à l'axe c .

Les résultats des calculs dans les approximations GGA et GGA+vdW sont représentés dans la Figure 5.2.

On remarque que les courbes de $\varepsilon_{1\perp}$ et de $\varepsilon_{1//}$ et les courbes de $\varepsilon_{2\perp}$ et de $\varepsilon_{2//}$ sont différentes, pour les deux approximations reflétant l'anisotropie des propriétés optiques de notre matériau.

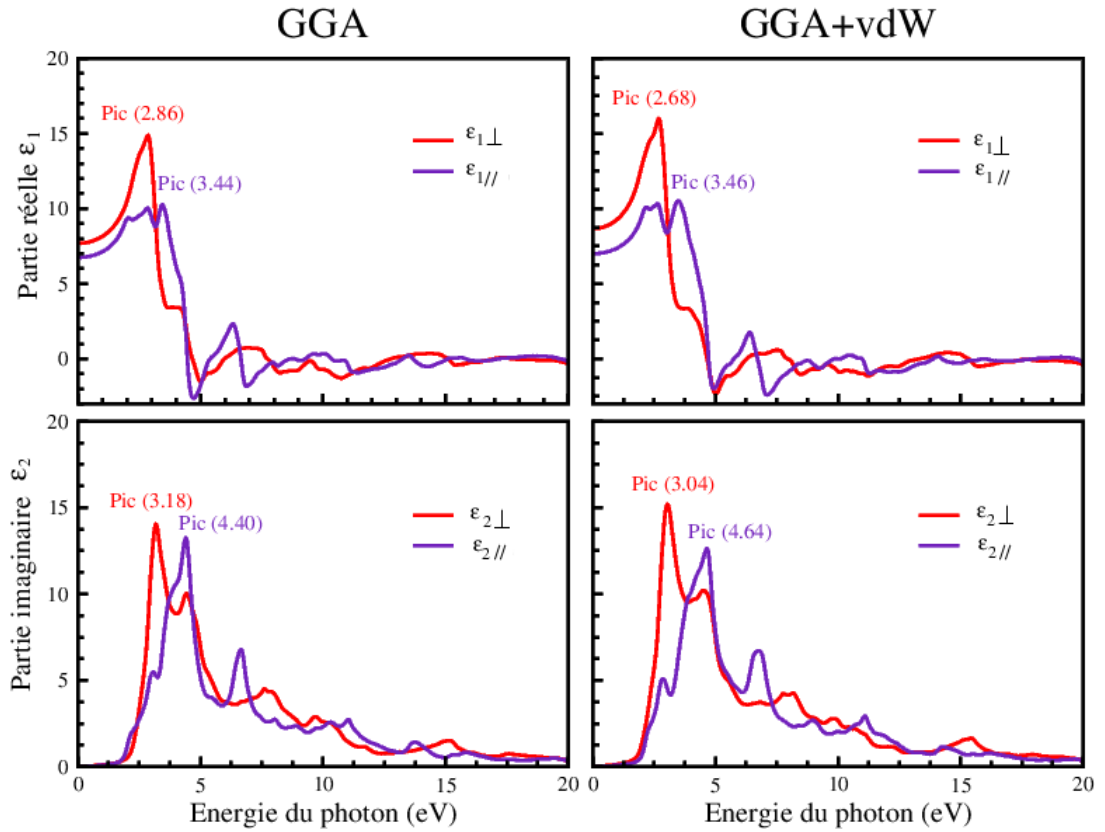


Figure 5.2: Les courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations GGA et GGA+vdW.

Tout matériau est caractérisé par sa constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui représente la valeur de $\epsilon_1(\omega)$ pour la fréquence $\omega = 0$. Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique pour le α -SnO sont $\epsilon_{1\perp}(0) = 7.73$ et $\epsilon_{1//}(0) = 6.73$ supérieures aux valeurs théoriques de la référence [10]. Pour l'approximation GGA+vdW, elles sont de $\epsilon_{1\perp}(0) = 8.68$ et $\epsilon_{1//}(0) = 7.09$. Pour la courbe de la GGA, les principaux pics de $\epsilon_{1\perp}(\omega)$ et $\epsilon_{1//}(\omega)$ se situent à 2.86 eV et 3.44 eV respectivement. Pour la GGA+vdW, ils se situent à 2.68 eV et 3.46 eV pour $\epsilon_{1\perp}(\omega)$ et $\epsilon_{1//}(\omega)$ respectivement. Ces quatre pics appartiennent au spectre visible selon le tableau 5.1 de la NASA [11].

Band	Wavelength	Frequency	Energy	No. of decades
Ionospheric Cutoff of the Earth	15-30 m	10-20 MHz	---	---
Radio: meter+	> 100 cm	<300 MHz	---	>3.0
Radio: cm + dm	1-100 cm	0.3-30 GHz	---	2.0
Radio: mm	0.1-1 cm	30-300 GHz	---	1.0
Sub-mm/THz	0.01-0.1 cm	0.3-3 THz	0.001-0.01 eV	1.0
IR	1-100 um	3-300 THz	0.01-1.2 eV	2.0
Near-IR	7000-10000 Å	0.3-0.43 PHz	1.2-1.8 eV	0.15
Visible	3200-7000 Å	0.43-0.94 PHz	1.8-3.9 eV	0.3
UV	900-3200 Å	0.94-3.33 PHz	3.9-14 eV	0.6
EUV	100-900 Å	3.33-30 PHz	14-124 eV	1.0
X-ray: Full	0.25-100 Å	30-120 PHz	0.12-50 keV	2.6
[X-Ray: Soft	2.5-100 Å	0.03-1.2 EHz	0.12-5 keV	1.6]
[X-Ray: Hard	0.25-2.5 Å	1.2-12 EHz	5-50 keV	1.0]
Gamma-ray	<0.25 Å	>12 EHz	>50 keV	>8.0
[Gamma-ray: VHE	<2.5E-07 Å	>12 YHz	>50 GeV	>2.0]
Highest-energy* cosmic photon	7.7E-10 Å	3870 YHz	~16 TeV*	---

Tableau 5.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique [11].

L'allure des courbes de $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{2//}(\omega)$ est presque similaire mais avec des intensités spectrales différentes et un décalage vers les hautes énergies de la courbe de $\varepsilon_{2//}(\omega)$ par rapport à celle de $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ pour chaque approximation.

Le seuil d'absorption optique pour les approximations GGA et GGA+ vdW sont de l'ordre de 1.9 eV et 2 eV respectivement qui appartiennent au spectre visible. Ces valeurs correspondent aux gaps directs au point Γ pour la GGA et au point M pour la GGA+vdW. Les différents pics apparaissant dans la partie imaginaire sont liés aux énergies de transition directe des électrons de différents niveaux occupés de la bande de valence vers des états inoccupés de la bande de conduction. Les pics les plus prononcés de $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ sont situés à 3.18 eV et 3.04 eV pour la GGA et la GGA+vdW respectivement appartenant toutes les deux au spectre visible. Les pics les plus prononcés de $\varepsilon_{2//}(\omega)$ sont situés à 4.4044 eV et 4.6446 eV pour la GGA et la GGA+vdW respectivement appartenant tous les deux au spectre ultra-violet (UV). Tous ces pics proviennent en majorité des transitions directes des états électroniques O-2p dominant le haut de la sous bande de valence BV1 vers les états Sn-5p vides du bas de la bande de conduction.

5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$:

Pour une étude plus approfondie des propriétés optiques de l'oxyde d'étain, on a calculé l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$ d'un film d'épaisseur de 50 \AA pour une onde électromagnétique de champs électrique \vec{E} perpendiculaire (\vec{E}_\perp) et parallèle (\vec{E}_\parallel) à l'axe c pour les deux approximations GGA et GGA+vdW. Ces calculs ont été réalisés en utilisant les relations (5.10), (5.11), (5.12) et (5.13). Les résultats des calculs sont représentés dans la Figure 5.3. Le caractère anisotrope des propriétés optiques de notre matériau se confirme par ces trois grandeurs optiques calculées.

L'absorbance $A(\omega)$ est liée au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ qui est proportionnel à la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. Ce qui s'est traduit par un seuil d'absorbance se situant à 1.9 eV et 2.0 eV pour la GGA et la GGA+vdW respectivement comme pour $\varepsilon_2(\omega)$.

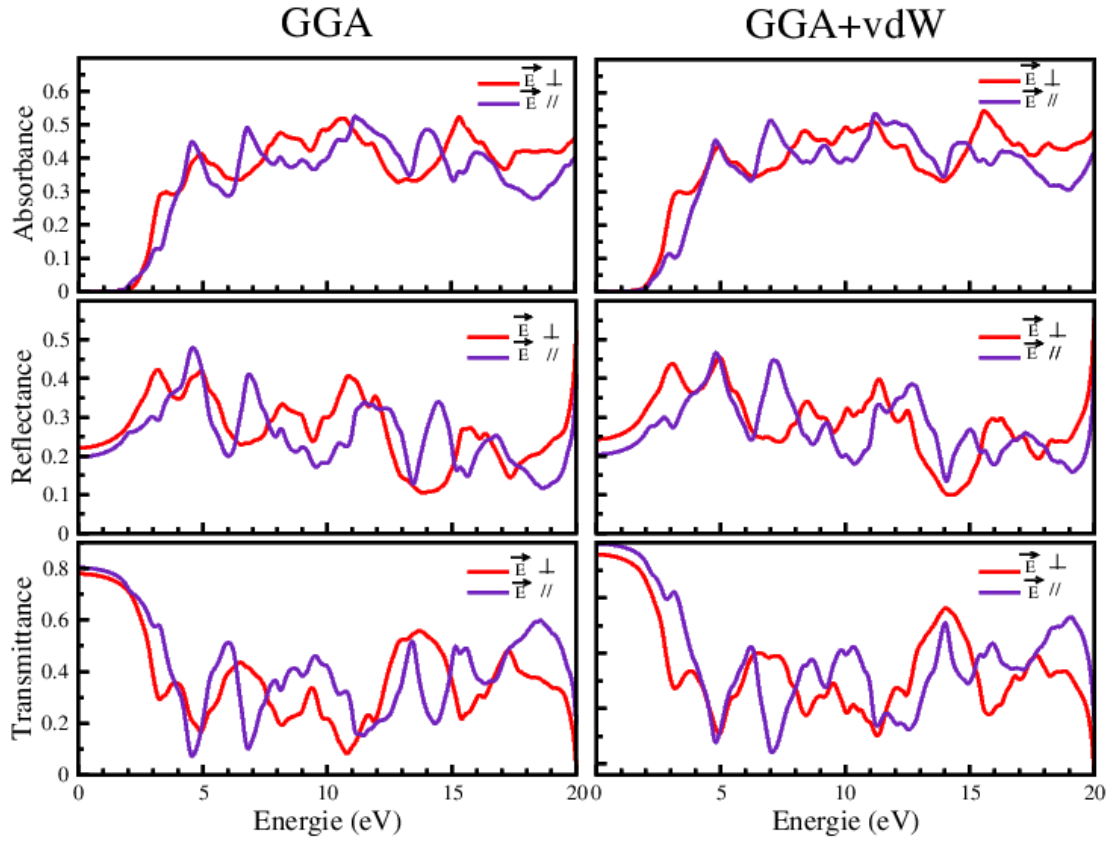


Figure 5.3: Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la réflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde d'étain alpha, calculées par la GGA et la GGA+vdW.

Pour le domaine visible, le semi-conducteur α -SnO présente une absorption qui atteint un maximum aux alentours de 30% dans l'intervalle [3.2 eV; 3.9 eV]. La réflexion dans le domaine visible varie de 24.7 % à 48.3%.

Pour le domaine ultraviolet UV, l'absorbance varie entre 38.2 % et 53.6 %. Les pics maximums pour \vec{E}_{\perp} sont de 51.85 % et 51.05 % aux énergies 10.658 eV et 11.171 eV pour la GGA et la GGA+vdW respectivement. Les pics maximums pour $\vec{E}_{//}$ sont de 52.40 % et 53.63 % aux énergies 11.131 eV et 11.216 eV pour la GGA et la GGA+vdW respectivement. La réflectance varie quant à elle de 10 % à 47.87 %. Elle présente un pic maximum de 41.89% et 45.42% aux énergies respectives 4.904 eV et 4.964 eV pour \vec{E}_{\perp} pour la GGA et la GGA+vdW respectivement. Elle présente un pic maximum de 47.87% et 46.60% pour les énergies respectives 4.604 eV et 4.804 eV pour $\vec{E}_{//}$ pour la GGA et la GGA+vdW respectivement.

Pour le domaine ultraviolet extrême (UVE), l'absorbance varie entre 27.8 % et 54.4 %. Les pics maximums sont de 51.2 % et 54.4 % pour les énergies 15.154 eV et 15.572 eV respectivement et cela pour la GGA et la GGA+vdW dans la direction \vec{E}_{\perp} . Les pics maximums sont de 48.2% et 46.1 % pour les énergies 14.613 eV et 14.152 eV respectivement et cela pour la GGA et la GGA+vdW dans la direction $\vec{E}_{//}$. La réflectance varie, quant à elle, de 9.9 % à 55.5 % .

La transmittance varie de 7.4 % à 80.1 % le long de l'intervalle énergétique [0 eV; 20 eV]. Le maximum de 80.1 % pour $\omega \rightarrow 0$ eV et le minimum de 7.4 % pour l'énergie 4.6 eV appartenant au spectre ultraviolet.

On en déduit que notre matériau présente une bonne absorbance à la fin du spectre visible et tout le long des spectres UV et EUV. Il présente une bonne réflectivité le long de l'intervalle énergétique étudié.

Références du chapitre VI

- [1] N.V. Smith, *phys. Rev. B* 3 (1971) 1862 .
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*; Wiley: New York, (1996).
- [3] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 045112.
- [4] S. Saha, T.P. Sinha et A. Mookerjee, *Phys. Rev. B* **62**, (2000) 8828.
- [5] H.A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como* **2**,(1927) 545.
- [6] R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, (1926) 547.
- [7] M.F. Li, *Physics of Semiconductor*, Science Press, Beijing, (1991).
- [8] R.C. Fang, *Solid Spectroscopy*, Chinese Science Technology University Press, Hefei (2003).
- [9] Y. Zhang et W.M. Shen, *Basic of Solid Electronics*, Zhe Jiang University Press, Hangzhou, (2005).
- [10] Q.J.Liu, Z.T.Liu, L.P.Feng, *Comput .Mater .Sci* .**47** (2010) 1016.
- [11] National Aeronautics and Space Administration (NASA):
<https://heasarc.gsfc.nasa.gov/docs/heasarc/headates/spectrum.html>
- [12] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, London, England: Butterworths Scientific Publications(1991).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain dans sa phase tétragonale (α -SnO) à l'aide du code VASP.

Les investigations sur les propriétés structurales de α -SnO se sont portées sur le calcul des paramètres de sa maille primitive, de son module de compression et de sa dérivée et de l'énergie de cohésion. Les résultats obtenus pour les trois approximations LDA, GGA et GGA+vdW concordent bien avec les résultats théoriques de la littérature. Comparés aux valeurs expérimentales, les paramètres structuraux calculés par la LDA sont proches mais sous-estimés. Pour la GGA, la valeur du volume est surestimée (+7.76 %) due essentiellement à la surestimation de son paramètre c à cause de la négligence de l'interaction d'attraction de van der Waals entre les couches du α -SnO. Pour en remédier, on a ajouté cette faible interaction d'attraction, les résultats se sont nettement améliorés (+1.46 %). Les meilleurs résultats pour les paramètres sont ceux calculés par la GGA+vdW. L'énergie de cohésion calculée confirme la stabilité de notre matériau. Nos résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats théoriques, inférieures au résultat expérimental disponible.

Pour les propriétés électroniques, la GGA et la GGA+vdW confirment que le α -SnO est un semi-conducteur à gap indirect en concordance avec l'expérience. La valeur de ce gap est de 0.6245 eV et de 0.2722 eV pour la GGA et GGA+vdW respectivement. Le meilleur résultat est celui de la GGA comparé au gap expérimental. La LDA est en totale discordance car elle prédit un comportement métallique du α -SnO.

Concernant les propriétés optiques, on a calculé la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} perpendiculaire à l'axe (c) et pour un champ parallèle à l'axe (c) d'un échantillon d'épaisseur de 50 Å dans l'intervalle d'énergie [0 eV, 20 eV]. Les courbes des résultats obtenus ont présenté une différence dans l'intensité et les positions des pics affirmant l'anisotropie des

propriétés optiques de la phase tétragonale dans les deux différentes directions de polarisation. Le calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique nous permet de calculer l'absorbance, la réflectance et la transmittance de notre matériau. On a trouvé que le seuil d'absorption optique appartient au spectre visible. Le α -SnO possède une absorbance pouvant aller jusqu'à atteindre 30% pour le spectre visible, 53.6 % pour UV et 54.4 % pour EUV. Selon le spectre électromagnétique étudié (visible, ultra-violet UV et ultra-violet extrême EUV). La réflectance atteint 48% pour les spectres visible et UV et atteint 55.5 % pour EUV.

La transmittance présente un maximum de 80.1 % à la limite $\omega \rightarrow 0$ eV et un minimum de 7.4 % pour l'énergie 4.6 eV appartenant au spectre ultraviolet.

On en déduit que notre matériau présente une bonne absorbance à la fin du spectre visible et tout le long des spectres UV et EUV. Il présente une bonne réflectivité le long de l'intervalle énergétique étudié.

On espère que cette étude théorique des différentes propriétés de notre matériau seront une base pour des études l'expérimentales pour une future application du α -SnO dans des dispositifs optoélectroniques.