

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire de Master

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

Etude théorique de l'effet des sites vacants réguliers sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde d'étain (SnO_2).

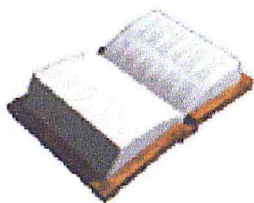
Par :

BOUCHELAREM NAIMA

Devant le jury composé de :

M. DERBAL	MCA, Univ. Blida1	Président
A. BOUMEDDIENE	MCB, Univ. Blida1	Examineur
F. BOUAMRA Epouse KHALI	MCB, Univ. Blida 1	Rapporteur

Blida, Octobre 2015



« Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui le regardent sans rien faire »

[Albert Einstein]

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير الشوائب الذاتية على الخصائص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية للحجم SnO_2 باستخدام نظرية دالة الكثافة B3LYP-LCAO-DFT الدورية. دراسة الشوائب في الـ: SnO_2 يتطلب تشكيل خلية مركبة Sn_8O_{16} . شوائب موضعية مثل شواغر الأوكسجين أو القصدير و تعديلها لخصائص المواد. تثبت حساباتنا أن وجود نقص القصدير ينتج حالة مغناطيسية في الخلية المركبة Sn_7O_{16} . النتائج المتحصل عليها قمنا بإثبات صحتها من خلال رسم مستويات الطاقة، DOS، LDOS، PDOS، كثافة الشحنة التفاضلية وتحليل Mulliken و النتائج النظرية المتحصل عليها من قبل.

كلمات مفتاحية: الكتلة SnO_2 ، DFT، الشوائب الذاتية، شواغر الأوكسجين أو القصدير، المغناطيسية.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les effets des défauts intrinsèques sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de SnO_2 bulk en utilisant l'approximation LCAO-DFT-B3LYP périodique à l'aide du programme CRYSTAL09. L'étude de la présence de défauts dans le SnO_2 nécessite l'utilisation d'une supercellule (Sn_8O_{16}). Nos calculs montrent que la présence d'un déficit en étain produit un ordre ferromagnétique dans la supercellule Sn_7O_{16} à courte distance. Les résultats obtenus ont été justifiés et discutés à travers le diagramme de la structure de bandes d'énergie, DOS, LDOS, PDOS, la densité de charge différentielle et l'analyse de Population de Mulliken et les résultats des autres travaux.

Mots clés : SnO_2 bulk, DFT, défauts intrinsèques, sites d'oxygène ou d'étain vacants, ferromagnétique.

Remerciements

« Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant de me donner l'occasion de poursuivre mes études à l'université de Blida 1 »

Ce travail a été mené au sein du laboratoire « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université de Blida 1.

J'exprime mes sincères remerciements et ma grande gratitude à Madame F. BOUAMRA pour avoir accepté d'être la promotrice de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordée. Je voudrais la remercier de m'avoir épaulé et d'avoir amélioré mes connaissances scientifiques.

Mes remerciements vont également au Monsieur M. DERBAL directeur de laboratoire LASICOM à l'Université de Blida 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je remercie chaleureusement le Docteur A. BOUMEDIENNE, d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire.

Mes remerciements chaleureux sont aussi adressés aux Chef de département de physique Madame OUIR de l'Université Saad Dahlab Blida 1.

Un grand merci à tout les autres membres du laboratoire « LASICOM » : B. REKIK, A. DEMIAI, S. HAIRECHE, H. OULD ARAB.....

Aucun travail n'est possible dans l'isolement, c'est pourquoi je tiens à exprimer ma profonde à toutes celles et ceux qui m'ont apporté leur soutien, leur amitié ou leur expérience parfois sans le savoir ou du moins sans mesurer la portée de leur influence. Finalement, je dédie ce travail à tous mes camarades du group, à tous mes chères copines, à tous mes chers amis pour les moments inoubliables qui on a passé ensemble.

Je remercie chaleureusement mes parents, et toutes mes familles.

Table des matières

Résumés	
Remerciements	
Tables des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE.....	16
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	19
1- Introduction.....	19
2- Propriétés structurales, électriques, optiques et magnétiques de SnO ₂	20
2-1- Propriétés structurales.....	20
2-2- Propriétés optiques et électriques.....	23
2-3- Propriétés électroniques de l'oxyde d'étain.....	24
2-4- Propriétés magnétiques de l'oxyde d'étain.....	28
3- Conclusion.....	29
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE.....	31
1- Introduction.....	31
2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	32
3- La méthode de Hartree-Fock (HF).....	33
3-1- Approximation du champ moyen de Hartree.....	33
3-2- Méthode Hartree-Fock.....	34
4- Procédure HF-Roothan et calcul de l'énergie totale.....	35
5- Méthodes Post-Hartree-Fock.....	38
5-1- Les méthodes dites d'Interaction de configuration (IC).....	38

5-2- Méthode de Moller-Plesset d'ordre n (MPn).....	39
6- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	40
6-1- Méthode de Hohenberg-Kohn (HK).....	40
6-2- Equations de Kohn et Sham (KS).....	42
6-3- Fonctionnelles d'échange-correlation.....	43
6-3-1- Approximation de gradient généralisé (GGA).....	44
6-3-2- Fonctionnelle hybride (B3LYP).....	44
6-3-3- Approximation de la densité locale (LDA).....	45
7- Le modèle d'Heisenberg.....	46
8- Modèle de Stoner.....	47
9- Modèle d'Hubbard.....	48
10- Bases d'orbitales atomiques.....	51
11- Théorème de Bloch.....	54
12- Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin.....	54
13- L'analyse de la population de Mulliken (1955).....	55
14- Présentation du programme CRYSTAL.....	56
14-1- La méthode de résolution SCF-LCAO.....	58
15- Conclusion.....	59
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	61
1- Introduction.....	61
2- Modèles géométriques et détails de calcul.....	61
3- Tests de convergence d'énergie totale et des paramètres de maille.....	67
4- Procédure d'optimisation.....	69
5- Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de bulk Sn_8O_{16} en présence des sites de Sn vacants.....	70
5-1- Etude des propriétés structurales.....	70

5-2- Etude des propriétés électroniques: la structure de bande d'énergie et la densité d'état.....	75
5-2-1- Effet de la relaxation sur la densité d'état.....	75
5-2-2- Etude de la structure de bande d'énergie et la densité d'état.....	76
5-2-2-1- Structure de bande d'énergie.....	76
5-2-2-2- Densité d'états.....	79
5-2-3- Densité de charge différentielle.....	85
5-3- Etudes des propriétés magnétiques.....	86
6- Conclusion.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	90
BIBLIOGRAPHIE.....	93
ANNEXE.....	99

Liste des figures

Figure 1-1: Sn-O diagramme de phase	21
Figure 1-2: La structure de type cassitérite	21
Figure 1-3: La structure cristallographique de SnO	21
Figure 1-4: Structure cristallographique de l'oxyde d'étain. (a) : la maille élémentaire, (b) : la structure Rutile	22
Figure 1-5: Représentation de la première zone de Brillouin du réseau réciproque de SnO ₂	23
Figure 1-6: Transmission optique en fonction de la résistivité du film du SnO ₂	23
Figure 1-7: Résistance de SnO ₂ en fonction de la température. 1 : SnO ₂ sans recuit ; 2 et 3 : recuit à l'air ; 2a et 3a : recuits sous Ar ; 4 : recuit sous 0.06 atm d'O ₂ pendant 282h ; 5-10 : recuit sous 1 atm d'oxygène durant 71h et 161h ; SnO ₂ dopé avec Sb	24
Figure 1-8: Diagramme énergétique du SnO ₂	25
Figure 1-9: Structure de bande d'énergie de SnO ₂ bulk, la longue des points et des directions de haute symétrie	26
Figure 1-10: La densité d'états DOS de haut de bande de valence de bulk et de surface (110) de SnO ₂ . La densité d'état partielle de SnO ₂ bulk est représentée en trait continu	26
Figure 1-11 : Densité d'états totale du bulk SnO ₂ [33] : (a) : en présence de déficits en étain, (b) : sans déficits et (c) : en présence de déficits en oxygène (d) structure de bandes d'énergie en présence de déficits en oxygène [34]	27
Figure 2-1: Représentation de la cellule élémentaire primitive dans un réseau direct et les vecteurs de translation et de position fondamentaux	36
Figure 2-2 : Illustration schématique des interactions d'échange. a) échange direct, b) superéchange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants	47

Figure 2-3 : Système bidimensionnel d'électrons évoluant sur un réseau carré de N sites	50
Figure 2-4 : A gauche, les deux bandes du modèle de Hubbard, lorsque U est plus beaucoup grand que la largeur de bande t. à droite les énergies propres de l'hamiltonien d'Hubbard pour les électrons qui n'interagissent pas ($U = 0$).le faible remplissage de bande continue implique un comportement de conduction	51
Figure 2-5 : Structure de programme CRYSTAL	57
Figure 2-6 : Algorithme de Champ Self Consistent (SCF)	58
Figure 2-7 : Détail d'un cycle SCF dans le programme CRYSTAL	59
Figure 3-1 : (a) : Cellule élémentaire de bulk SnO_2 et (b) : modèle de supercellules $(2 \times 2 \times 1)_p$ de SnO_2 . Les sphères de couleurs grise et rouge désigne, respectivement, les atomes Sn et O	63
Figure 3-2 : Modèles géométriques de la supercellule Sn_8O_{16} en présence de sites vacants. (a), (b), (c) et (d) les structures les plus stables en présence de sites vacants en oxygène correspond aux rapports atomiques 6.66%, 14.28% 33.33% et 60% respectivement. (e) et (f) les structures les plus stables en présence de sites vacants en étain correspond au rapport atomique 14.28%	66
Figure 3-3 : Paramètres de mailles a, c et u de la structure rutile SnO_2	68
Figure 3-4 : Labels des atomes Sn et O dans la supercellule Sn_7O_{16} obtenus de l'output	70
Figure3-5 : Vue perspective avec représentation des paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) des ions de la structure relaxée Sn_8O_{16} en présence de site vacant en Sn. La sphère blanche représente le site Sn vacant. (a) : projection suivant la direction (oz). (b) : projection sur le plan (xoy)	71
Figure 3-6 : Longueurs de liaisons Sn----O et les angles localisées dans une partie de la supercellule. (a) : Sn_8O_{16} relaxée. (b) : Sn_7O_{16} non relaxée. (c) : Sn_7O_{16} relaxée	73
Figure 3-7 : Densité d'état totale (DOS) des structures non relaxée et relaxée. (a) : Sn_8O_{16} et (b): Sn_7O_{16}	75
Figure 3-8 : Structure de bandes d'énergie des systèmes stables (a) : Sn_8O_{16} relaxée et (b) : Sn_7O_{16} relaxée	77

- Figure 3-9 : Densité d'état totale (DOS) des structures relaxée. (a) : Sn_8O_{16} et (b):
 Sn_7O_{16} 79
- Figure 3-10 : Densité d'états projetée sur l'environnement (LDOS) ; (a) : système
 Sn_8O_{16} relaxée. (b) : système Sn_7O_{16} relaxée 80
- Figure 3-11 : Densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut
de BV et du bas de BC de la supercellule Sn_7O_{16} relaxée 82
- Figure 3-12: Charge de valence et de recouvrement entre proches voisins. (a) :
 Sn_8O_{16} relaxée (b) : Sn_7O_{16} non relaxée (c) : Sn_7O_{16} relaxée 83
- Figure 3-13: Représentation du terme d'échange dans la densité d'état totale 87

Liste des Tableaux

Tableau 1-1: Quelques propriétés physiques du SnO ₂	21
Tableau 3-1 : Valeurs des énergies totales en fonction de l'état de spin et des sites vacants créés	67
Tableau 3-2: Energie totale en fonction de $n_\alpha - n_\beta$ de la supercellule, de la cellule primitive et de l'unité SnO ₂ de la structure rutile	68
Tableau 3-3: Paramètres de maille a, c (en Å) et u représentés dans la figure 3-3	69
Tableau 3-4 : Déplacements $\Delta x, \Delta y$ et Δz des ions Sn et O dans la supercellule Sn ₈ O ₁₆ et Sn ₇ O ₁₆	72
Tableau 3-5 : Longueurs et angles des liaisons des matrices Sn ₈ O ₁₆ , avant et après relaxation, sans et avec déficit en Sn	74
Tableau 3-6 : Valeurs des énergies de gap des deux structures Sn ₈ O ₁₆ et Sn ₇ O ₁₆ avant et après relaxation	78
Tableau 3-7 : Charge de recouvrement entre le site (XX) et ses proches voisins des ions d'oxygènes dans la supercellule Sn ₇ O ₁₆	84
Tableau 3-8 : Charge totale et état d'oxydation en unité $ e $ de site (XX) vacant et les ions d'étain et d'oxygène les plus proches voisins dans la supercellule Sn ₇ O ₁₆	84
Tableau 3-9. Densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ de la supercellule Sn ₇ O ₁₆ relaxée. La charge différentielle varie entre -0.02 et +0.02	85
Tableau 3-10: Moment magnétique en unité de Bohr, la différence d'énergies de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique et la valeur de terme d'échange	87

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

B	B3LYP	Becke à 3 paramètres ; Lee, Yang et Par.
	B88	Becke 1988.
	BS	Basis set.
	BC	Band de conduction.
	BV	Band de valence.
C	CBM	Band Conduction Minimum.
	CI	Interaction de configuration.
	CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital.
D	DFT	Density functional theory.
	DOS	Density of states.
E	ECP	Electron Core Effectif potential.
	Eg	Energie de gap.
F	FBZ	First Brillouin Zone.
G	GGA	Gradient Generalized Approximation.
	GTO	Gaussian Type Atomic Orbital
H	HF	Hartree-Fock.
	HK	Hohenberg-Khon
K	KS	Khon-Sham.
L	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital.
	LDA	Local Density Approximation
	LSDA	Local Spin Density Approximation.
	LDOS	Layer Density of States.
	LYP	Lee-Yang-Parr.
M	MPn	Moller-Plesst d'ordre n.
O	OA	Orbital Atomic.

	OC	Orbital Crystalline.
P	PDOS	Partial Density of States.
	PGTO	Primitive Gaussian Type Orbital.
	PW91	Perdew et Wang 1991.
S	SCF	Self-Consistent Field.
	STO	Slater Type atomic Orbital.
	STO-NG	Slater Type Orbital using N Gaussian function.
	SV-DZ	Split Valence-Double Zeta.
	SV-TZ	Split Valence-Triple Zeta.
T	TCO	Transparent Conducting Oxide.
V	VBM	Valence Band Maximum.
	VWN	Formule de Vosko, Wilk et Nusair.

Introduction générale

Introduction générale

Durant la dernière décennie, les oxydes des métaux attirent l'attention des chercheurs en raison de leurs intérêts sur tous les plans théoriques et technologiques. Les applications diverses de ce type d'oxydes telles que: la fabrication des céramiques, les dispositifs électronique, les cellules photovoltaïques [1, 2], la catalyse hétérogène et l'enregistrement magnétique [3, 4] même dans le domaine médical par exemple la détection des espèces cancéreux et IRM [5]. Les études effectuées sur les oxydes métalliques (SnO_2 , GeO_2 , RuO_2 , TiO_2 , MnO_2 , IrO_2 , VO_2 ,...etc.), se sont basées sur l'amélioration des propriétés physiques (structurales, électriques, électroniques, optiques et magnétiques) de ces derniers que ce soit par des modèles théoriques ou par des techniques expérimentaux. L'amélioration des propriétés physiques est réalisée par deux manières différentes : (i) la création des défauts intrinsèques ou on crée des déficits et (ii) la création des défauts extrinsèques, ceci est réalisée par l'ajout d'additifs (atomes étrangères).

Parmi ces oxydes, l'oxyde d'étain SnO_2 appartient à cette classe de matériaux oxydes conducteurs et transparents (TCO). Le SnO_2 combine entre la haute conductivité électrique et la transparence dans le visible, existe à l'état massif et en faible dimensionnalité sous forme de couches minces, ultra minces, nanostructures (agrégats supportés). Dans son état massif, l'oxyde d'étain est un matériau cristallin isolant, lorsqu'il est déposé en couches minces sur un substrat, il devient conducteur [6, 7]. Ces caractéristiques fait d'eu un bon candidat pour les applications citer précédemment. L'amélioration de ses propriétés spécialement les propriétés électroniques et magnétiques qui a fait l'objet de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, est réalisée par la présence de défauts intrinsèques tel que les déficits en oxygène ou en étain ou les deux à la fois et le dopage avec des additifs des métaux de transition. La création des déficits en oxygène ou bien le dopage par des additifs de métaux de transition soit par substitution, insertion ou bien par substitution et insertion permis la création d'une nouvelle distribution de charge dans le système, donc l'amélioration des propriétés électriques et magnétiques. Expérimentalement, pour réaliser ces études il est nécessaire d'utiliser des systèmes de taille assez grande. Théoriquement, on utilise des grandes cellules dites Supercellule. C'est dans ce contexte que ce travail de mémoire a été inscrit. Dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques de

l'oxyde d'étain à l'état massif nous avons créé des déficits dans la matrice de SnO_2 .

Pour cela, nous avons procédé à étudié théoriquement les différentes structures du SnO_2 massif en présence de déficits. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du code de calcul CRYSTAL09. En utilisons l'approximation de la fonctionnelle de densité LCAO-DFT-B3LYP périodique. Pour être dans la même approche que l'expérimental, nous avons utilisé des supercellules (2x2x1) composées de 24 atomes. Le choix des structures stables c'est basé sur deux paramètres, l'énergie totale et le temps de calcul minimal. La présence ou non de l'ordre ferromagnétique est vérifiée à travers l'analyse des diagrammes de la densité d'état.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous avons représenté une synthèse des travaux surtout sur les propriétés physiques de l'oxyde d'étain, on se focalise sur la présence de l'ordre ferromagnétique dans l'oxyde d'étain massif. Dans le deuxième chapitre, nous avons représenté un résumé des approches théoriques utilisées dans notre travail. En plus, et dans le but d'enrichir notre bibliothèque théorique dans le domaine du magnétisme, nous avons représenté un rappel plus au moins détaillé sur le modèle de Hubbard. Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et aux discussions. Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale dans laquelle sont résumés les résultats intéressants et nous présentons les perspectives.

Chapitre 1:

Etat de l'art

2- Propriétés structurales, électriques, optiques et magnétiques de SnO_2 .

2-1. Propriétés structurales

Comme nous l'avons déjà dit, l'oxyde d'étain est un matériau faisant partie de la famille des TCO. Il a été le premier TCO à être commercialisé [16].

Le diagramme de phase (figure 1-1) montre l'existence de différentes phases de l'oxyde d'étain avec deux principales phases [17] : SnO_2 et SnO .

✚ Dioxyde d'étain (IV) ou oxyde stannique (SnO_2) :

Qui se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale (figure 1-2). La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue depuis plus de 5000 ans. L'oxyde d'étain (SnO_2) est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1600°C) [18]. La phase SnO_2 est la forme la plus stable et elle peut contenir des déficits en oxygène. Le dioxyde d'étain trouve des applications dans le développement de capteurs de gaz [19], de cellules photovoltaïques, de photoconducteurs, de couches conductrices transparentes.

✚ Monoxyde d'étain (II) ou oxyde stanneux (SnO)

Le SnO est une structure réductrice (figure 1-3). Instable dans l'air, de couleur marron-noir [20]. Le monoxyde d'étain est moins bien caractérisé que SnO_2 .

Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise dans une structure tétragonale de type rutile (Figure 1-4-b) avec un groupe d'espace $P42/mnm$ ou D_{4h}^{14} . Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène de coordonnées : $\left\{ (u, u, 0); (1-u, 1-u, 0); \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}\right) \right\}$ avec $u=0.306$ et l'étain occupe la position: $(0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ et $a=0.673$ [21]. La maille élémentaire est quadratique (figure 1-4-a), les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a = b = 0.4737 \text{ nm}$ et $c = 0.3186 \text{ nm}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{Sn^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Le réseau réciproque du réseau tétragonale de l'oxyde d'étain est aussi tétragonale de vecteurs de translation fondamentaux : $\vec{a}^* \left(\frac{\sqrt{2}}{a}, 0, 0 \right); \vec{b}^* \left(0, \frac{\sqrt{2}}{b}, 0 \right), \vec{c}^* \left(0, 0, \frac{2}{c} \right)$ (Figure 1-5) [22].

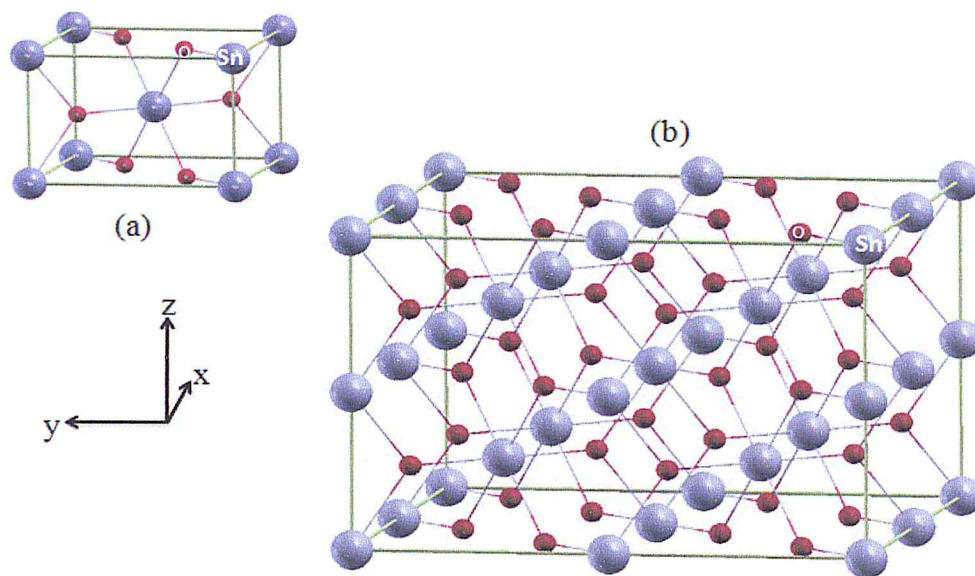


Figure 1-4 : Structure cristallographique de l'oxyde d'étain. (a) : la maille élémentaire, (b) : la structure Rutile.

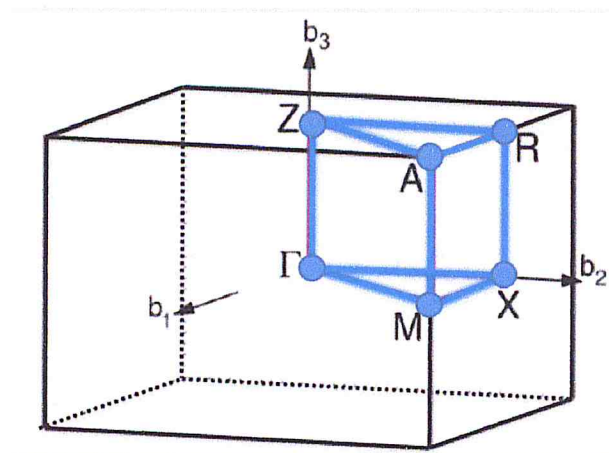


Figure 1-5 : Représentation de la première zone de Brillouin du réseau réciproque de SnO_2 .

2-2. Propriétés optiques et électriques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'onde électromagnétique avec les électrons du semi-conducteur. SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200nm . Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [23].

Comme on peut le voir sur la figure 1-6, lorsque la résistivité des films de SnO_2 diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [24].

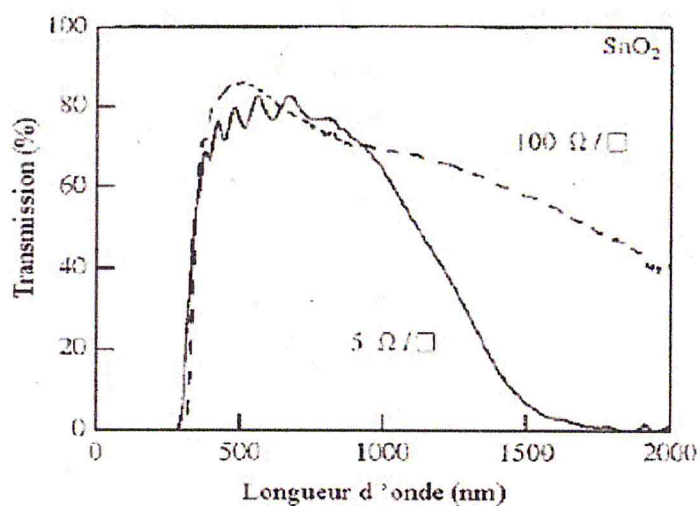


Figure 1-6 : Transmission optique en fonction de la résistivité du film du SnO_2 [24].

La densité en porteurs de charges et la mobilité de SnO_2 polycristallin sont respectivement de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} et $18 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [25]. Ces paramètres sont très dépendants du taux de cristallisation du matériau. La conductivité des couches minces d'oxyde SnO_2 purs varie de 10^2 à $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [26]. Elle est due à la formation de défauts intrinsèques engendrés par la présence de défauts d'oxygène dans la structure ou par celle des atomes d'étain partiellement réduits [27]. La conductivité est non seulement fonction de la température, mais dépend aussi du taux de dopage, histoire du prétraitement de l'échantillon et de la pression partielle de l'oxygène pendant le recuit (Figure 1-7).

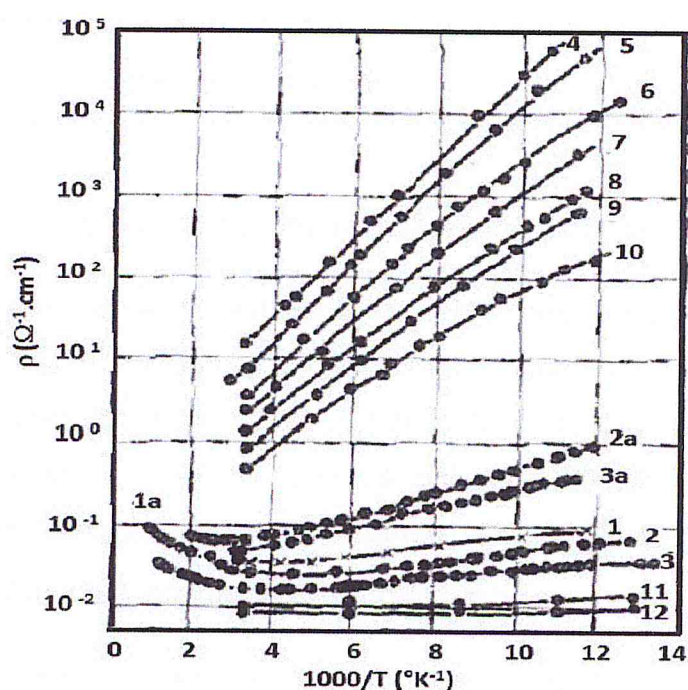


Figure 1-7 : Résistance de SnO_2 en fonction de la température [28]. 1 : SnO_2 sans recuit ; 2 et 3 : recuit à l'air ; 2a et 3a : recuits sous Ar ; 4 : recuit sous 0.06 atm d' O_2 pendant 282h ; 5-10 : recuit sous 1 atm d'oxygène durant 71h et 161h ; SnO_2 dopé avec Sb.

2-3. Propriétés électroniques de l'oxyde d'étain

Sous sa forme stœchiométrique, le SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec une bande interdite de 3.6 eV [29, 30]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type-n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons- elle est alors dite neutre qu'elle peut céder

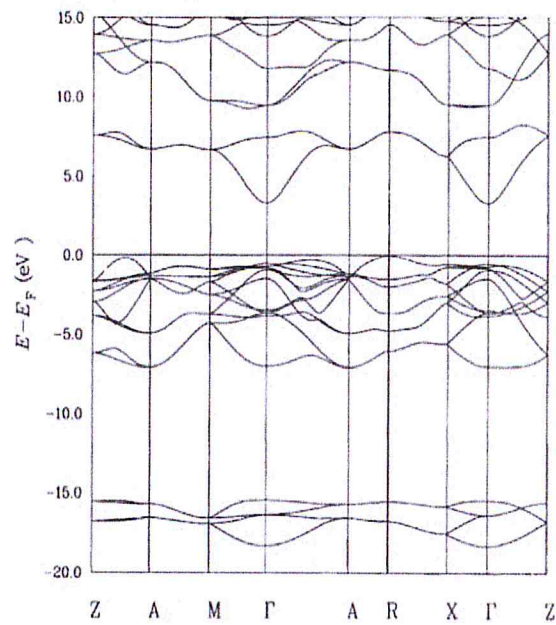


Figure 1-9 : Structure de bande d'énergie de SnO₂ bulk, la longue des points et des directions de haute symétrie.

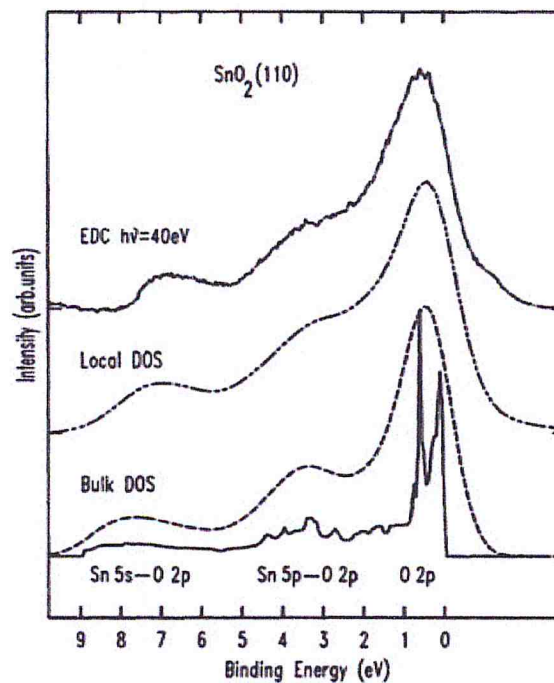


Figure 1-10 : La densité d'états DOS de haut de bande de valence de bulk et de surface (110) de SnO₂. La densité d'état partielle de SnO₂ bulk est représentée en trait continu [17].

Des calculs théoriques, de la densité totale DOS [33] et de la structure de bandes d'énergie [34] (figure 1-11) montrent que l'énergie de gap E_g diminue en présence de sites vacants d'oxygènes dans le SnO₂ bulk par rapport à celle de la structure rutile pur. Cette diminution est expliquée par la présence des états

énergétiques dans la bande interdite au voisinage du niveau de Fermi. Par contre, la présence de sites vacants en Sn n'a pas d'influence sur le DOS totale du bulk SnO₂ [33].

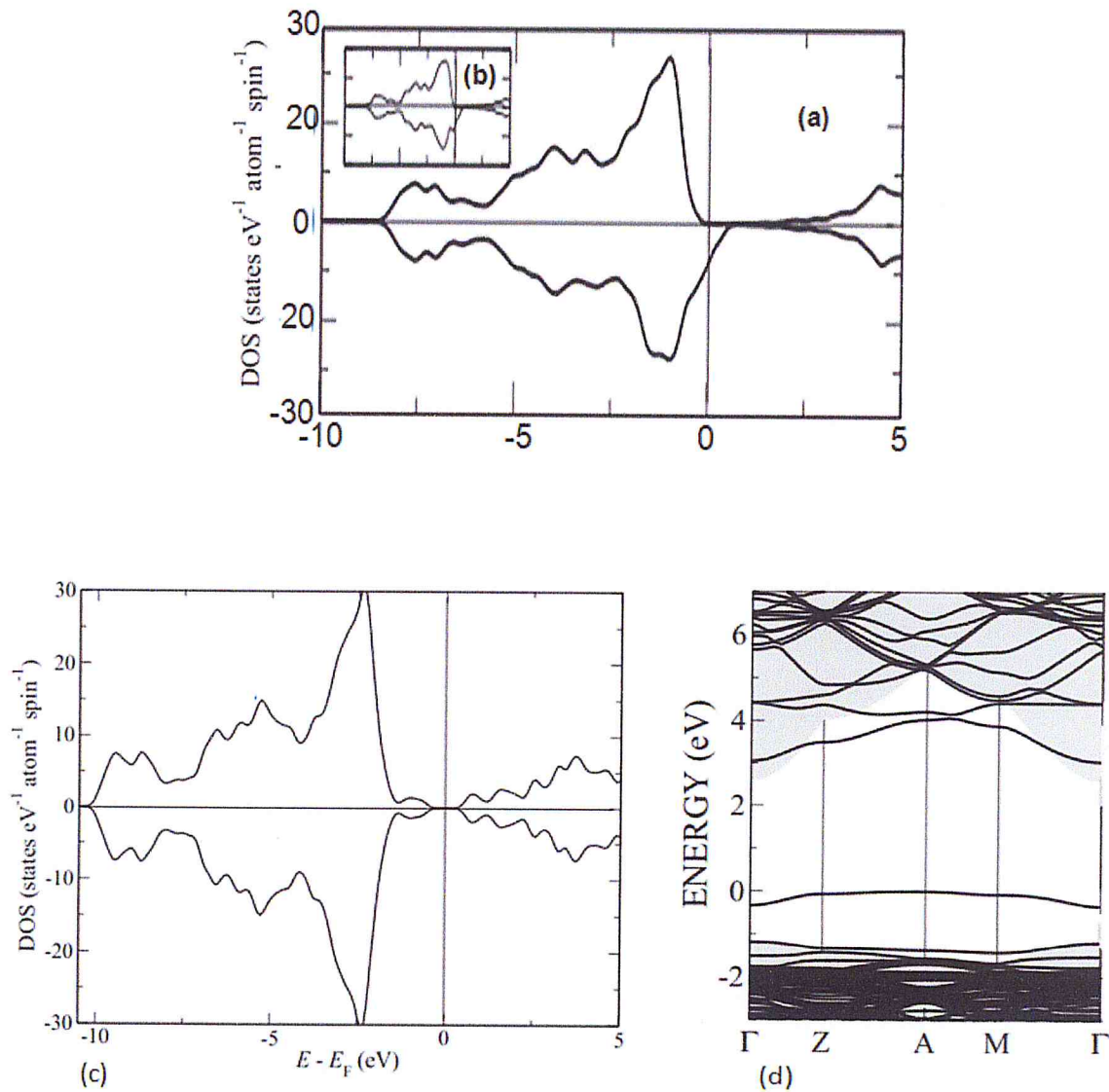


Figure 1-11 : Densité d'états totale du bulk SnO₂ [33] : (a) : en présence de déficits en étain, (b) : sans déficits et (c) : en présence de déficits en oxygène (d) structure de bandes d'énergie en présence de déficits en oxygène [34].

2-4. Propriétés magnétiques de l'oxyde d'étain

Le ferromagnétisme observé dans SnO_2 bulk non dopé reste très mystérieux. De nombreuses travaux théoriques [33, 35] ont montré que la structure du SnO_2 en phase rutile est non magnétique.

La création des défauts intrinsèques (sites d'oxygène ou d'étain vacant) ou extrinsèques (l'addition éléments métalliques) dans le volume de SnO_2 permet de modifier ses propriétés magnétiques. Cela suscite l'intérêt d'un grand nombre de recherche dans le domaine de la physique des matériaux.

La plupart des travaux théoriques se focalisent sur la création du moment magnétique dans l'oxyde d'étain SnO_2 massif par l'ajout des additifs métalliques appropriés. Il a été montré que la substitution des atomes K, Sr, Al de concentration 2.6% aux atomes O suivis par Sn de SnO_2 bulk confèrent à celle-ci des propriétés ferromagnétiques avec un moment magnétique intéressant égal aux nombres de sites dopés [36]. En plus, la substitution des atomes Li aux atomes Sn d'après l'étude théorique de Gul Rahman and Nasseem Ud Din [37] avec la méthode LDA/LDA+U, a induit un moment magnétique important de valeur $3\mu_B$. Par contre, la substitution des atomes Li aux atomes d'oxygène donne une valeur nulle du moment magnétique.

L'étude théorique réalisée par Hongxia Wang et al avec le code de calcul WIEN2K en utilisant la méthode GGA montre que le dopage des différentes supercellules (1x1x2), (1x1x4) et (2x2x2) de SnO_2 par l'ion Co avec des taux de dopage différents 25%, 12.5% et 6.25%, respectivement [38], provoque un moment magnétique de $1\mu_B$. D'autre part, d'après l'étude de Run Long et al [39], l'ajout des atomes de nitrogène (N) dans une supercellule (2x2x2) avec un taux de 2.08% peut induire un moment magnétique égal à $0.95\mu_B$.

Une bonne partie des études ont été consacrées sur la création de site vacant en oxygène, en étain et en oxygène et étain au même temps. Des calculs ab-initio avec le code de calcul SIESTA et la méthode de fonctionnelle de densité (DFT) [33], ont montré que la concentration de 0.0625% de sites Sn vacants peut induire un état ferromagnétique dans la supercellule (2x2x2) du SnO_2 avec une valeur importante du moment magnétique $4.00\mu_B$. En plus, l'étude réalisée par Ozcan et al a montré qu'une concentration appropriée des sites d'oxygène chargés

positivement dans le bulk SnO_2 peut induire localement un moment magnétique [40]. D'autre part, la présence de doubles sites d'oxygène vacant dans la supercellule (2x2x2) a induit un moment magnétique important de valeur $1.02 \mu_B$ [35].

L'étude théorique réalisée par Wang et al [41] ont rapporté que la présence simultanée des sites vacants en oxygène et en étain n'induit pas de ferromagnétisme dans le SnO_2 massif.

Les mêmes études et de même intérêts ont été effectués pour vérifier la présence de l'ordre ferromagnétique dans d'autres oxydes métalliques de la même famille des TCO. Par exemple le TiO_2 , Bouzoubaa et al [15] ont trouvé que la création d'un site vacant d'oxygène dans la structure TiO_2 en phase anatase résulte à un état ferromagnétique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Il s'agit d'étudier théoriquement le comportement magnétique du SnO_2 massif en présence de déficits en oxygène ou en étain sur la base de résultats théoriques et expérimentaux disponible dans la littérature.

3- Conclusion

Il ressort de cette analyse que les propriétés physiques qui caractérisent l'oxyde d'étain lui permis d'être un bon support pour les applications magnétique. Pour cette raison on trouve un nombre énorme de travaux de recherche soit sur le plan expérimental ou théorique sur l'amélioration des propriétés magnétiques du SnO_2 à l'état massif. Ceci est réalisé soit par la création des défauts intrinsèques c'est à dire la création des sites vacants soit en oxygène soit en étain ou bien les deux à la fois. La deuxième méthode est la création de défauts extrinsèques, l'ajout d'additifs métalliques.

1- Introduction

Les calculs numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en science de matériaux. Elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. Trois types d'approches principales sont utilisées pour les calculs numériques : l'approche empirique, semi-empirique et les calculs ab-initio ou de premier principe. L'approche ab-initio consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interactions entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons [42].

La force des calculs ab-initio est de pouvoir étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessible à l'expérience. D'autre part, la combinaison des calculs ab-initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Les calculs ab-initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas [42].

Dans ce chapitre, nous présentons une description de l'approximation de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Nous avons fait une description générale des deux modèles fondamentaux qui permettant l'étude de magnétisme dans un matériau. Dans un premier temps, nous allons présenter des notions sur l'interaction d'échange de Heisenberg, puis exposer un rappel sur le modèle de Stoner, tout en rappelons aussi bien les notions de modèle d'Hubbard. Enfin, nous présentons une description du programme de calcul CRYSTAL avec l'algorithme du Champ Self Consistent (SCF) implémenté.

Les méthodes ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physico-chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvatation ...etc. On cherche à modéliser un système quantique formé de N noyaux de coordonnées $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ et de n

électrons de coordonnées $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ en interactions coulombienne (atomes, molécules ou solides).

$$H\Psi_n(\vec{r}, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}, \vec{R}_n) \quad (2-1)$$

Où Ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau E_n , avec n un nombre entier qui introduit la quantification de l'énergie du système. L'hamiltonien total de système est défini en unités atomiques par:

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$H = -\frac{1}{2}\left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}\right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-2)$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances (noyau-électron), (électron-électron), (noyau-noyau).

$T_e = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2$ est le terme d'énergie cinétique des électrons,

$T_N = -\frac{1}{2}\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est le terme d'énergie cinétique des noyaux,

$V_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est le terme d'énergie d'attraction noyaux-électrons,

$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ est le terme d'énergie de répulsion électrons-électrons,

$V_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est le terme d'énergie de répulsion noyaux-noyaux.

2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [43] revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron).

En écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique.

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-3)$$

Où \vec{R} et \vec{r} désignent respectivement les coordonnées des noyaux et ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} .

Dans le cadre de cette approximation, le mouvement des noyaux est découplé de celui des électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit sous forme de deux équations :

$$\text{L'équation électronique : } H_{el}\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-4)$$

$$\text{L'équation nucléaire : } H_{noyau}\Psi_{noyau}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{noyau}\Psi_{noyau}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-5)$$

Le SnO₂ bulk est traité comme un système périodique tridimensionnel (3d) à N corps (noyaux et électrons). L'étude des propriétés électronique de ce matériau cristallin qui nous intéressent dans le présent travail consiste à résoudre l'équation électronique (2-4).

Dans l'équation (2-4), H_{el} est l'Hamiltonien électronique d'une molécule, similaire à celui d'une cellule élémentaire primitive.

$$H_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2-6)$$

L'énergie totale correspondante est donnée par la relation :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-7)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

3- La méthode de Hartree-Fock (HF)

3-1- Approximation du champ moyen de Hartree

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree [44] en 1928, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons ; ce qui permet de remplacer le potentiel biélectronique $\sum_j e^2/r_{ij}$ qui

exprime la répulsion entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$ par un potentiel mono-électronique moyen de l'électron i de la forme $U(i)$. Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde électronique comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \phi_n(n) \quad (2-8)$$

3-2- Méthode Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonction d'ondes mono-électroniques [44]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [45]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [46] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(i) & \phi_2(i) & \dots & \phi_n(i) \end{vmatrix} \quad (2-9)$$

i désigne les coordonnées de spin et d'espace d'un électron i de la molécule ou de la cellule élémentaire primitive. Pour les systèmes moléculaires, les fonctions mono-électroniques $\phi_i(i)$ du déterminant de Slater représentent les fonctions orbitales moléculaires (O.M). Dans le cas de solide cristallin ses fonction désignent les fonctions orbitales cristallin (O. C).

Les spin-orbitales $\phi_i(i)$ sont des solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (2-10)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(i) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (2-11)$$

$$\hat{F}(1) = h(1) + V_{eff}^{HF}(i) \quad (2-12)$$

Les opérateurs coulombien et d'échange sont définis, respectivement par :

- $\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est représenté le potentiel moyen créé par les autres électrons.
- $\hat{K}_i(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est défini par son action sur une spin-orbitale ϕ_i .

L'équation (2-10) suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mise à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales ϕ_i . Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF : self consistent field). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, c'est qu'elle ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle ne prend pas en considération les termes de corrélation.

4- Procédure de HF-Roothan et calcul de l'énergie totale

Les expressions analytiques des orbitales moléculaire ϕ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [47] qui a utilisé la technique OM-LCAO pour construire les orbitales moléculaires (MO). Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire $\phi_{OM}(\vec{r}_i)$ par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\chi_i(\vec{r}_i)$:

$$\phi_{OM}(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N a_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (2-13)$$

χ_{μ} sont les fonctions orbitales atomiques (O.A), sont supposées connues. $a_{i\mu}$ sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OA combinées.

Les méthodes de HF sont adaptées au calcul des propriétés électroniques de systèmes physiques à symétrie ponctuelle (atomes, molécules). Dans notre cas, le SnO₂ bulk est représenté par une structure cristalline périodique (3d). Donc,

l'adaptation de ces méthodes aux systèmes périodiques nécessite l'utilisation de la méthode cellulaire de Wigner-Seitz. Le principe est de diviser la structure cristalline en cellule élémentaire primitive (W. S) contenant chacun un seul atome. Les résultats obtenus par cellule sont ensuite généralisés au système en appliquant le théorème de Bloch (paragraphe 11) et la symétrie de translation. Les calculs sont effectués dans la zone de Brillouin irréductible (IZB).

Les fonctions orbitales cristallines sont définies dans une base de fonctions orbitales atomiques χ_μ (LCAO), en une somme finie :

$$\Phi_{OC}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) \quad (2-14)$$

- \vec{r}_i est le vecteur position de l'électron i par rapport au centre de l'atome i de la molécule.
- \vec{S}_μ est le vecteur position de l'atome i de la cellule primitive p de vecteur position \vec{g} .
- $\vec{g} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ c'est le vecteur de translation dans le réseau direct.

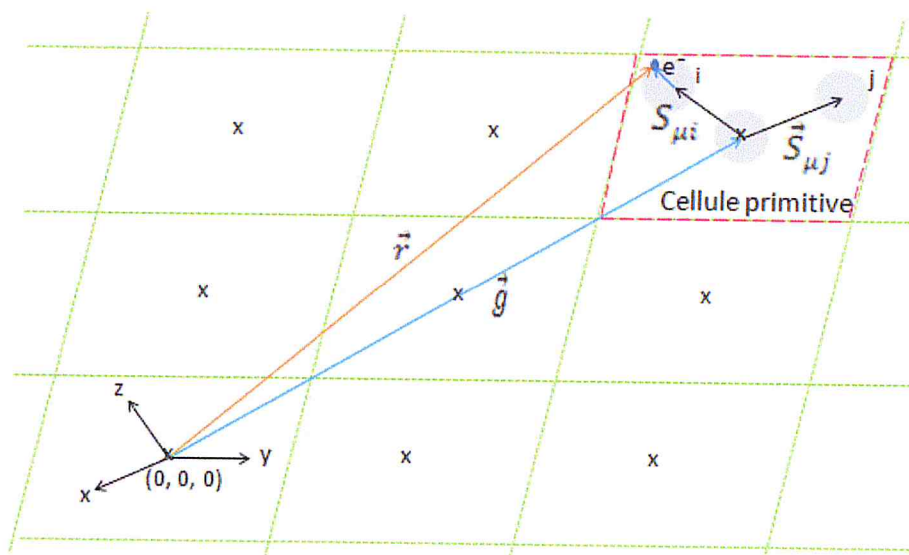


Figure 2-1 : Représentation de la cellule élémentaire primitive dans un réseau direct et les vecteurs de translation et de position fondamentaux.

Les meilleurs coefficients de linéarité $a_{i\mu}$ sont ceux qui minimisent l'énergie. On aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant :

$$\sum_{\mu=1}^N a_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, N \quad (2-15)$$

Où μ, ν symbolisent les OA.

Pour faciliter le calcul, en réécrire l'équation de Roothaan dans le réseau réciproque :

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) - S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}) = 0 \quad (2-16)$$

Avec

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2-17)$$

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2-18)$$

$$\text{Où } S_{\mu\nu}(\vec{g}) = \int \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{S}_{\mu}) \chi_{\nu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\nu}) d\tau \quad (2-19)$$

$F_{\mu\nu}(\vec{k})$ et $F_{\mu\nu}(\vec{g})$ représentent la matrice de Fock de réseau réciproque et de réseau direct respectivement. $A(\vec{k})$ est la matrice de vecteurs propres $a_{i\mu}$ dans l'approximation LCAO. $E(\vec{k})$ est la matrice d'énergie. $S_{\mu\nu}(\vec{k})$ et $S_{\mu\nu}(\vec{g})$ sont les matrices de recouvrement entre les O.A de réseau réciproque et de réseau direct respectivement. \vec{k} est le vecteur de translation de réseau réciproque définie par $\vec{k} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*$.

Les fonctions orbitales atomiques χ_{μ} sont réécrites dans le réseau réciproque se forme de fonction de Bloch :

$$\chi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\nu}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2-20)$$

N est le nombre total des cellules élémentaires primitives de réseau direct.

Finalement, les fonctions orbitales cristalline est données par :

$$\Phi_{oc}(\vec{k}_v, \vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \sum_{\vec{g}} a_{i\mu}(\vec{k}_i) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\nu}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2-21)$$

On est amené à utiliser la méthode de Roothaan pour rechercher les meilleures orbitales cristallines (LCAO-SCF-CO) et les énergies qui leur sont associées.

Pour la détermination de l'énergie totale de système, il nécessaire de définir les éléments de la matrice densité qui sont calculés dans le réseau direct à partir de l'expression suivant :

$$P_{\lambda\sigma}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_{i=1}^m \int a_{\mu j}^*(\vec{k}) a_{\nu i}(\vec{k}) \Theta_j(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{k})) e^{-i\vec{k}\vec{g}} d\vec{k} \quad (2-22)$$

Les indices λ et σ désignent les O.A de la cellule élémentaire primitive. ε_F est l'énergie de Fermi. Le nombre 2 désigne la double occupation des états d'énergie du système.

$\theta_j(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{k}))$: est la fonction de Heaviside, définie par

$$\theta_j(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon_i(\vec{k}) \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{si } \varepsilon_i(\vec{k}) > \varepsilon_F \end{cases}$$

A l'état fondamental $T = 0K \rightarrow E \leq E_F$.

5- Méthodes Post-Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la corrélation électronique qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitatif des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réaction, énergie de dissociation.

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-HF en tenant compte de la corrélation électronique. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) [48, 49] et la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MPn).

L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2-23)$$

5-1- Les méthodes dites d'Interaction de configuration (IC)

Ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode variationnelle. La fonction d'onde multiélectronique du système est construite comme une combinaison linéaire de déterminants orthogonaux,

obtenus à partir du déterminant de Slater solution des équations de Hartree-Fock Ψ_0 :

$$\Psi = C_0 \Psi_0 \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{virt} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (2-24)$$

Les déterminants sont obtenus en remplaçant dans Ψ_0 une ou plusieurs spinorbitales occupées (ϕ_i, ϕ_j, \dots) par une ou plusieurs spinorbitales virtuelles (ϕ_a, ϕ_b, \dots). On appelle ces déterminants des configurations mono, di..... excitées.

5-2- Méthode de Moller-Plesset d'ordre n (MPn)

Cette approche, proposée par Moller-Plesset [50], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien total est séparé en deux : une partie qui a les fonctions propres et les valeurs propres du déterminant Hartree-Fock, et une partie perturbée V .

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{F}_i + \hat{V} \quad (2-25)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock et \hat{V} étant le potentiel du à la perturbation.

La théorie des perturbations stipule que si \hat{V} est petit par rapport à \hat{F} , on peut alors développer l'opérateur hamiltonien en série de Taylor selon λ , d'où :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2-26)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (2-27)$$

Dans la pratique, les méthodes Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus couramment employées. Cette approche n'est cependant valable que si la fonction d'onde d'ordre 0 est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte.

Les techniques Post-HF sont en général très efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation, mais cependant à l'heure actuelle elles sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude

de systèmes de grand taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

6- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [51]. Dirac [52] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune pris en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner.

La théorie DFT (Density Functionnal Theory) a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho_0(\vec{r})$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $\rho_0(\vec{r})$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelle, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [53] ainsi que Mermin [54], sont relativement simple.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [53], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité.

6-1- Méthode de Hohenberg-Kohn (HK)

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [53].

Théorème 1 : « toute propriété physique d'un système à n électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ »

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(\vec{r})$ est liée

au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2-28)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2-29)$$

Avec :

✚ $T[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons.

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (2-30)$$

✚ $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie potentielle composé de deux termes ; le premier correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho(\vec{r})]$, et la seconde terme dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation $K[\rho(\vec{r})]$ » :

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] \begin{cases} J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 & (2-31) \\ K[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 & (2-32) \end{cases}$$

✚ $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques qui est défini par :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2-33)$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction entre un électron et les N noyaux.

✚ $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue.

Théorème 2 : « l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [55].

Ce théorème découle du fait que, pour une densité d'essai $\rho(\vec{r})$, telle que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et pour un nombre d'électrons n fixé ; $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$, l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (2-34)$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que E_0 admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta \rho} d\rho d\vec{r} \quad (2-35)$$

La relation $\delta E = 0$ est donc vérifiée si $\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$.

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$ est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Finalement on obtient l'équation fondamentale de la DFT :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2-36)$$

μ est le potentiel chimique, constant à travers tout l'espace pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie total d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle F_{HK} limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

6-2- Equations de Kohn et Sham (KS)

En 1965, Kohn et Sham [56] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel.

et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

6-3-1- Approximation de gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient ;

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-44)$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [57] et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [58] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91) [59]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

6-3-2- Fonctionnelle hybride (B3LYP)

Parmi les différentes méthodes ab-initio disponibles, la B3LYP permet de traiter tous les éléments du tableau périodiques. Le terme « hybride » fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et l'énergie d'échange-corrélation du modèle DFT.

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) [60] est une fonctionnelle qui a été suggérée par Becke. En 1993, il a montré que si une fraction de l'énergie d'échange exact de Hartree-Fock (HF) était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT. Une fonctionnelle hybride est construite, combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2-45)$$

Où les paramètres a_0 , a_x et a_c ont été ajustés respectivement à 0.20; 0.72 et 0.81.

Généralement, elle s'est rapidement imposée comme étant la méthode quantique la mieux adaptée pour la détermination des propriétés électroniques de matériaux cristallins modélisés par des systèmes périodiques. Le but de cette théorie est de déterminer l'énergie totale d'un système d'électrons et noyaux en interaction. Dans le cas du magnétisme moléculaire et du calcul de l'interaction d'échange, les fonctionnelles hybrides de type B3LYP sont très populaires et on les retrouve comme un standard dans la littérature.

La méthode B3LYP, est un outil de calcul puissant en physique de solide. Elle permet de calculer en temps plus au moins court par rapport à d'autres méthodes comme Hartree-Fock de déterminer l'énergie minimale de système à l'état fondamental.

6-3-3- Approximation de la densité locale (LDA)

Dans leurs article original [56], Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace ;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-46)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2-47)$$

Avec : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange Fermi-Dirac-Slater. Donc l'expression (2-46) devient ;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (2-48)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électriques (la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [61]).

Dans les systèmes impliquant des électrons non appariés, il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation) ;

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-49)$$

Où \uparrow et \downarrow sont les spins up et down des électrons.

L'approximation LSDA repose sur deux conditions qui doivent être remplies au préalable par le système :

- ✚ Les effets d'échange et de corrélation proviennent principalement du voisinage immédiat d'un point r .
- ✚ Il ne dépend pas fortement des variations de la densité électronique autour de r .

La réussite de l'approximation LDA à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Donc, l'étude des systèmes à couches ouvertes nécessite l'utilisation de modèles adaptés. Autrement dit, l'étude des propriétés magnétiques nécessite l'utilisation des méthodes de calculs appropriées. Pour cela, et comme dans le programme Crystal n'on pas encore intégré les modèles qui tiennent compte de l'ordre magnétique dans les systèmes cristallins, nous avons représenté dans ce qui suit une description des différents modèles magnétiques tels que le modèle d'Heisenberg, de Stoner et à la fin le modèle mathématique de Hubbard.

7- Le modèle d'Heisenberg

Le modèle d'Heisenberg (1928) [62] est un modèle de spins localisés, où il a introduit un terme lié à l'indiscernabilité des électrons et au principe de Pauli qu'il appelle énergie d'échange. C'est un modèle qui permet de traiter directement la dépendance en spin d'un système de plusieurs électrons.

Dans le cas d'un système formé d'un ensemble d'ions magnétiques, l'hamiltonien d'Heisenberg dans le cas d'échange direct est donné par l'expression :

$$H^{spin} = - \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (2-50)$$

Où J_{ij} sont les constantes d'échanges entre les sites voisins i et j .

Selon Herring [63], on peut distinguer trois autres types échanges comme représenter dans la figure 2-2.

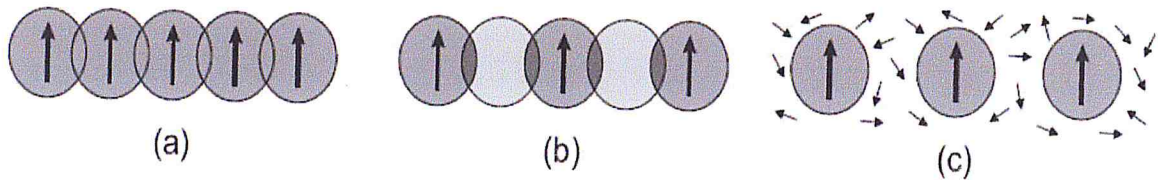


Figure 2-2 : Illustration schématique des interactions d'échange. a) échange direct, b) superéchange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants.

Le modèle d'Heisenberg présente un inconvénient, il est valable que dans le cas des électrons localisés, alors que les ferromagnétiques usuels sont des métaux ou des alliages métalliques. Il est donc nécessaire d'introduire un modèle qui tient compte de la délocalisation des électrons [64, 65]. Les électrons délocalisés forment des bandes et pour cette raison le modèle suivant est dit le modèle de bande.

Il existe plusieurs modèles qui décrivent la théorie de magnétisme de bandes. Le modèle de magnétisme de bandes (itinérantes) d'Hubbard et le modèle de Stoner.

8- Modèle de Stoner

Décrit l'apparition du magnétisme itinérant dans les métaux. Il s'applique à des électrons libres dont l'énergie cinétique est beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction entre électrons. Il repose sur la pris en compte d'interactions d'échange intra-atomiques qui privilégient certaines orientations de spins et dont l'hamiltonien [66] s'écrit :

$$H_{ech} = I \sum_{k,k'} n_k^+ n_{k'}^- \quad (2-51)$$

Où I est le paramètre d'interaction de Stoner et n_k^+ et $n_{k'}^-$ les nombres de spins (\uparrow) et (\downarrow) des états de Bloch de vecteurs d'onde k et k' .

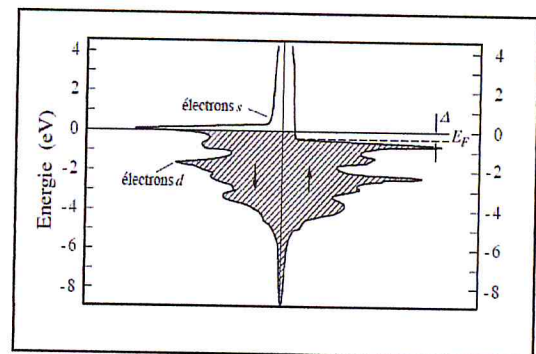
La séparation en énergie des bandes sous l'effet de l'interaction d'échange s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de bande (cinétique dans le cas des électrons libres). Le ferromagnétisme apparaît si :

$$\delta E_{cin} + \delta E_{éch} < 0 \quad (2-52)$$

Où $\delta E_{cin} > 0$ est la variation de l'énergie de bande lorsqu'on a un transfert d'électrons δn de la bande (\downarrow) à la bande (\uparrow) et $\delta E_{éch} < 0$ est le gain en énergie d'échange.

Le critère de Stoner d'apparition de magnétisme dépend du paramètre I et de la densité d'états au niveau de Fermi $n(\varepsilon_F)$:

$$\begin{cases} In(\varepsilon_F) > 1: \text{Magnétisme itinérant,} \\ In(\varepsilon_F) < 1: \text{Pas d'ordre magnétique.} \end{cases}$$



I est déterminé par l'interaction Coulombienne d'échange. Ce critère combine à la fois les aspects microscopiques de l'échange par le terme I avec le nombre d'électrons qui participent $n(\varepsilon_F)$.

9- Modèle d'Hubbard

Vue son intérêt dans le domaine du magnétisme, nous avons représenté ce modèle en détails. C'est un modèle mathématique qui est à la fois le plus étudié et le plus mal connu du magnétisme. Il a été introduit pour décrire les électrons fortement corrélés de la bande étroite « d » des métaux de transitions. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [67]. Selon ce modèle, les électrons interagissent entre eux seulement lorsqu'ils sont placés sur le même site. Dans ce cas, ils possèdent des spins opposés. Autrement, les électrons peuvent sauter d'un site à l'autre. Par ailleurs, le modèle d'Hubbard permet de décrire les transitions de phase entre métal et isolant [68].

En 1963, J. Hubbard propose [69] un Hamiltonien qui tient compte à la fois des interactions entre sites par un saut t (constante de liaisons fortes) des électrons et un terme de répulsion intra-site U . Le modèle quantique d'Hubbard (2d) représenté par le hamiltonien, écrit en seconde quantification, d'un système bidimensionnel d'électrons évoluant sur un réseau carré de $N_x \times N_y = N$ sites (figure 2-3):

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2-53)$$

Les opérateurs $c_{i\sigma}^+$ et $c_{j\sigma}$ représente la destruction d'un électron de spin σ sur un site j et la création d'un autre de spin σ sur le site i . L'opérateur de nombre de particules au site i est défini par $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$, représente l'occupation de l'état de Wannier $\phi(\vec{R}_i, \vec{r})$. Ces fonctions d'ondes centrées autour d'un ion précis sont parfois mieux adaptées que les fonctions de Bloch pour la description des phénomènes locaux. Ce modèle est alors assez réaliste si seule cette bande est partiellement remplie. On définit le remplissage n de la bande comme le nombre d'électrons par site. $n = \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle$ varie entre 0 et 2, mais comme il y a une symétrie particule-trou, il suffit d'étudier le modèle lorsque n varie entre 0 et 1. Le paramètre t est l'amplitude de saut entre plus proche voisins i et j et mesure la largeur de bande.

✚ La première somme, effectuée sur la variable de spin $\sigma = \uparrow\downarrow$ (spin $\pm \frac{1}{2}$) et les sur premières voisins $\langle i, j \rangle$ du réseau, représente un terme d'énergie cinétique. Les états d'occupation par site sont les l'état vide $|0\rangle$, les états d'occupation simple $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, ainsi que l'état de double occupation $|\uparrow\downarrow\rangle$ (spin opposé par le principe de Pauli).

✚ La deuxième somme, quant à elle, représente l'énergie d'interaction coulombienne intra-site, c.-à-d. qui n'agit que lorsque deux fermions de spins opposés occupent le même site. Ce terme d'interaction non- linéaire, de type liaisons fortes, est répulsive lorsque $U > 0$ et attractive dans le cas contraire.

Physiquement, la partie cinétique dicte un comportement ondulatoire des électrons (tendance à la délocalisation), et se diagonalise dans l'espace de Fourier ou espace réciproque. Le terme d'interaction, lui, diagonal en coordonnées réelles i, j , est à l'origine du comportement corpusculaire des électrons (tendance à la localisation) [70].

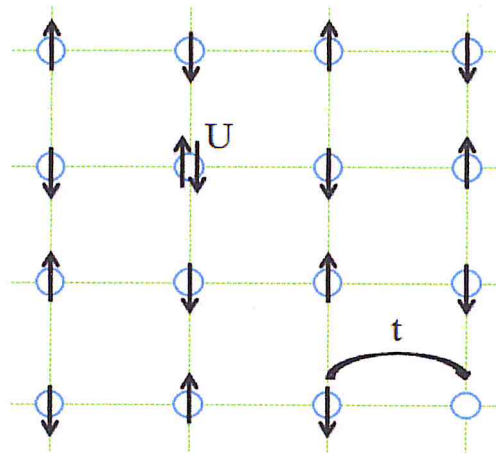


Figure 2-3 : Système bidimensionnel d'électrons évoluant sur un réseau carré de N sites.

Prenons deux cas limites :

1) Les électrons statique « $t = 0$ » signifie qu'aucun recouvrement entre orbitale existe. Dans ce cas la forte répulsion coulombienne impose la contrainte suivante sur le nombre d'occupation :

$$\sum_{\sigma} n_{i\sigma} = 1 \quad (2-54)$$

Le système est dit en bande demi-pleine. Lorsque cette contrainte (2-54) est satisfaite les électrons restent figés à raison d'un électron par site et le système se trouve à l'état isolant. En outre, on montre que le modèle d'Hubbard devient équivalent à un modèle de spin d'Heisenberg couplant antiferromagnétiquement les spins avec une constante d'échange $J = 4t^2/U > 0$ [71] (à gauche sur la figure 2-4).

2) Les électrons qui n'interagissent pas « $U = 0$ ». Dans ce cas, il est commode d'utiliser la représentation dans l'espace réciproque. Les niveaux énergétiques dans ce cas montrent un comportement de « bande » (à droite sur la figure 2-4), qui au faible remplissage, le modèle de Hubbard devient le modèle de Stoner (avec la substitution $2I \leftrightarrow U$), lorsqu'on utilise la base de Bloch $\Phi(\vec{k}, \vec{r})$, ou lieu de la base de Wannier.

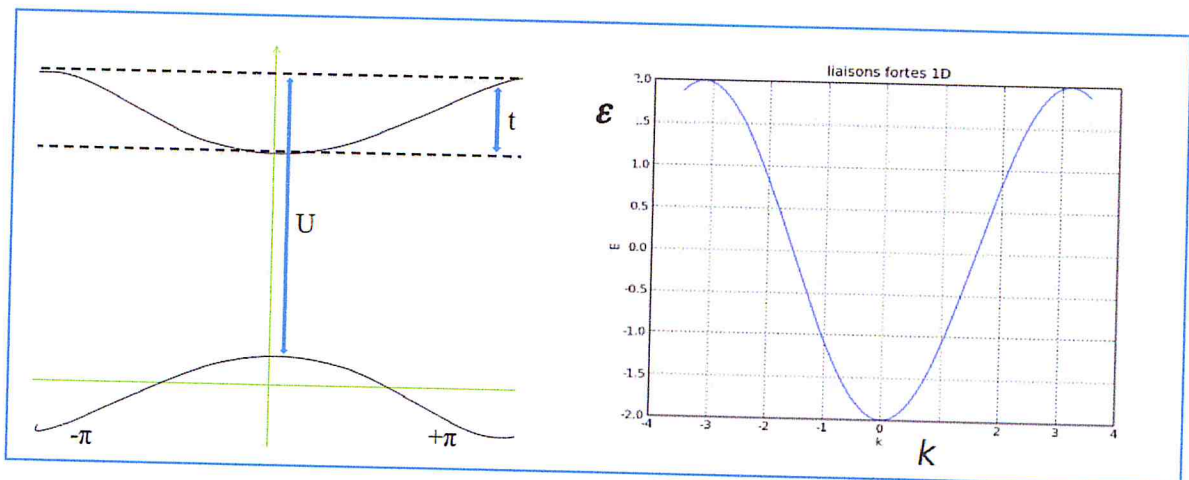


Figure 2-4 : A gauche, les deux bandes du modèle de Hubbard, lorsque U est plus beaucoup grand que la largeur de bande t . A droite les énergies propres de l'hamiltonien d'Hubbard pour les électrons qui n'interagissent pas ($U = 0$). Le faible remplissage de bande continue implique un comportement de conduction.

Nous constatons donc, que l'hamiltonien d'Hubbard décrit un isolant dans le cas où $t = 0$, et un métal quand $U = 0$. Entre ces deux limites, à savoir dans la partie intermédiaire $\frac{t}{U}$ doit se produire une transition métal-isolant : la transition de Mott-Hubbard.

10- Bases d'orbitales atomiques

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant ;

- ✚ Les orbitales de type Slater (STO) [72], qui sont les meilleures OA analytiques définies par :

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) \exp(-\xi r) \quad (2-55)$$

Où N_n est le facteur de normalisation et ξ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale), $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Slater a proposé ce type de fonction pour représenter les OM ou OC. Ce type de fonctions rend difficile le calcul des intégrales biélectroniques, ainsi, ces

orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

- ✚ Les orbitales de type Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [73], qui sont utilisés pour les systèmes polyélectroniques, de la forme :

$$GTO(\alpha, r) = Nx^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (2-56)$$

Dans cette équation, α est l'exposant de la gaussienne, N constante de normalisation et i, j, k sont des nombres simulant les nombres quantiques. Par exemple :

$$\text{Fonction } s : \begin{cases} i = 0 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases} \quad \text{Fonction } p_x : \begin{cases} i = 1 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases}$$

Le comportement des fonctions gaussiennes est différent de celui des fonctions de Slater, elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau. Par contre les fonctions de Slater sont plus précises pour décrire la zone de l'espace autour des noyaux.

Les bases gaussiennes ont, par contre, une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exacte à l'origine au voisinage des noyaux (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées : « fonctions gaussiennes contractées » [73, 74] :

$$\chi_p(x, y, z) = \sum_k a_k G_k(x, y, z) \quad (2-57)$$

Dans l'équation (2-57) on contracte k orbitales primitives G_k (Primitive Gaussian Type Orbitals: PGTO) en une orbitale contractée χ_p (Contracted Gaussian Type Orbital : CGTO), avec a_k étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive G_k .

Le choix le plus simple consiste à prendre une contraction pour décrire chaque orbitale atomique, on construit alors des bases minimales (Simple Zéta). On leur préférera les bases dite double ou triple Zéta (deux ou trois contractions pour chaque orbitale atomique). Par la suite une série de bases dites « Split Valence »

ont été développées. Les orbitales de valence sont décrites par plus de contractions que les orbitales de cœur.

Les bases présentées ci-dessus peuvent également être augmentées avec des fonctions de polarisation ou des diffuses. Les fonctions de polarisation correspondent à des fonctions primitives dont le moment angulaire est plus grand que le maximum correspondant aux orbitales occupées de l'atome. Elles conduisent à une meilleure répartition des charges et sont nécessaires pour un bon traitement de la corrélation électronique. Les fonctions diffuses sont indispensables pour décrire les liaisons faibles et dans les calculs d'affinité électronique.

✚ Autre type de base : sont les bases de valence avec un potentiel de cœur (Effective Core Pseudopotential (ECP)) : les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle, ceux des couches internes ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont plus actifs. Les pseudopotentiels utilisés pour Sn et O dans notre calcul sont celles de Durand et Barthelat qui ont été choisies parmi une bibliothèque de base de code CRYSTAL. Il est avantageux de représenter l'influence des électrons de cœur par un potentiel effectif du type [75, 76] :

$$U_{ECP}(r) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (2-58)$$

Les paramètres a_i , n_i et α_i dépendent du moment angulaire des orbitales atomiques (s, p, d,....).

Dans le code de calcul CRYSTAL, la forme des potentiels effectifs est donnée par :

$$W_{ps} = C + W_0 + SL \quad (2-59)$$

Où :

$$C = -\frac{Z_N}{r}, W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_{kl} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \text{ et } SL = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}} C_{kl} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \right] P_l$$

C , W_0 et SL sont respectivement le terme coulombien, le terme local et le terme semi-local. Z_N et P_l sont la charge nucléaire effective et l'opérateur de projection lié au nombre quantique angulaire respectivement. M , n_k , α_k , M_l , n_{kl} , C_{kl} : représentent des paramètres de pseudo-potentiel.

Dans le programme CRYSTAL les différents types de bases ECP sont :

- Hay and Wadt à large cœur.
- Hay and Wadt à petit cœur.
- Bases de Durand et Barthelat.

➤ Bases libres de Stuttgart-Dresden.

Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie et crée ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaire aux calculs. L'approche de pseudopotentiel est basé sur qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence.

11- Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [77] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, avec \vec{R} un vecteur de réseau direct. La fonction d'onde Ψ_i d'un électron dans un potentiel périodique, peut alors s'exprimer sous la forme d'un produit d'une onde plane par la fonction $\varphi_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r})e^{j\vec{k}\vec{r}} \quad (2-60)$$

Avec \vec{k} est le vecteur d'onde, i indice de la bande.

Pour la fonction $\varphi_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire : $\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{i\vec{G}\vec{r}}$ avec \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par : $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $\varphi_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{j(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2-61)$$

Le théorème de Bloch a permis de simplifier les calculs mais pour un nombre infini des points \vec{k}_i . L'intérêt de ce théorème est qu'il montre que l'on a uniquement besoin de connaître Ψ_i sur la maille élémentaire du cristal, les valeurs se reproduisent dans les autres mailles.

12- Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin

Pour calculer l'énergie de système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). L'intégration de l'expression de la matrice densité représenté par (2-22) est calculée par interpolation du type :

$$V = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{BZ}} f(\vec{k}) d\vec{k} \approx \sum_{i=1}^N w_i f(\vec{k}_i) \quad (2-62)$$

N et w_i sont respectivement le nombre et le poids des points spéciaux \vec{k}_i dans la première zone de Brillouin (BZ) : $\sum_{i=1}^N w_i = 1$.

La fonction périodique $f(\vec{k})$ est définie dans la base de la méthode des ondes planes par :

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (2-63)$$

$$\text{Où } A_m(\vec{k}) = \frac{1}{h} \sum_{s \in G} e^{j\vec{k}(s\vec{R}_i)} \quad (2-64)$$

h est un facteur de normalisation et ordre de groupe de symétrie ponctuelle G . $\vec{R}_i = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i$ est un vecteur de réseau direct. L'ensemble des vecteurs $s\vec{R}_i$ décrivent une étoile de rayon \vec{R}_i .

Les points spéciaux \vec{k}_i forment un réseau de Monkhorst dans le réseau réciproque. Les vecteurs de translation fondamentaux de ce réseau sont définis par la relation $\frac{\vec{a}_1^*}{s_1}, \frac{\vec{a}_2^*}{s_2}, \frac{\vec{a}_3^*}{s_3}$. \vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* et \vec{a}_3^* sont les vecteurs de translation de réseau réciproque, s_1, s_2 et s_3 sont les coefficients de Monkhorst [78].

13- L'analyse de la population de Mulliken (1955)

La première méthode proposée pour évaluer les charges totales entre les atomes et la charge de recouvrement entre les orbitales atomiques est l'approche de Mulliken [79] c'est la plus simple et elle reste très fréquemment utilisée.

Le nombre total des électrons d'une orbitale atomique $\chi_\mu(\vec{r})$ est donné par :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \int \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \sum_\mu^N \sum_\nu^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2-65)$$

$P_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont les éléments de matrice densité (2-22) et de recouvrement (2-19) respectivement.

L'expression (2-65) peut être s'écrit en deux termes :

$$n = \sum_\mu^N q_{\mu\mu} + \sum_\nu^N \sum_{\mu>\nu}^N q_{\mu\nu} \quad (2-66)$$

Où :

$$q_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} \text{ et } q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2-67)$$

$q_{\mu\mu}$ et $q_{\mu\nu}$ représentent les populations nettes attribuées à une fonction d'orbitale atomique χ_μ et à deux fonctions d'orbitales atomiques χ_μ et χ_ν qui se recouvrent.

L'analyse de population de Mulliken est à prendre avec précaution du fait qu'elle dépend à la fois de la base de fonction utilisée et de la partition arbitraire de la population de recouvrement. Cependant elle permet d'obtenir des informations qualitatives sur la nature de la liaison entre les atomes de la molécule ou de la cellule élémentaire d'un système.

14- Présentation du programme CRYSTAL

Le programme CRYSTAL développé depuis son origine par le groupe de chimie théorique de l'Université de Turin (Italie) en collaboration avec le laboratoire de Dresden (Royaumes Unis). Le programme CRYSTAL est parfaitement adapté à la modélisation et au calcul de propriétés pour les systèmes périodiques tridimensionnels (cristaux), bidimensionnels (slabs) et des systèmes à symétrie ponctuelle (molécules, cluster et polymères) avec une précision ce qui permet de déterminé les différente énergies comme l'énergie des systèmes cristallins de différents tailles, forme et nombre d'atome, ainsi l'énergie de surface.

Ce programme est une adaptation des équations de HF, et de KS avec des fonctionnelles locales, non locales et hybrides, tels que LDA, GGA et B3LYP...etc. La figure 2-5 représente la structure générale du programme CRYSTAL.

- ✚ Block 1 : dans le block1 on fait intervenir les données géométriques qui caractérisent le système à étudier telles que :
 - ✓ Le modèle géométrique (cristal, slab, molécule),
 - ✓ Le groupe de symétrie d'espace,
 - ✓ Les paramètres de maille,
 - ✓ les coordonnées des éléments de la base atomique,
 - ✓ Mots clés correspondant à la partie géométrie. Ex. : déplacement ou rotation des atomes, ajout ou suppression d'atomes et l'optimisation géométrique.
- ✚ Block 2 : le block 2 est réservé aux bases d'orbitales atomiques (BS) de tous les éléments non équivalents de la base atomique.
- ✚ Block 3 : ce block regroupe toutes les données qui concernent un calcul SCF-LCAO-HF et DFT ponctuelle ou périodique. Le calcul SCF-LCAO est détaillé dans le paragraphe (12-1).

Les interfaces graphiques utilisées avec le programme CRYSTAL sont : XCrySDen (x-window crytalline structure and densities) [80], Crgra2006 [81] et DL Visualize (DLV) [82].

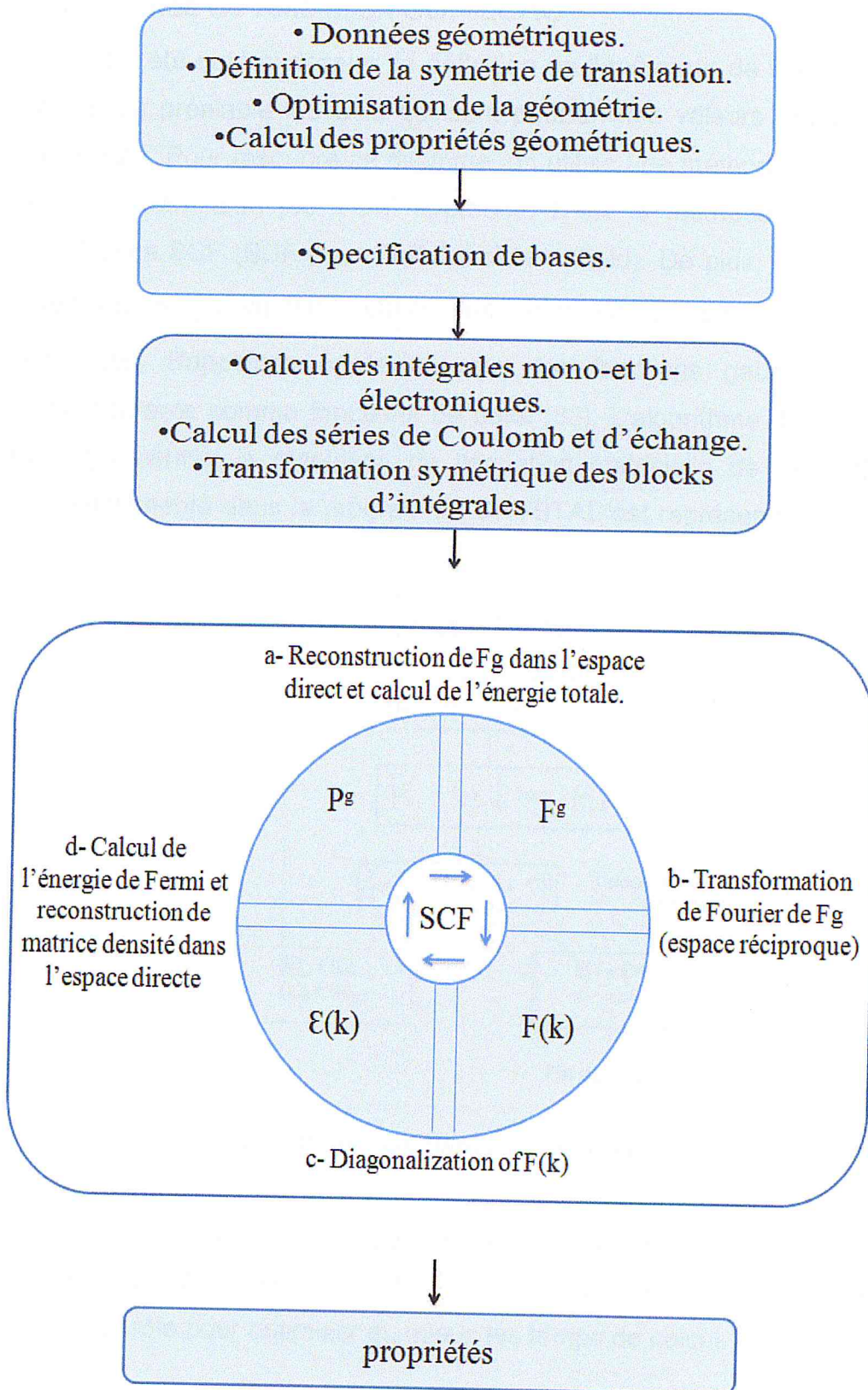


Figure 2-5: Structure de programme CRYSTAL.

Chapitre 3:

Résultats et discussion

1- Introduction

La phase stœchiométrique de l'oxyde d'étain SnO_2 est une structure tétragonale non magnétique (figure 3-1). Dans le but de vérifier le comportement magnétique dans cette structure nous avons procédé à créer des sites vacants, soit en oxygène ou en étain. La présente étude est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la structure rutil SnO_2 sans et avec sites vacants en utilisant le programme CRYSTAL09. Cette étude nécessite l'emploi des cellules plus larges (le modèle de supercellules).

Dans ce chapitre, nous débutons par la présentation du modèle géométrique et les détails de calcul ou nous présentons l'essentiel des paramètres de calculs choisis. Ensuite, nous avons justifié notre choix par la présentation des tests de convergence sur l'énergie totale et les paramètres de maille de la structure rutil comparées à celles de la littérature. La procédure d'optimisation des paramètres d'un calcul SCF est détaillée.

La détermination des paramètres de relaxation (longueurs et angles de liaison), le calcul des énergies de relaxation et de gap, le calcul du moment magnétique et l'intégrale d'échange constituent l'essentiel des commentaires descriptifs des structures de SnO_2 bulk. Pour cela, nous présentons une analyse des diagrammes de la structure de bande d'énergie, de la densité d'état totale (DOS), projetée sur l'environnement des atomes (LDOS) et sur les orbitales atomiques (PDOS). L'étude qualitative de la nature de liaison Sn-O en présence de déficits après relaxation et le comportement magnétique de ce système a été réalisée par l'analyse de la population de Mulliken (PPAN).

Enfin, nous comparons nos résultats à ceux trouvés par d'autres travaux soit théoriques ou expérimentaux.

2- Modèles géométriques et détails de calcul

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un calcul SCF-LCAO basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CRYSTAL09 [84], en ce basons essentiellement sur le minimum des deux paramètres: l'énergie totale et le temps de calcul (CPU).

Le choix convenable du modèle géométrique, des bases d'orbitales atomiques et des paramètres de calculs permis de minimiser le temps de calcul et l'obtention des systèmes énergétiquement stables.

Nous avons donc procédé à optimiser les paramètres de calcul telles que : la géométrie, les bases d'OA, la méthode de calcul, la tolérance d'intégration...etc. Pour cette raison, nous avons procédé par une série de tests préliminaires d'optimisation afin d'établir les meilleures conditions de calcul.

La construction du modèle géométrique consiste à créer un déséquilibre de la distribution de charge dans le bulk. Ceci est réalisé par la création des déficits soit en oxygène ou en étain. La construction de ces structures doit préserver une symétrie minimale pour assurer l'exécution des calculs à l'aide du programme CRYSTAL09.

Le bulk de l'oxyde d'étain SnO_2 stœchiométrique cristallise dans une structure tétragonale représenté par le modèle crystal.

La cellule élémentaire de SnO_2 bulk contient 6 atomes : 2 atomes d'étain et 4 atomes d'oxygène occupent les positions suivantes: Sn : $\left\{ (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}$, O : $\left\{ (u, u, 0); (1 - u, 1 - u, 0); \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} \right); \left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \right) \right\}$ avec $u = 0.306$ de groupe de symétrie $P42/mnm$ avec les paramètres de maille $a = b = 4.737\text{Å}$ et $c = 3.186\text{Å}$ (figure 3-1-a).

L'étude de l'effet de la présence des dopants (ex : F, Pd, Pt, Cu, Mn, Rh...) ou des sites vacants, d'oxygène ou d'étain, sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de SnO_2 bulk nécessite l'emploi des cellules plus larges dites supercellules.

Dans notre travail, nous avons utilisé une supercellule $(2 \times 2 \times 1)_p$ composée de quatre cellules élémentaires primitives, contient 24 atomes: 8 atomes d'étain et 16 atomes d'oxygène (Sn_8O_{16}), les nouveaux paramètres de maille sont : $a' = b' = 9.474\text{Å}$ et $c' = 3.186\text{Å}$.

La supercellule Sn_8O_{16} utilisée dans notre travail et représentée dans la figure 3-1-b, est assez grande pour modéliser le SnO_2 bulk en présence de déficits en Sn ou O avec un rapport de concentration différents. En plus, elle permet d'étudier

en détail les différentes propriétés de SnO_2 bulk et que nos résultats soient proches de l'expérimental.

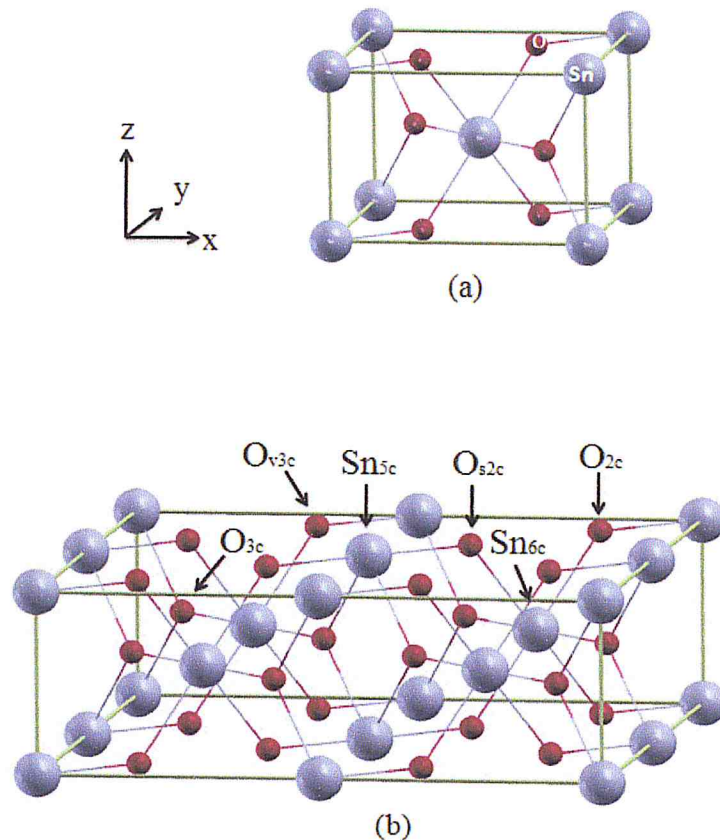


Figure 3-1 : (a) Cellule élémentaire de bulk SnO_2 et (b) modèle de supercellule $(2 \times 2 \times 1)_p$ de SnO_2 . Les sphères de couleurs grise et rouge désigne, respectivement, les atomes Sn et O.

Vus le grand nombre de paramètres à optimisés, nous avons utilisé dans nos calculs les paramètres de maille obtenus expérimentalement [85, 86]. Ces valeurs sont prises par tous les travaux de la littérature que ce soit théoriques [17, 34, 87, 88] ou expérimentaux. Ces valeurs sont considérées comme valeurs de références.

Dans un calcul théorique, quel que soit le programme de calcul, le choix de la base d'orbitale atomique (BS) représente le problème crucial. De ce fait, les bases d'orbital atomique doit compromis entre minimum de l'énergie totale et le temps de calcul.

Nous avons effectué des recherches pour trouver des BS qui vérifiées cette condition. Pour les ions d'oxygène O et d'étain Sn, on a choisies des BS parmi celles trouvées dans la bibliothèque du programme CRYSTAL09. Nous avons procédé à une optimisation des exposants de ces bases pour être sûre que ces bases sont adaptées à notre système périodique.

Les ions Sn et O de configuration électronique $[Kr]5s^25p^2$ et $[He]2s^22p^4$ sont représentés par des pseudo-potentiels de DURAND et BARTHELAT ([DB]-41G et [DB]-21G*), respectivement.

✚ D'après les résultats de la littérature, on trouve que la fonctionnel hybride B3LYP qui utilise des paramètres empiriques, décrite en détail dans le chapitre 2, est convenable pour le calcul des propriétés de notre système.

✚ Le taux de mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Khon Sham (KS) est représenté dans un input par le mot clé « FMIXING ». Dans notre cas, on a trouvé que la valeur optimale est égale à 30%.

✚ La procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin (FBZ) représentée dans un input du programme CRYSTAL par le mot clé « SHRINK » qui représente le nombre des points spéciaux nécessaire pour l'intégration dans la (FBZ), le bon choix de ces paramètres (s_1, s_2, s_3) permet de réduire le temps de calcul. L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack (Voir chapitre approche théorique). Dans notre cas (SHRINK : 4 4) qui est l'équivalent de 21 points k_i dans l'espace de Monkhorst pour la description de la structure de bande d'énergie et la densité des états.

✚ Dans un calcul SCF réalisé à l'aide du programme CRYSTAL, le seuil de convergence de l'énergie totale par défaut est fixé à la valeur $10^{-7}u.a.$, cette valeur peut être changée en fonction du système a étudié et les résultats demandés en utilisons le mot clé « TOLDEE ». La tolérance de calcul des intégrales d'interactions de Coulomb et d'échange mono- et bi-électroniques est fixée à l'aide du mot clé « TOLINTEG : 4 4 7 7 12 », ces valeurs sont obtenues après optimisation.

✚ Le décalage de niveau de Fermi est représenté par le mot clé « LEVSHIFT ». La technique de décalage de niveau de Fermi aux valeurs propres est bien connue dans les études moléculaires, et peut être également utilisé pour l'étude des systèmes périodiques. La technique implique l'ajout d'un quart de l'énergie négative pour les éléments de la diagonale de la matrice de Fock/KS (dans la base orbitale cristalline).

✚ L'état de spin ou l'ordre magnétique dans un système est déterminé on calculons la différence entre le nombre d'électrons de spin (\uparrow) et le nombre des électrons de spin (\downarrow). De ce fait, il est nécessaire d'ajouter le mot clé

« SPINLOCK ». Le cas où $n_\alpha - n_\beta = 0$ (nombre paire d'électrons) représente l'état antiferromagnétique.

✚ La réalisation des déficits dans la supercellule est fait en utilisons soit le mot clé « GHOST » ou « ATOMEREMO ». GHOST nous permis de créés des déficits en tenons compte des OA de l'atome enlevé ces états peuvent être occupés par les charges des atomes voisins. Par contre, avec ATOMEREMO on enlève les charges et les états.

Dans notre calcul nous avons utilisé le mot clé GHOST, ce dernier à été ajouté dans le block de base de l'input. Les sites vacants non équivalents créent, pouvant être Sn ou O.

Les modèles de supercellules en présence de déficits sont construits en enlevons des ions de Sn ou O. Les structures trouvées doivent être symétrique pour assurer le bon déroulement du programme. Pour cela plusieurs essais ont été réalisés. Nous avons procédé à crée des sites vacants d'oxygène ensuite d'étain dans la supercellule. Seul le modèle retenu est le modèle qui correspond à la structure relaxée avec une énergie totale minimale.

La figure 3-2 montre les modèles de supercellules Sn_8O_{15} , Sn_8O_{14} , Sn_8O_{13} , Sn_8O_{10} et Sn_7O_{16} qui correspond aux concentrations en déficits : 6.66%, 14.28%, 33.33% et 60% pour l'oxygène et 14.28% pour l'étain. Ces concentrations ont été calculées à partir des rapports atomiques suivants : $\frac{V_O}{O}$ et $\frac{V_{Sn}}{Sn}$ respectivement.

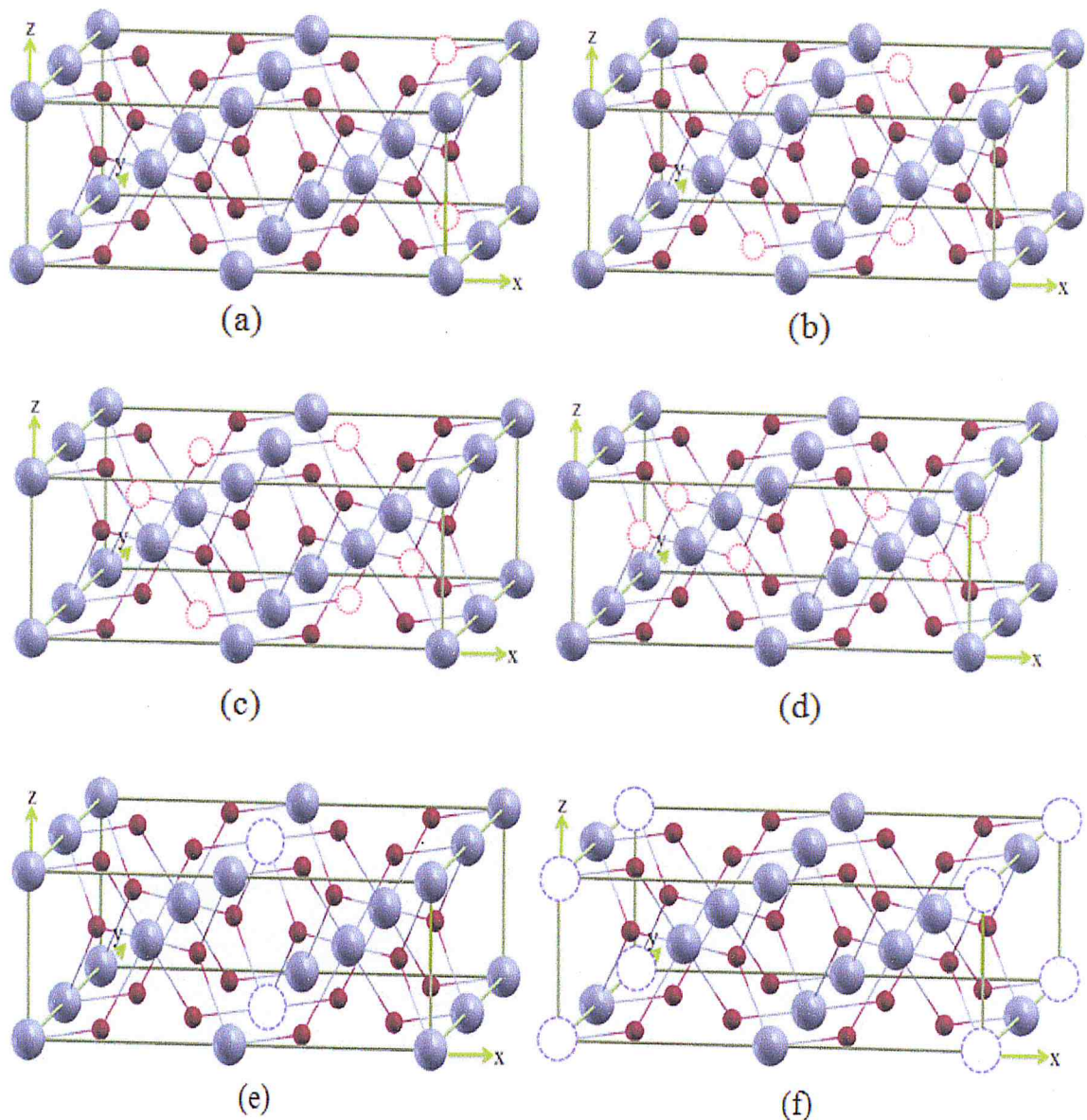


Figure 3-2 : Modèles géométriques de la supercellule Sn_8O_{16} en présence de sites vacants. (a), (b), (c) et (d) les structures les plus stables en présence de sites vacants en oxygène correspondent aux rapports atomiques 6.66%, 14.28% 33.33% et 60% respectivement. (e) et (f) les structures les plus stables en présence de sites vacants en étain correspondent au rapport atomique 14.28%.

Les valeurs des énergies totales correspondantes sont regroupées dans le tableau 3-1 :

Site	$n_\alpha - n_\beta$	E_{tot} (u. a)
O_{2c} (a)	0	-268.5376
	2	-268.4903
$2O_{s2c}$ (b)	0	-252.3881
	2	-252.3445
$2O_{s2c}$ et $2O_{3c}$ (c)	0	Les bases linéairement dépendant
	2	-222.1339
O_{3c} (d)	0	-187.9317
	2	-187.9074
Sn_{5c} (e)	0	-280.6596
	4	-280.6748
Sn_{5c} (f)	0	-280.6596
	4	-280.6747

Tableau 3-1 : Valeurs des énergies totales en fonction de l'état de spin et des sites vacants créés.

La comparaison entre les valeurs des énergies totales montrent que la structure la plus stable est celle qui représente des déficits en Sn avec un rapport de concentration 14.28%. On remarque aussi que l'énergie totale est plus petite que celle de la structure rutile.

3-Tests de convergence d'énergie totale et des paramètres de maille

Pour assurer que les paramètres de calcul choisis sont convenables il est nécessaire de faire des tests de convergence. Nous avons calculé l'énergie totale et les paramètres de maille de la cellule élémentaire primitive et de la supercellule de la structure rutile SnO_2 relaxée.

Le tableau 3-2 résume l'énergie totale en fonction de $n_\alpha - n_\beta$ par cellule élémentaire primitive, supercellule $(2 \times 2 \times 1)_p$ et par unité SnO_2 de la structure rutile SnO_2 .

$E_{\text{tot}} (\text{u. a})$		Supercellules		Unité SnO_2		Cellule primitive
		$\text{Sn}_8\text{O}_{16}(\text{a})$	$\text{Sn}_{64}\text{O}_{128}(\text{b})$ [89]	(a)	(b) [89]	
$n_\alpha - n_\beta$	0	-284.6814	-2277.1940	-71.1703	-71.1623	-71.1703
	2	-284.4499	-	-71.1124	-	-70.9245

Tableau 3-2: Energie totale en fonction de $n_\alpha - n_\beta$ de la supercellule, de la cellule primitive et de l'unité SnO_2 de la structure rutile.

D'après les valeurs des énergies totales obtenues, on remarque que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans la littérature, ce qui signifie que les paramètres de calculs utilisés sont favorable pour l'étude de la structure rutile en présence de défauts. En plus, nous constatons que la structure rutile SnO_2 favorise l'état non magnétique ($n_\alpha - n_\beta = 0$).

Les paramètres de mailles a , c et u , de la structure rutile SnO_2 relaxée représentée dans la figure 3-3, ont été calculé est représentées dans le tableau 3-3.

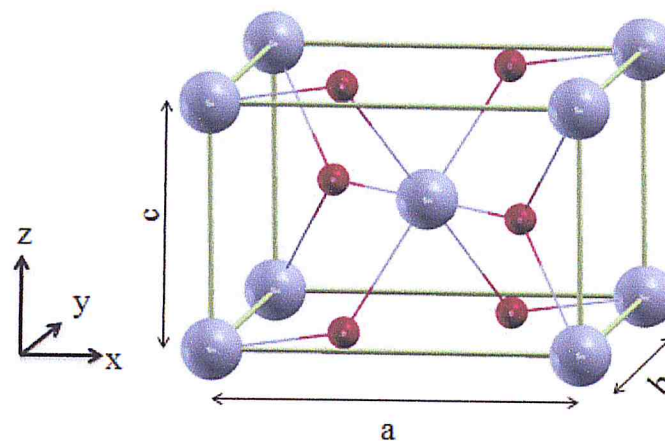


Figure 3-3 : Paramètres de mailles a , c et u de la structure rutile SnO_2 .

	Méthodes	a (Å)	c (Å)	u
Nos calculs	B3LYP	4.710	3.178	0.305
Réf [90]	DFT (GGA-LCAO/PW)	4.730	3.212	0.306
		4.832	3.266	0.307
Réf [34]	DFT(B3LYP)	4.740	3.240	0.306
Réf [88]	DFT (B3LYP)	4.718	3.187	0.307
Réf [91]	HF	4.689	3.187	0.306
Réf [92]	Expérimental	4.737	3.186	0.307

Tableau 3-3: Paramètres de maille a , c (en Å) et u représentés dans la figure 3-3.

Les valeurs des paramètres de maille obtenues expérimentalement et par d'autres travaux théorique ont été représentés dans le même tableau en vue de comparer avec nos résultats. Nous constatons que les valeurs obtenues avec nos conditions de calcul sont convenable.

Les résultats des tests de convergence sur l'énergie totale et les paramètres de maille indiquent que notre choix de critères de calcul sont convenables à l'étude des propriétés de la structure rutile SnO_2 en présence de déficits.

4- Procédure d'optimisation

Après le choix de la structure stable convenable (structure avec déficit en Sn figure 3-2(e)), nous procédons à optimiser les paramètres de l'input de cette structure. L'optimisation doit toucher tous les paramètres utilisés dans un input, les positions géométriques, les bases ou bien la méthode de calcul. Dans le code de calcul CRYSTAL09, comme présenté au chapitre 2, cette optimisation est réalisée à l'aide d'un algorithme d'optimisation géométrique de Berny. Pour cela, il suffit d'ajouter le mot clé OPTGEOM dans le bloc de la géométrie de l'input et une optimisation totale des paramètres de maille et les positions atomiques seront lancées automatiquement.

L'optimisation du reste des paramètres se fait manuellement. Ceci permis de minimiser le temps de calcul et l'obtention des systèmes stables.

Les structures géométriques optimisées sont obtenues après une relaxation totale de la structure et une minimisation de l'énergie totale.

Pour chaque calcul, le choix convenable des critères de convergence représente un point crucial. A cet effet, plusieurs essais ont été réalisés afin

d'aboutir à des conditions de calcul adaptées aux systèmes à étudier. Ainsi, après le choix des bases et la méthode de calcul, nous avons trouvé que le seuil de calcul des intégrales d'échange et de coulomb est égal à 10^{-4} pour (ITOL1 et ITOL2), 10^{-7} pour (ITOL3 et ITOL4) et 10^{-12} pour (ITOL5). Pour l'intégration dans le réseau réciproque et plus précisément dans la première zone de Brillouin, nous avons choisi les facteurs de Shrinking s_1 , s_2 et s_3 égale à 4, 4 et 4 respectivement, qui représente 21 points k_i du réseau de Pack-Monkhorst. La valeur convenable du taux de mixage entre les matrices de Fock et de KS est trouvée égale à 30%.

5- Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de bulk Sn_8O_{16} en présence des sites de Sn vacants

5-1- Etude des propriétés structurales

La relaxation et la reconstruction sont les deux phénomènes importants pour l'étude des propriétés structurales de la structure Sn_8O_{16} du bulk en présence de déficits en Sn. Notre but dans cette étude est d'étudier l'effet de la présence de déficits en Sn dans la matrice Sn_8O_{16} sur la structure cristalline d'équilibre relaxée de rutile SnO_2 . Pour cela nous avons considéré l'entourage du site vacant créé.

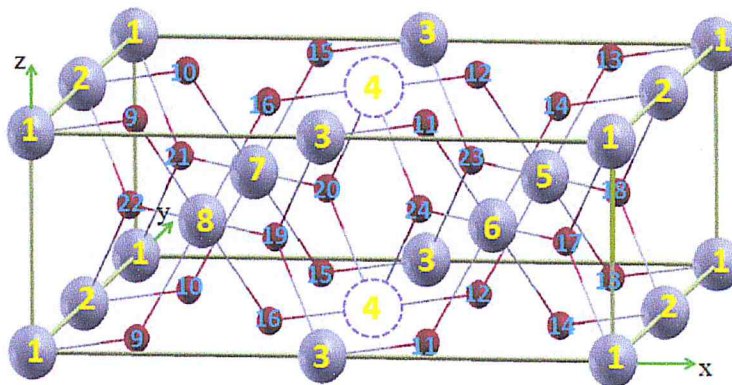


Figure 3-4 : Labels des atomes Sn et O dans la supercellule Sn_7O_{16} obtenus de l'output.

Après avoir déterminé la structure relaxée de la supercellule Sn_8O_{16} du bulk en présence de déficit en Sn, nous avons calculé les énergies de relaxation pour vérifier les structures favorisées par notre système. Cette énergie est la différence entre l'énergie de système relaxé et l'énergie du système non relaxé donner par l'expression suivante :

$$E_r = E_{\text{totr}} - E_{\text{totnr}}$$

Où : E_r , E_{totnr} et E_{totr} représentent respectivement l'énergie de relaxation, l'énergie totale de la structure Sn_7O_{16} non relaxée et relaxée. Les valeurs correspondantes sont 0.0108eV pour Sn_8O_{16} et 0.0181eV pour la structure Sn_7O_{16} . Les valeurs des énergies obtenues montrent que la présence de déficits renforce d'avantage la stabilité du système.

Les paramètres de relaxation Δz et de reconstruction Δx et Δy des ions Sn et O de la structure relaxée Sn_7O_{16} le long des directions oz , ox et oy représentés en figure 3-5 sont résumés dans le tableau 3-4. Ces déplacements représentent la différence entre les coordonnées (x, y, z) d'un ion avant et après relaxation. Pour comparaison, nous avons reporté les valeurs des mêmes paramètres de la structures rutile SnO_2 .

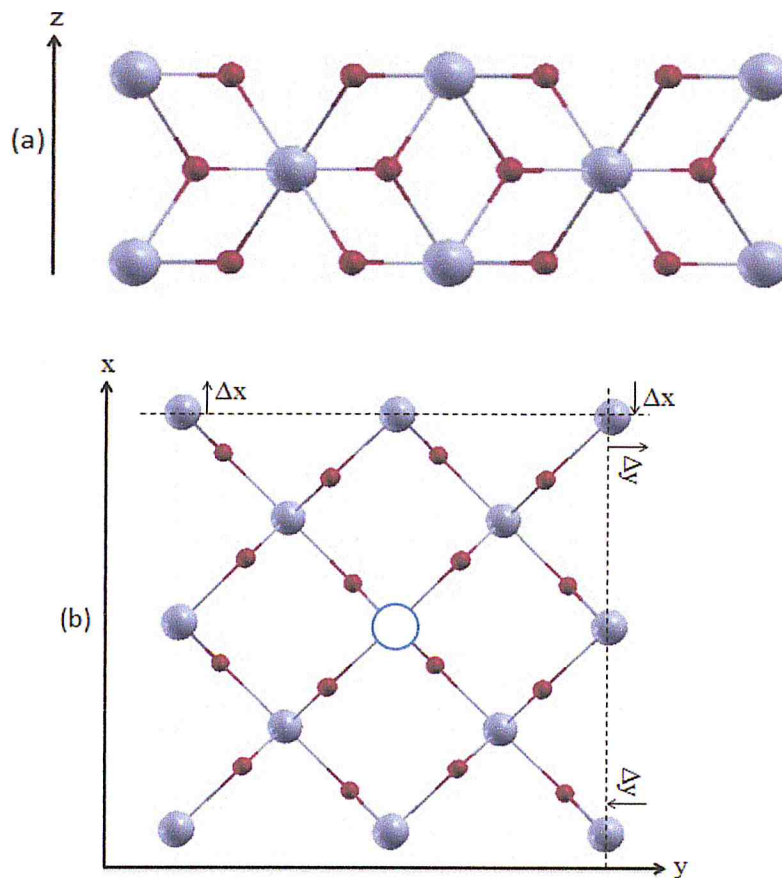


Figure 3-5 : Vue perspective avec représentation des paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) des ions de la structure relaxée Sn_8O_{16} en présence de site vacant en Sn. La sphère blanche représente le site Sn vacant. (a) : projection suivant la direction (oz). (b) : projection sur le plan (xoy).

Atomes	Labels	Δx (Å)		Δy (Å)		Δz (Å)	
		Sn ₈ O ₁₆	Sn ₇ O ₁₆	Sn ₈ O ₁₆	Sn ₇ O ₁₆	Sn ₈ O ₁₆	Sn ₇ O ₁₆
XX	4	-	0	-	0	-	0
Sn _{5c}	3	0	0	0	0	0	0
Sn _{6c}	5	-0.0153	-0.002	0.515	-0.002	0	0
	6	-0.0009	0.006	0.009	-0.006	0	0
	7	0.0009	-0.006	-0.0009	0.006	0	0
	8	0.0153	0.002	0.0153	0.002	0	0
O _{2c}	9	-0.301	-0.003	-0.005	-0.003	0	0
	10	-0.004	0.003	0.0043	-0.001	0	0
	13	0.005	0.003	0.005	0.003	0	0
	14	0.004	-0.003	-0.005	0.001	0	0
O _{3c}	17	-0.873	0.008	0.873	-0.008	0	0
	18	-0.885	0.033	-0.005	0.001	0	0
	19	0.811	-0.001	1.079	0.840	0	0
	20	-0.002	0.004	0.002	-0.004	0	0
	21	0.880	0.865	-0.88	0.008	0	0
	22	0.892	0.840	0.007	-0.001	0	0
	23	-0.005	0.001	-0.885	-0.840	0	0
	24	0.002	-0.004	-0.002	0.004	0	0
O _{s2c}	11	0.004	-0.001	-0.004	0.003	0	0
	12	-0.009	0.003	-0.009	0.003	0	0
O _{v3c}	15	-0.005	0.001	0.004	-0.003	0	0
	16	0.009	-0.003	0.009	-0.003	0	0

Tableau 3-4 : Déplacements Δx , Δy et Δz des ions Sn et O dans la supercellule Sn₈O₁₆ et Sn₇O₁₆.

Les signes + et – sont associées aux déplacements symétriques des ions de la structure considérées.

A partir des valeurs du tableau 3-4, nous constatons que la présence de site vacant de Sn n'a pas une grande influence sur les positions géométriques des atomes dans la supercellule. En plus, on remarque que notre structure n'est pas relaxée ($\Delta z=0$). Pour la reconstruction, il est clair que les atomes qui ont subis des déplacements intéressants, sont les atomes de l'intérieur (-0.86Å et 1.079 Å pour

O_{3c} des deux structures). Les déplacements des ions qui entourent le site vacant dans le plan (xoy) sont d'ordre faible (varie entre 0.001Å et 0.003Å).

En conclusion, on peut dire que notre système est non relaxé et faiblement reconstruit.

L'influence de l'absence de l'atome Sn de la matrice Sn_8O_{16} sur les paramètres de reconstruction conduit à une variation du reste des paramètres tels que les longueurs de liaison Sn—O et les angles. Dans la figure 3-6 nous avons représenté les longueurs de liaisons et les angles dans une partie de la supercellule Sn_8O_{16} avec et sans déficit. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3-5.

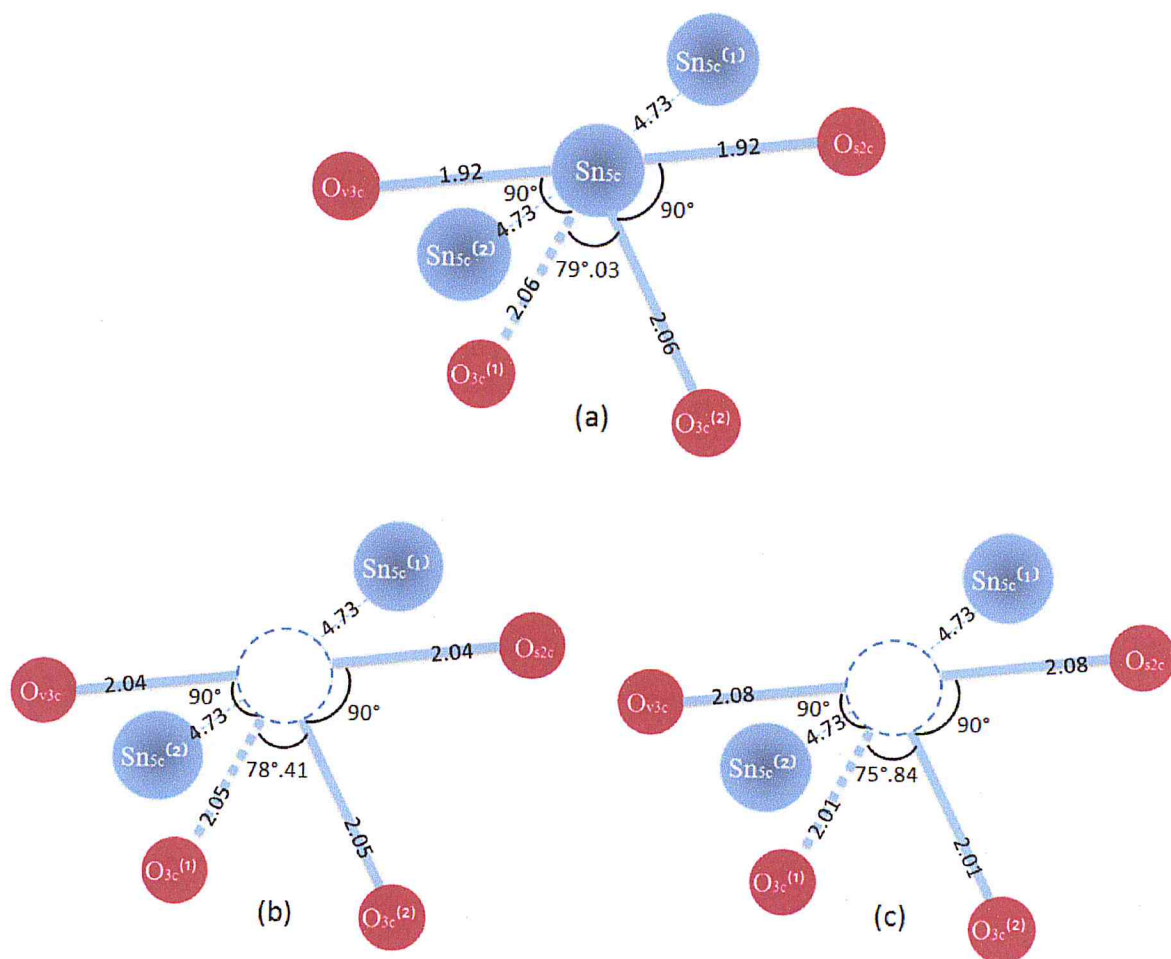


Figure 3-6 : Longueurs de liaisons Sn---O et les angles localisées dans une partie de la supercellule. (a) : Sn_8O_{16} relaxée. (b) : Sn_7O_{16} non relaxée. (c) : Sn_7O_{16} relaxée.

		Sn ₈ O ₁₆ relaxée	Sn ₇ O ₁₆	
			Non relaxée	relaxée
Longueurs des liaisons (Å)	Sn _{5c} ----O _{s2c}	1.927	-	-
	XX----O _{s2c}	-	2.049	2.083
	Sn _{5c} ----O _{v3c}	1.927	-	-
	XX----O _{v3c}	-	2.049	2.083
	Sn _{5c} ----O _{3c} ⁽¹⁾ (O _{3c} ⁽²⁾)	2.065	-	-
	XX----O _{3c} ⁽¹⁾ (O _{3c} ⁽²⁾)	-	2.055	2.019
	Sn _{5c} ----Sn _{5c} ⁽¹⁾ (Sn _{5c} ⁽²⁾)	4.737	-	-
XX----Sn _{5c} ⁽¹⁾ (Sn _{5c} ⁽²⁾)	-	4.737	4.737	
Angles de liaison (en degré)	O _{s2c} —Sn _{5c} —O _{3c} ⁽²⁾	90°	-	-
	O _{s2c} —XX—O _{3c} ⁽²⁾	-	90°	90°
	O _{3c} ⁽¹⁾ —Sn _{5c} —O _{3c} ⁽²⁾	79°.03	-	-
	O _{3c} ⁽¹⁾ —XX—O _{3c} ⁽²⁾	-	78°.41	75°.84
	O _{3c} ⁽¹⁾ —Sn _{5c} —O _{v3c}	90°	-	-
	O _{3c} ⁽¹⁾ —XX—O _{v3c}	-	90°	90°

Tableau 3-5 : Longueurs et angles des liaisons des matrices Sn₈O₁₆, avant et après relaxation, sans et avec déficit en Sn.

L'absence de la relaxation et la présence d'une reconstruction dans la structure Sn₈O₁₆ sans et avec déficit a provoqué un changement plus au moins significatif des longueurs et des angles des liaisons entre proches voisins. La comparaison montre que la longueur de liaison entre Sn_{5c}----O_{s2c} et Sn_{5c}----O_{v3c} dans la structure Sn₈O₁₆ et XX----O_{s2c} et XX----O_{v3c} dans la structure Sn₇O₁₆ a augmenté de 0.122Å, par contre la liaison avec O_{3c}⁽¹⁾(O_{3c}⁽²⁾) à diminuée d'une valeur de 0.01Å. En revanche les liaisons avec les ions Sn dans les deux structures n'ont pas été changées. De même, la mesure des valeurs des angles entre Sn_{5c} ou XX et les oxygènes de même niveau O_{s2c}(O_{v3c}) avec les oxygènes du plan interne O_{3c} a montré qu'il n'y a pas de variation. Par contre, l'angle O_{3c}⁽¹⁾—Sn_{5c}—O_{3c}⁽²⁾ a passé d'une valeur de 79°.03 à une valeur de 75°.84 pour O_{3c}⁽¹⁾—XX—O_{3c}⁽²⁾, cet angle à subit une variation significative de 3°.19.

5-2- Etude des propriétés électroniques: la structure de bande d'énergie et la densité d'état

5-2-1- Effet de la relaxation sur la densité d'état

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, notre but est d'étudier l'effet de la présence de déficits dans la matrice Sn_8O_{16} sur les propriétés physiques de rutile SnO_2 . Pour cela, nous avons représenté dans la figure 3-7 le spectre de la densité d'état totale (DOS) de la structure Sn_8O_{16} sans et en présence de site vacant en Sn. Nous avons superposé les spectres du DOS de la structure relaxée et non relaxée pour voir, en plus de la présence du déficit, l'effet de la relaxation.

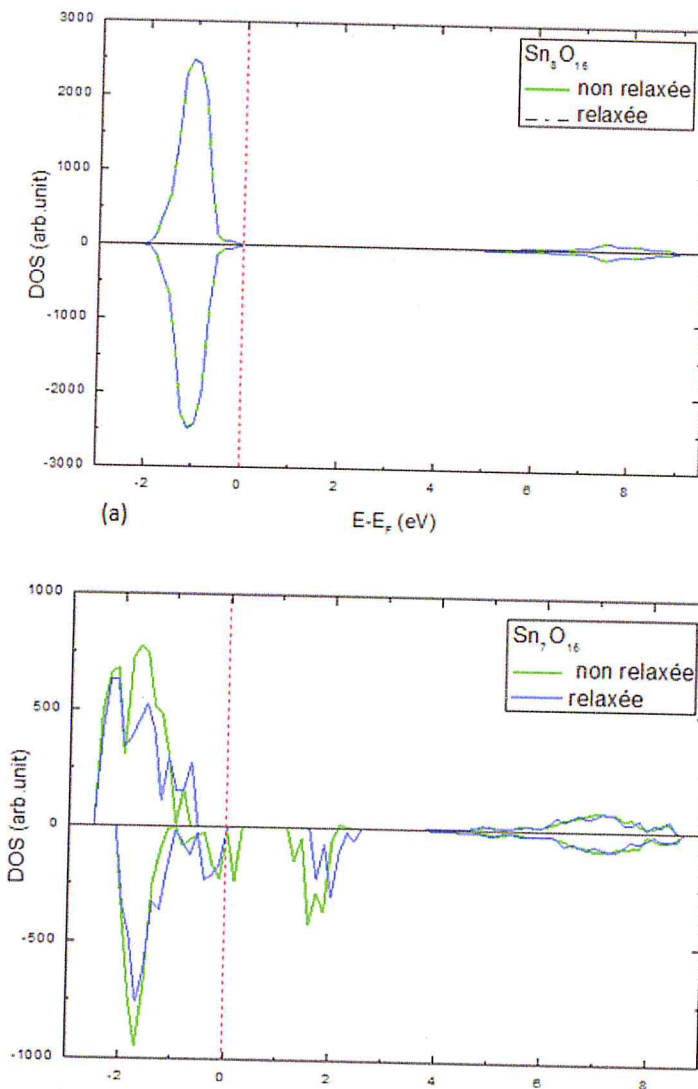


Figure 3-7 : Densité d'état totale (DOS) des structures non relaxée et relaxée. (a) : Sn_8O_{16} et (b): Sn_7O_{16} .

Pour la structure Sn_8O_{16} , aucun changement n'a été remarqué concernant l'allure générale du DOS avant et après relaxation, ce qui confirme que notre système n'est pas relaxé.

Pour voir l'effet de la relaxation sur la structure Sn_7O_{16} , nous avons fixé l'origine des énergies sur l'énergie de Fermi de la structure relaxée. L'allure générale est légèrement modifiée, mais l'effet remarquable dans le DOS de la structure Sn_7O_{16} est la translation des pics dans le haut de la bande de valence (VBM) vers des valeurs d'énergie plus basse tandis que ceux du bas de la bande de conduction ont subi une translation vers des valeurs d'énergie plus élevées. Ces translations signifient qu'il y a une augmentation de la valeur de l'énergie de gap. Par conséquent, la présence de site vacant et la relaxation a affectée la valeur de l'énergie de gap de 1.71eV par rapport à la structure rutil SnO_2 .

5-2-2- Etude de la structure de bande d'énergie et la densité d'état

5-2-2-1- Structure de bande d'énergie

La figure 3-8 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi des structures stables Sn_8O_{16} et Sn_7O_{16} . Le tracé de la structure de bandes d'énergie correspond aux structures relaxée comprend les points et les directions de haute symétrie Γ, M, X, R, Γ et $\Gamma M, MX, XR, R\Gamma$ respectivement, représentés dans la (FBZ) (figure 1-5, chapitre 1). Le nombre de points spéciaux (k_i) le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (FBZ) de la cellule primitive tétragonale de la structure rutil SnO_2 est égale à 21 points. De même, nous avons considéré que l'origine des énergies égale à zéro au top de (VBM) qui coïncide avec le niveau de Fermi de la structure de bandes d'énergie de la structure rutil SnO_2 .

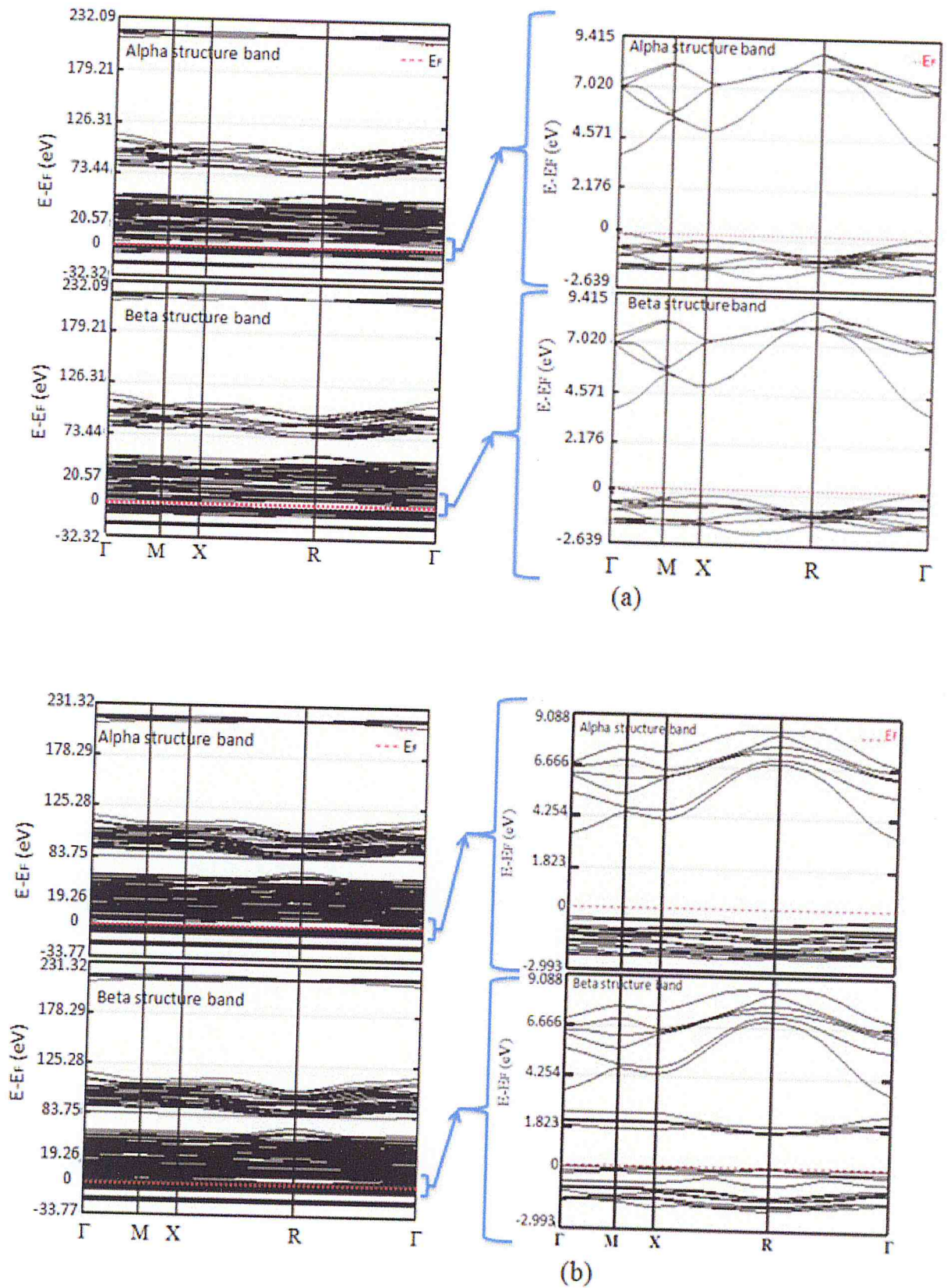


Figure 3-8 : Structure de bandes d'énergie des systèmes stables (a) : Sn_8O_{16} relaxée et (b) : Sn_7O_{16} relaxée.

On remarque clairement que le SnO_2 sans et avec déficit est à gap direct, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) se produisent au point Γ . En plus, par comparaison entre les deux structures de bandes d'énergie la translation de (CBM) vers des énergies plus élevées, ceci est dû à l'apparition de nouveaux états en bas de la (CBM) à l'intérieur de la bande interdite. Nous avons confirmé ces résultats par le calcul des valeurs de l'énergie de gap. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3-6.

	Sn_8O_{16}		Sn_7O_{16}	
	non relaxée	relaxée	non relaxée	relaxée
E_g (eV)	3.43	3.43	1.71	2.26

Tableau 3-6 : Valeurs des énergies de gap des deux structures Sn_8O_{16} et Sn_7O_{16} avant et après relaxation.

Les résultats obtenus montrent que la valeur de l'énergie de gap pour la structure Sn_8O_{16} n'a pas changé, contrairement à la structure Sn_7O_{16} cette grandeur a subi un changement considérable où elle a passé de $E_g=1.71\text{eV}$ à $E_g=2.26\text{eV}$.

La figure 3-8-b montre que les bandes d'énergies dans le bas de la (CBM) et le haut de la (VBM) sont devenues plates par rapport à celles de la structure Sn_8O_{16} .

On peut observer aussi que les bandes d'énergie du haut de la bande de valence sont faiblement dispersées par rapport au bas de la bande de conduction de la structure de bandes d'énergie de Sn_8O_{16} . Par contre, les bandes d'énergie de la structure Sn_7O_{16} sont moins dispersées. Ceci est expliqué par le caractère ionique de la liaison Sn-O.

Ces résultats obtenus restent en bon accord avec les autres travaux théoriques [34, 88].

5-2-2-2- Densité d'états

L'analyse de la structure de bandes d'énergie est nécessaire pour déduire l'origine des variations observées dans le haut de VBM, le bas de CBM et la bande interdite.

La largeur du haut de VBM et le bas de CBM, la composition en orbitales atomiques et les atomes responsables de la présence des états dans la bande interdite en présence de déficits ...etc, sont les points essentiels à attirés de l'analyse des diagrammes de la densité d'état totale DOS, projeté sur l'environnement LDOS et sur les OAs PDOS.

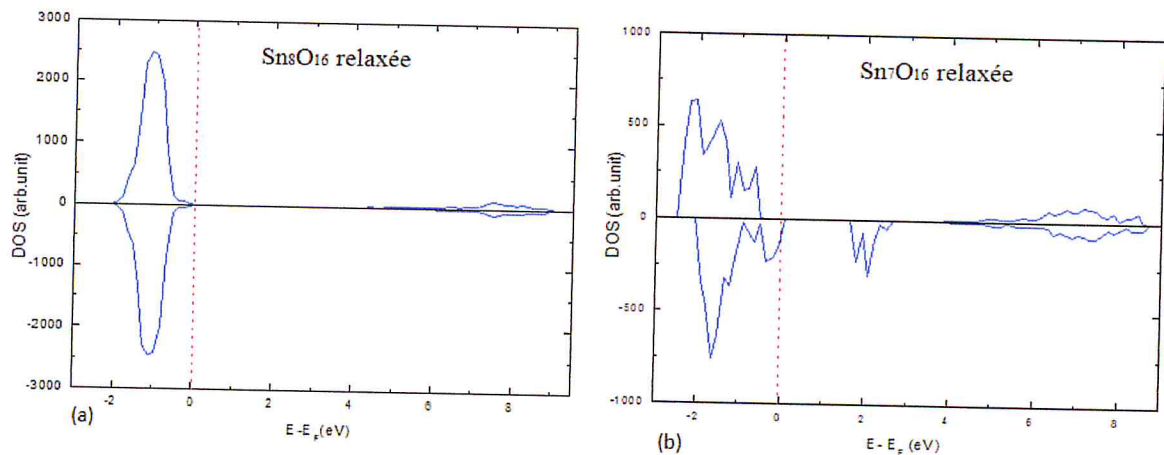


Figure 3-9 : Densité d'état totale (DOS) des structures relaxées. (a) : Sn₈O₁₆ et (b) : Sn₇O₁₆.

D'après les figures de DOS, on a le VBM des deux systèmes coïncident avec le niveau de Fermi. $E_F = -4.408\text{eV}$ pour Sn₈O₁₆ et $E_F = -4.299\text{eV}$ pour Sn₇O₁₆. En plus, pour la structure Sn₇O₁₆ la partie supérieure de la VBM composée de bandes légèrement dispersées, est située entre les valeurs des énergies -6.91eV et -4.26eV de largeur égale à 2.64eV plus grande à la largeur 1.97eV de la VBM de la structure Sn₈O₁₆ composée de bandes dispersées.

L'analyse de la densité d'état projeté sur l'environnement du site vacant LDOS et ses proches voisins des ions Sn et O de la structure relaxée Sn₇O₁₆ (figure 3-10-b) montre que le haut de la VBM est composé essentiellement des oxygènes O_{v3c} et O_{3c}⁽²⁾. En plus, on remarque la présence des états du site vacant au voisinage du niveau de Fermi. Un peu plus dans le bas de la VBM, on trouve que la participation des oxygènes O_{v3c}⁽¹⁾ est prédominante. La CBM est composé

essentiellement des atomes $O_{3c}^{(2)}$ et $Sn_{5c}^{(2)}$. La contribution des atomes Sn est négligeable dans la VBM.

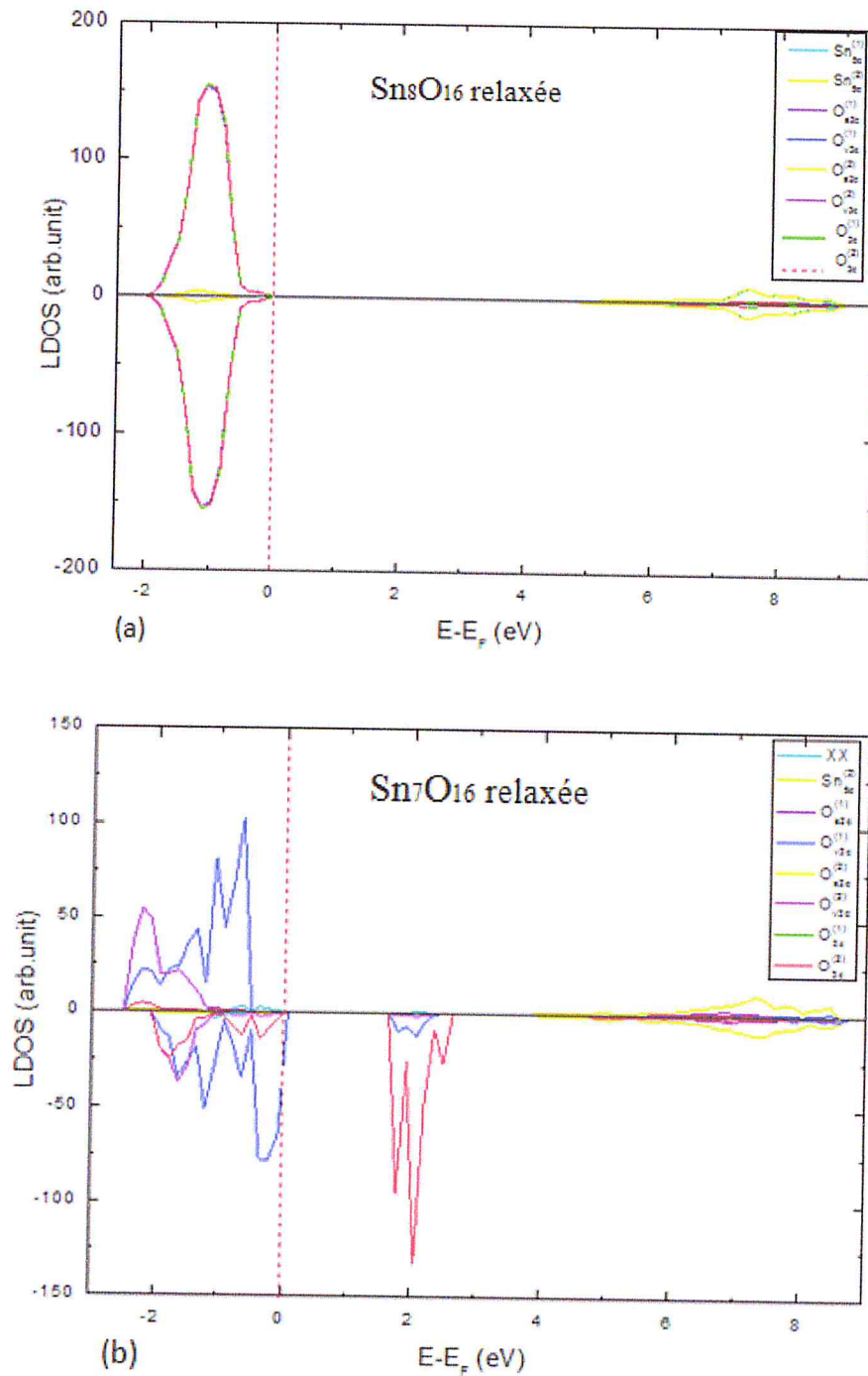


Figure 3-10 : Densité d'états projetée sur l'environnement (LDOS) ; (a) : système Sn_8O_{16} relaxée. (b) : système Sn_7O_{16} relaxée.

Par rapport à la structure Sn_8O_{16} , on remarque que dans le haut de la bande de valence la contribution des atomes d'oxygène $\text{O}_{3c}^{(1)}$ et $\text{O}_{3c}^{(2)}$ est plus intense. La participation de l'atome $\text{Sn}_{5c}^{(1)}$ est plus importante dans la CBM que la VBM.

La composition en OA des deux bandes, le haut de la VBM et le bas de la CBM est déterminée par l'analyse des spectres de la densité d'état projetée sur les OAs (PDOS). Dans la figure 3-11 nous avons représenté les PDOS des atomes responsables de la constitution du bas de CBM et du haut de VBM.

D'après ces figures, nous constatons que les états énergétiques présentent dans le bas de la CBM après la création du déficit en Sn sont composés essentiellement des OAs ($2p_y$) et ($2p_z$) des atomes O_{3c} avec une légère participation des OAs ($5p_y$) et ($5p_z$) de site vacant.

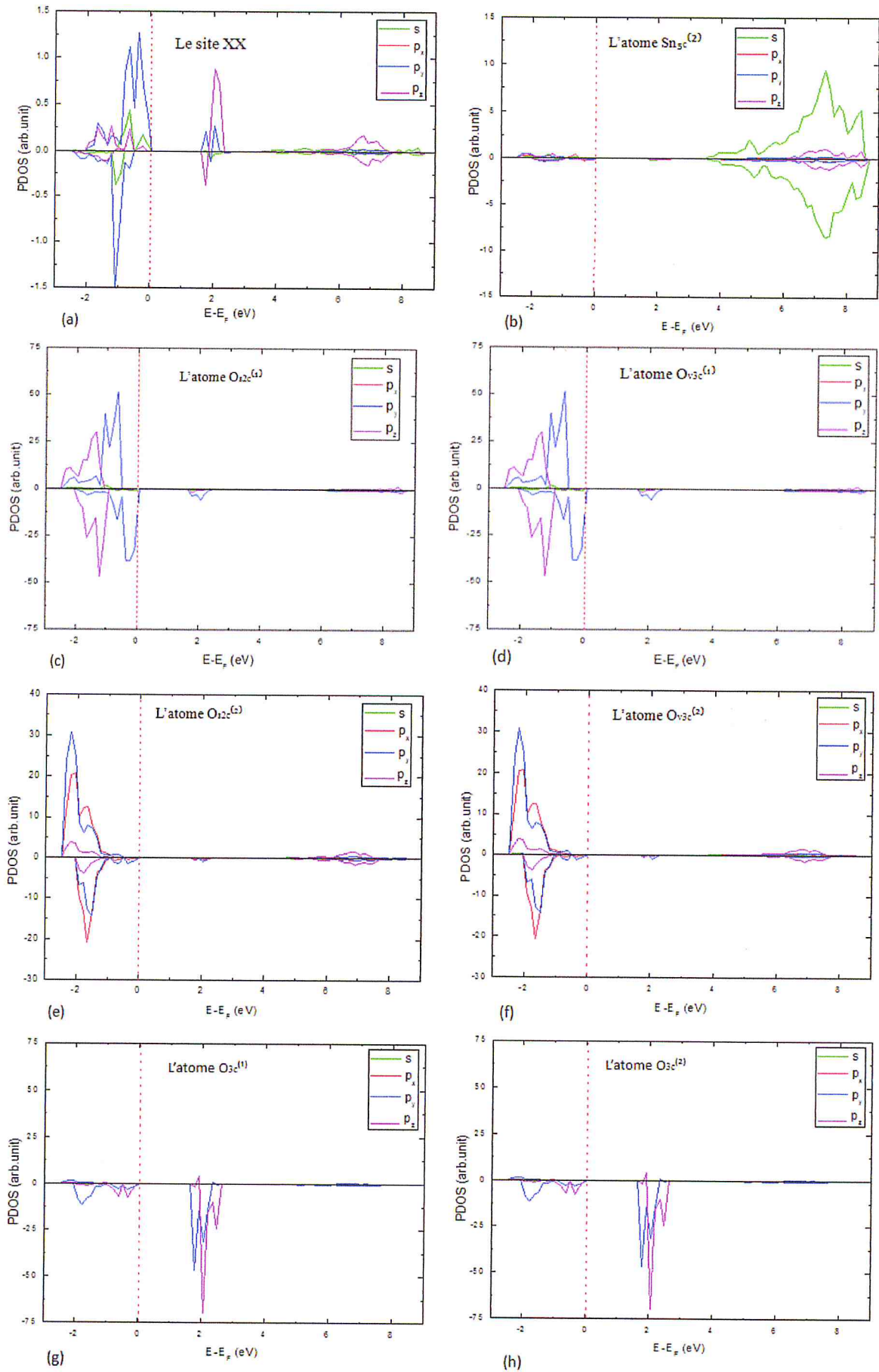


Figure 3-11 : Densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la supercellule Sn_7O_{16} relaxée.

Un peu plus loin on trouve que la CBM est composée des OAs $5s$ et $5p_z$ des atomes Sn_{5c} .

Les OAs $2p$ des oxygènes O_{3c} , O_{v3c} et O_{s2c} restent prédominante dans la formation du haut de la VBM. On plus, on trouve dans la composition de cette bande avec un faible pourcentage les OAs (s , p_y et p_z) du site vacant. Ce qui signifie qu'après relaxation de la structure Sn_7O_{16} a causé une redistribution de la charge ce qui permis l'occupation de ces états. Ceci est vérifié à l'aide de l'analyse quantitative de la population de Mulliken des résultats obtenus.

Dans cette analyse nous avons calculé la charge de valence et de recouvrement entre proche voisins du site vacant (figure 3-12), ainsi que le degré d'oxydation.

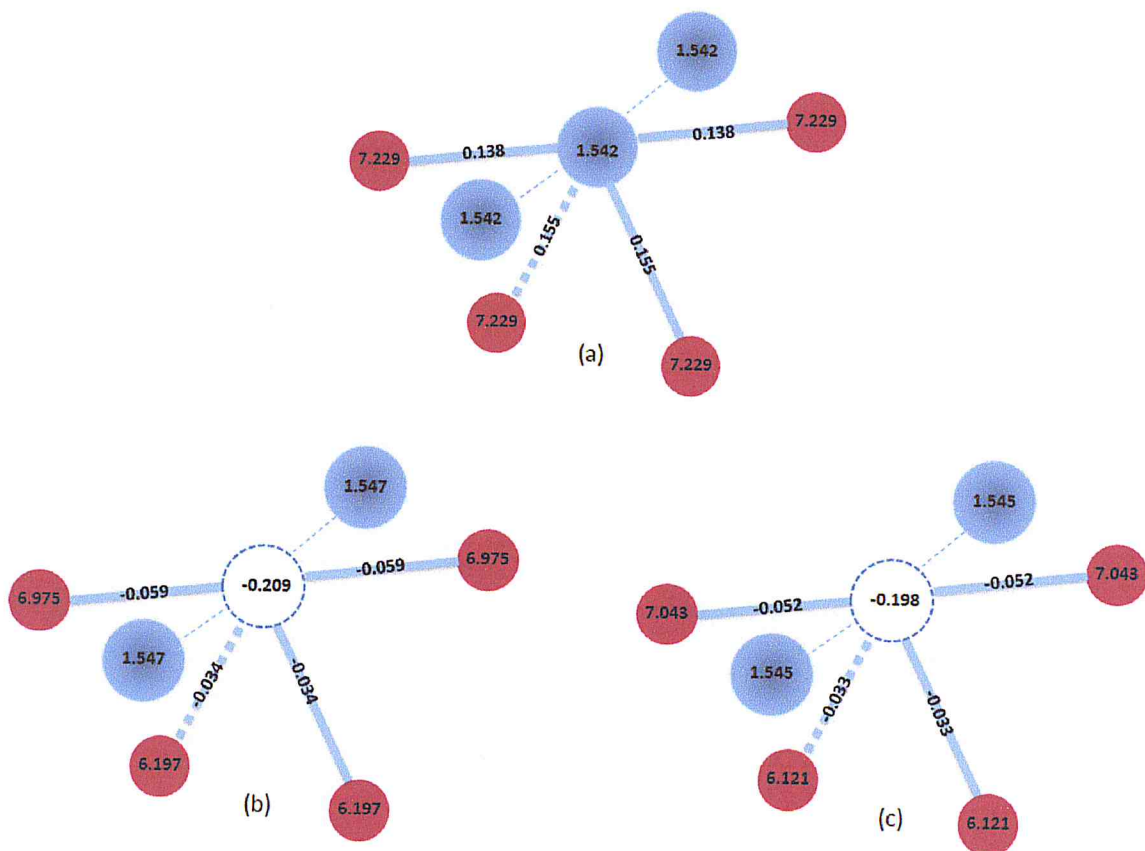


Figure 3-12: Charge de valence et de recouvrement entre proches voisins. (a) : Sn_8O_{16} relaxée (b) : Sn_7O_{16} non relaxée (c) : Sn_7O_{16} relaxée.

D'après la figure 3-12, on remarque que la présence de site vacant à provoquer une redistribution de charge dans la structure Sn_7O_{16} par rapport à la structure Sn_8O_{16} , ou on remarque que la charge de valence des atomes Sn n'a

pas changée contrairement aux atomes d'oxygènes ou on trouve une atténuation des valeurs de $0.25|e^-|$ et $1.03|e^-|$.

En plus, on note une deuxième atténuation de la charge de valence causée par la relaxation, où la charge de valence du site vacant été atténuée d'une valeur de $0.011|e^-|$. De même, les proches voisins ont subis une atténuation de la charge de valence. Les états énergétiques du site vacant sont occupés par une charge de $(-0.198|e^-|)$ ce qui traduit la présence de ces états dans la VBM et la CBM. Les atomes d'oxygènes d'électronégativité élevée ont attirés plus de charge par rapport aux atomes d'étain. La charge totale, la charge de recouvrement entre le site vacant et les proches voisins et l'état d'oxydation sont représentés dans les tableaux 3-7 et 3-8.

	$XX - O_{3c}^{(1)}$	$XX - O_{3c}^{(2)}$	$XX - O_{s2c}$	$XX - O_{v3c}$
$Q_{AB}(e^-)$	-0.033	-0.033	-0.052	-0.052

Tableau 3-7 : Charge de recouvrement entre le site (XX) et ses proches voisins des ions d'oxygènes dans la supercellule Sn_7O_{16} .

Ions	XX	Sn_{5c}	O_{s2c}	O_{v3c}	$O_{3c}^{(1)}$	$O_{3c}^{(2)}$
$Q (e^-)$	-0.198	1.545	7.043	7.043	6.121	6.121
$\Delta x(e^-)$	+4.198	+2.455	-1.043	-1.043	-0.121	-0.121

Tableau 3-8 : Charge totale et état d'oxydation en unité $|e^-|$ de site (XX) vacant et les ions d'étain et d'oxygène les plus proches voisins dans la supercellule Sn_7O_{16} .

Dans nos calculs, l'état d'oxydation est défini comme étant la différence entre la charge de valence des ions Sn et O de la supercellule Sn_7O_{16} relaxée et non relaxée. La charge de valence des ions Sn et O de la structure Sn_7O_{16} non relaxée correspond à celle de fonction orbitales atomiques citées dans le block des bases de l'input.

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus pour les systèmes SnO_2 (110) dopés Rh [93] et Sb [89].

5-2-3 : Densité de charge différentielle

Pour étudier le recouvrement entre les orbitales atomiques dans les liaisons Sn-O, nous avons effectué une analyse de la densité de charge différentielle. Dans nos calculs nous avons choisi les plans atomiques de la supercellule Sn₇O₁₆ contenant le site Sn vacant. La densité de charge différentielle projetée sur ces plans est représentée sur le tableau 3-9. La couleur bleue dans les plans représente la charge négative, la couleur rouge représente la charge positive et la couleur blanche représente une charge nulle.

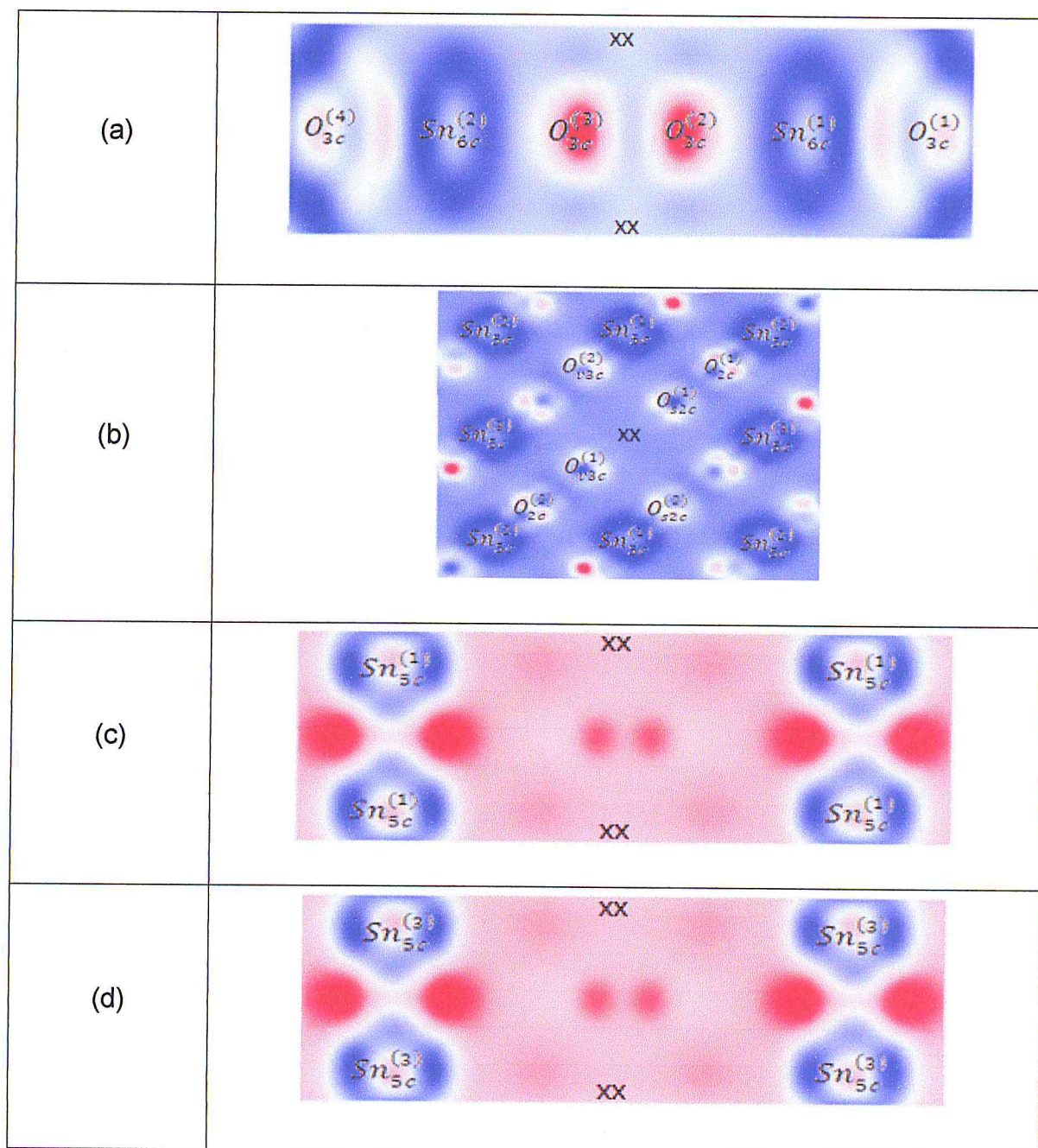


Tableau 3-9. Densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ de la supercellule Sn₇O₁₆ relaxée. La charge différentielle varie entre -0.02 et +0.02.

L'analyse de la densité de charge différentielle des électrons $n_\alpha + n_\beta$ montre une accumulation de charge négative (couleur bleu) dans le plan (a) de la supercellule Sn_7O_{16} . On remarque que les OAs intervenants dans la liaison Sn-O sont les orbitales « p » des oxygènes O_{3c} et celle des atomes Sn_{6c} représentés par les OAs « s ». On remarque qu'il y a une distribution de charge presque nulle autour de site XX. L'accumulation de charge dans ce plan est provient du transfert de charge à partir des ions d'oxygène (diminution de la couleur rouge). Dans le plan (b) les liaisons les plus dominants sont XX-O_{s2c} et XX-O_{v3c} . Le transfert de charge se produit de l'oxygène vers le site XX et les atomes Sn_{6c} . Par contre, pour les plans (c) et (d), il est clair que la charge positive (couleur rouge) est la charge commune entre les ions O et Sn. On remarque que ce sont les mêmes OAs qui interviennent dans la formation de la liaison Sn-O dans ces plans.

Selon les résultats obtenus, on distingue deux types de recouvrement :

- Dans l'un on observe qu'il y a un chevauchement entre les distributions de la charge de valence des ions O et Sn avec une discontinuité de la charge nulle entre les deux distributions de la charge, ce qui signifie que la liaison Sn-O présente un caractère covalent.
- Dans l'autre on remarque qu'il n'y a pas de chevauchement entre les distributions de la charge de valence de ces ions, ce qui explique que la liaison Sn-O est de nature ionique.

5-3- Etude des propriétés magnétiques

L'optimisation de l'état de spin de la structure stable Sn_7O_{16} est réalisée manuellement en utilisant le mot clé « SPINLOCK » dans le troisième bloc de l'input en se basant toujours sur le minimum de l'énergie totale et le temps de calcul.

Les paramètres du magnétisme calculés avec le programme CRYSTAL sont le moment magnétique, la différence ΔE entre les énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) et la valeur de terme d'échange d'Heisenberg J . Les résultats obtenus par nos calculs et par d'autres travaux sont regroupés dans le tableau 3-10.

La valeur de terme d'échange est calculée directement du spectre de la densité d'état totale (Figure 3-13).

Référence	Supercellule	$\mu(\mu_B)$	ΔE	$J(\text{eV})$
Nos calculs	Sn_7O_{16}	4	0.41 eV	0.42
[36]	$\text{Sn}_{15}\text{V}_{\text{Sn}}\text{O}_{32}$	4	0.68 eV	-
[94]	$\text{Sn}_{14}\text{Zn}_2\text{O}_{32}$	3.50	24 meV	-
[36]	$\text{Sn}_{15}\text{AlO}_{32}$	0.92	0.37 eV	-
	$\text{Sn}_{15}\text{KO}_{32}$	3.0	0.51 eV	-
	$\text{Sn}_{15}\text{SrO}_{32}$	2.0	0.44 eV	-

Tableau 3-10: Moment magnétique en unité de Bohr, la différence d'énergies de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique ($E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) et la valeur de terme d'échange.

Nous constatons que, puisque la valeur de la différence ΔE est positive ceci signifie que notre système favorise l'état ferromagnétique. En plus, on remarque que ce résultat est en bon accord au résultat obtenu dans le travail de Chang et al [36].

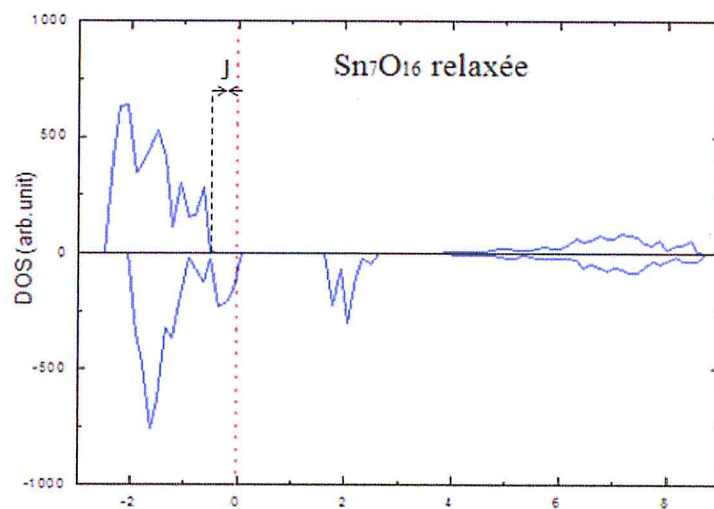


Figure 3-13: Représentation du terme d'échange dans la densité d'état totale.

6- Conclusion

L'étude théorique de la structure rutile SnO_2 en présence de déficits en étain a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL09 en utilisant l'approximation LCAO-DFT-B3LYP périodique. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé une supercellule $(2 \times 2 \times 1)_p$ composée de 8 atomes d'étain et 16 atomes d'oxygène. Nous avons vérifié l'existence de l'ordre magnétique en se basant sur les deux types d'analyses qualitatives tels que le diagramme de la structure de bandes d'énergie et densité d'état et quantitatives comme l'analyse de la population de Mulliken et la charge différentielle.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, qui revêt un caractère théorique, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du SnO_2 à l'état massif sans et avec déficits. Pour cela nous avons utilisé le code de calcul CRYSTAL09. L'approche théorique utilisée est LCAO-DFT-B3LYP. Notre travail a été comparé aux travaux théoriques et expérimentaux qui existent dans la littérature. De ce fait, nous avons choisis de travailler avec une cellule plus grande dite supercellule. La représentation cristallographique de cette supercellule est $(2 \times 2 \times 1)_p$ elle est composée de 24 atomes, 8 atomes d'étain et 16 atomes d'oxygène.

Après une représentation d'une synthèse des travaux de la littérature sur le SnO_2 et un rappel théorique, nous avons donné le maximum de résultats obtenus. En premier lieu, nous avons représenté la structure de la supercellule utilisée pour réaliser notre étude. Le choix des paramètres de calcul ab-initio représente le point crucial, pour cela notre choix c'est basé sur le minimum de deux paramètres l'énergie totale et le temps de calcul. Pour pouvoir manipuler ce type de paramètres, plusieurs tests de convergences ont été réalisés. Une fois choisi le paramètre le plus délicat les bases d'OA, nous avons procédé à une optimisation manuelle du reste des paramètres tels que les tolérances d'intégration, le taux de mixage des matrices de Fock, le spinlock, ...etc. Dans le code crystal, un programme basé sur la méthode d'Hessian d'optimisation des paramètres géométriques est implémenté. Tous sa nous permis de déterminer la structure Sn_8O_{16} stable.

En deuxième étape, nous avons procédé à crée des sites vacants soit en O ou en Sn ou les deux à la fois dans la matrice Sn_8O_{16} , nos résultats montre que la structure la plus stable est celle avec déficit en Sn c'est-à-dire Sn_7O_{16} , où un seul atome Sn a été enlevé dans ce cas la concentration en déficit est de 14.28%, cette structure n'est pas relaxée mais légèrement reconstruite, on s'est attendez donc que la relaxation n'affecte pas le restes des propriétés.

En troisième étape, nous avons représenté les propriétés électroniques, pour cela nous avons utilisé les diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état totale. Le calcul de l'énergie de gap sans et avec déficits montre que la présence de déficits en Sn a causé la présence d'états énergétiques dans

la bande interdite et au voisinage de la bande de conduction. Les valeurs de l'énergie de gap on confirmées ce résultats.

La composition en OA de la VBM et la CBM est déterminée en utilisons les PDOS et LDOS. La nouvelle distribution de charge et l'état d'oxydation dans la structure après la création de déficit en Sn est réalisé en utilisons l'analyse de la population de Mulliken.

La dernière étape de notre travail est l'étude des propriétés magnétiques de la structure stable Sn_7O_{16} . Pour cela une optimisation manuelle de la différence entre les électrons alpha et beta a été réalisé. Nos calculs ont montrés que la structure stable de Sn_8O_{16} est obtenue pour $n_\alpha - n_\beta = 0$, par contre pour la structure avec déficit en Sn, Sn_7O_{16} , est stable pour $n_\alpha - n_\beta = 4$. La seule interprétation est que la présence de site vacant en Sn induit la création d'un moment magnétique dans la matrice Sn_7O_{16} . Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

Par la suite, nous avons calculé les paramètres magnétiques pour Sn_7O_{16} . Ces paramètres sont le moment magnétique en unité de Bohr (μ), la différence des énergies entre l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique (ΔE) et la valeur de terme d'échange (J).

La valeur ΔE obtenue est positive et faible ce qui signifie que notre système favorise l'état ferromagnétique et l'arrangement ferromagnétique est à courte distance.

Finalement, lors de cette étude sur l'oxyde d'étain SnO_2 , les résultats obtenus et leur interprétation montrent que :

- ✓ Le magnétisme dans l'oxyde métallique étudié est dû à des défauts intrinsèques comme les sites d'oxygène ou d'étain vacants,
- ✓ La présence des sites d'oxygène vacants dans la supercellule Sn_8O_{16} conduisent à un état antiferromagnétique,
- ✓ L'apparition du l'état ferromagnétique dans le SnO_2 bulk est due à la présence des sites d'étain avec une concentration de 14.28%.
- ✓ Le moment magnétique induit dans la supercellule Sn_7O_{16} est d'une valeur plus au moins intéressante $4.00 \mu_B$.

- ✓ La présence de site Sn vacant conduit à la présence d'état impuretés dans la bande interdite et donc une diminution de l'énergie de gap dans la supercellule Sn_7O_{16} .
- ✓ Les faibles valeurs de paramètre d'échange d'Heisenberg (J) et (ΔE) signifient que le système favorise l'ordre magnétique à courte distance.

A l'issue de cette étude, on peut dégager la perspective suivante : ce travail représente un début d'un travail de recherche qui peut être poursuivi à travers des études consistantes, ou on utilise des supercellules de taille plus grande qui permis la création et la manipulation des sites vacants et pour se rapprocher plus de l'expérimental.

Bibliographie

- [1]: K. Sun, J. Liu, and N. D. Browning, *J. of Cat.* 205, (2002) 266-277.
- [2]: J. Bruneaux, H. Cachet, G. Folcher, S. Bastide, C. Vard and C. Lévy-Clément, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 12, S. 179-185 (1999).
- [3]: H. Wang, Y. Yan, Y. S. Mohammed, X. Du, K. Li, H. Jin, *J Mag. And Mag. Mat.* 321 (2009)3114-3119.
- [4]: W.-Z. Xiao, H. Luo, J.-Y. Yang, and D. Shuang, *Eu. Phys. J. B*, 80,337-341 (2011).
- [5]: P. Sun, X. hou, C. Wang, B. Wang, X. Xu, G. Lu, *Sens. And Act. B* 190 (2014) 32-39.
- [6]: Wang Jianhua, "XPS Invertigation of Segregation of Sb in SnO₂ powders", *Journal of science and technology. Sci. Ed.* Feb. 2008.
- [7]: Jun-Bo Han, Hui-Jun Zhou, Qu-Quan Wang, *Materials Letters* 60 (2006) 252-254.
- [8]: G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343.
- [9]: K. Takahata, "In chemical sensors technology", edited by T. Sci (Kodancha, Tokyo), 1 (1988), 39.
- [10]: Hairech. S, "Elaboration et caractérisation des impuretés Sb_y, Sb³⁺ et Sb⁵⁺"
Thèse de doctorat, (2013).
- [11]: M. Batzil, K. Katsiev, J. M. Burst, U. Diebold, *Phys. Rev. B*72, 165414 (2005).
- [12]: *Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VII. Germanium, Etain, Plomb. Pt. 3.* Publié sous la direction de Pauli Pascal, 816pp, (1963).
- [13]: E. Elongovan et al, *Journal of optoelectronique and advanced materials*, 5, 45-54, (2003).
- [14]: Kate G. Godinho, Aron Walsh, and Graeme W. Watson, "Energetic and Electronic structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂", *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (1), 439-448.
- [15]: Asmae Bouzoubaa, Alexis Markovits, Monica Calatayud, Christian Minot, "Comparison of the reduction of metal oxide surfaces: TiO₂-anatase, TiO₂-rutile and SnO₂-rutile", *Surface science* 583 (2005) 107-117.
- [16]: B. Thangarajou, *Thin solid films*, 402, 72-78, (2002).
- [17]: Matthias Batzill, Ulrike Diebold, "The surface and materials science of tin oxide", *Physics, Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154.

- [18]: S. YAHIAOUI, "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par spray ultrasonique », Mémoire magister, université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [19]: TAN, E et al, "Gas sensing proprieties of the oxide nanostructures synthesized via a solid-state reaction method", *Nanotechnology*, 19, 255706, (2008).
- [20]: W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et etude microstructure de gels et des couches minces de SnO₂, Thèse doctorat, université de Limoges, (2009).
- [21]: A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Huward, *Acta Crystalloraphique*. B53, 373, (1997).
- [22]: F. Bouamra, "Etude théorique des propriétés structurales, électriques et magnétiques des agrégats de Rhodium libres Rh_n et adhères sur les couches minces de l'oxyde d'étain SnO₂ (110)", Thèse de Doctorat, 2014.
- [23]: MEDJALDI Farida, "Préparation et caratésation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂)", Université Mentouri Constantine, 2012.
- [24]: D. Ginley, C. Bright, "Transparent Conducting Oxides Matetials Research Society Bulletin", p 15, (2000).
- [25]: N. Barsan, U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors", *Journal of Electroceramics* 7(3). 143-167 (2001).
- [26]: P. S. Raghupathi, J. George, C. S. Menon, " Effect of substrate temperature on the electrical and optical proprieties of reactively evaporated tin oxide thin films", *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 43(8) 620-623, (2005).
- [27]: K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, "Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂", *Journal of Physical Chemistry C* 113 (1), 439-448, (2009).
- [28]: Book Review: Chemistry of Tin, 2nd edition, P. J. Smith (ed). Blackie Academic & Professional, London, 1997. 578 pages. ISBN 0-7514-0385-7.
- [29]: O. G. Fonstad et R. H. Rediker, *J. Appl. Phys*, 42 (1971), 2911.
- [30]: W. Hagen, R. E. Lambrich et J. Lagois, *Adv. Solid State Phys*, 23 (1984), 259.
- [31]: H. O. Pierson, Nuyes Publication, New-Jersey, (1991), USA.
- [32]: G. X. Zhou, S. J. Xiong, X. L. Wu, L. Z. Liu, T. H. Li, Paul K. Chu, *Acta Mat.* Volume 61, Issue 19 (2013) 7342-7347.

- [33]: Gul. Rahman, Victor. M, Garcia-Suarez and Soon Cheol Hong, "Vacancy-induced magnetism in SnO₂: A density functional study", Phys, Republic of Korea, (2008), 680-749.
- [34]: F. Trani, M. Causa, D. Ninno, G. Gentale, "Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites", 6 Jun 2008.
- [35]: V. Golovanov, N. Ozcan, M. Viitala, T.T. Rantala, and J. Vaara, "Intrinsic Magnetism in Tin Dioxide", Physics, (2012).
- [36]: Chang-wen Zhang, Hong Kao, Jian-min Dong, "Origin of ferromagnetism via hole doping in SnO₂: First-principles calculation", Physics letters A 373 (2009) 2592-2595.
- [37]: Gul Rahman and Nasseem Ud Din, "Stabilizing intrinsic defects in SnO₂", Physics, (2013).
- [38]: Hongxia Wang et al, "First-principles study of magnetism in Co doped SnO₂", Journal of magnetism and magnetic Materials 321 (2009) 337-342.
- [39]: Run Long, Niall J. English, "Density functional theory description of the mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped SnO₂", Physics Letters A 374 (2009) 319-322.
- [40]: N. Ozcan and al, Phys. Rev. B81 (2010) 235202.
- [41]: H. Wang, Phys, Status sol. B247 (2010) 444-448.
- [42]: W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [43]: M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [44]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 89. (b) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 426.
- [45]: V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [46]: J-L. Rivail, "Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [47]: C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.
- [48]: I. Shavitt, "Methods of Electronic Structure Theory" H. F. Shaefer, Ed., Plenum Press, New York, p 189. (1977)
- [49]: A. Jugl, "Chimie Quantique Structural et Éléments de Spectroscopie Théorique", 1978.
- [50]: C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 1934, 46, 618.

- [51]: (a) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. (1927), 23, 452. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928), 73-79.
- [52]: (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [53]: P. Hohenberg, and W. Khon, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. B136: 864, 1964.
- [54]: N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas", Phy. Rev. 137: A1441-1443, 1965.
- [55]: W. Khon, Review of Modern Physics, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [56]: W. Khon, L. J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133-1138. (1964).
- [57]: A. D. Beck, Phys. Rev. B38, 3098. (1988).
- [58]: C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, B37, 785. (1988).
- [59]: (a) Perdew, J. P, P. Ziesche, H. Eschrig, "Electronic Structure of solids", Akademie Verlag, Berlin, (1991). (b) Perdew, J. P. Phys. Rev, B33, 8822, (1986).
- [60]: A. D. Becke, J. Chem. Phys. (1993), 98, 5648.
- [61]: S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J, Phys. 58, 1200. (1980).
- [62]: W. Heisenberg in Zeitschrift fur Physik, Berlin Springer, pp. 619-636, (1920).
- [63]: Herring. C, "Magnetism", Rado, G. T. Suhl, H. (eds), Vol IIB, New York, London: Academic Press (1966).
- [64]: D. Jiles, « Introduction to magnetism and magnetic materials », Chapman and Hall (1991).
- [65]: A. Herpin, "Théorie du magnétisme", Presses universitaires de France (1968).
- [66]: Laurent-Patrick LEVE, « Magnétisme et supraconductivité », inter Editions, 5, 75241 Paris Cedex 05, pages 240-265, 1997.
- [67]: E. H. Lieb, F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968).
- [68]: Marc Chamberland, "Electrons fortement corrélés et modèle de Hubbard: diagramme de phase d'un conducteur organique », Phy 4902 Rapport de stag coop IV, (2006).
- [69]: J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands", Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Science, 276 (DEC): 238-&, 1963.

- [70]: Hugo Touchette, David Poulin, « Aspects numériques des simulations du modèle de Hubbard-Monte Carlo quantique et méthode d'entropie maximum », Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1, (2000)-01.
- [71]: N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid state physics", W. B. Saunders Company, (1996).
- [72]: C. Slater, J. Chem. Phys. (1930), 36, 57.
- [73]: S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (1950), A200, 542.
- [74]: W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657, (1969).
- [75]: Pisani, C. « Quantum-Mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials », Torino, (1996).
- [76]: Hay, P. J. and Wadt, W. R, J. Chem. Phys, V. 82, n° 1, (1985), 299-310.
- [77]: P. Kireev, "La physique des semiconducteurs", 2ème edition, Mir.Mosco, (1975).
- [78]: H. J. Monkhost and James D. Pack Phys. Rev B 13 (12), 1976.
- [79]: R. S. Mulliken, J. Chem. Phys, Vol. 23, 1833. (1955).
- [80]: A. Kokalj, Comp. Mater. Sci, 2006, Vol 28, p 155-168. Code available from: <http://www.xcrysden.org/doc/sies2xsf.html>
- [81]: www.crystal.unito.it/crgra2006/crgra.ps
- [82]: B. G. Searle, "Computer physics communication", 137, p25, (2001). www.cse.clrc.ac.uk/cmrg/DLV
- [83]: V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL98 User's Manual, University of Torino, (1998).
- [84]: R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, "CRYSTAL09", User's Manual, March 12, 2010.
- [85]: S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoum, A. El Hdiy, A. Boufelfel, « Structural, morphological and electronic study of CVD SnO₂:Sb films », Journal, Matrials chemistry and Physics 139 (2013) 871-876.
- [86]: R. Wyckoff, "Crystal structures", Interscience, Vol 1, (1964).
- [87]: Kate G. Godinho, Aron Walsh, and Graeme W. Watson, "Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO", J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (1), 439-448.

- [88]: Fabrico R. Sensato et al, "Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces and the interaction with O₂", Surface Science 511 (2002) 408-420.
- [89]: A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rérat, H. Belkhir, « Structural and electronic properties of Sb-doped SnO₂ (110) surface: A first principles study », Journal, Applied Surface Science 284 (2013) 581-587.
- [90]: Tapio T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto "Electronic structure of SnO₂ (110) surface", Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 103-107.
- [91]: M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, Surf. Sci. 430 (1999) 213.
- [92]: D. C. Langreth and J. P. Perdew, Phys. Rev. B21, 5469 (1980).
- [93]: F. Bouamra, A. Boumeddiene, M. Rérat, H. Belkhir, "First principles calculations of magnetic properties of Rh- doped SnO₂ (110) surface", journal, Applied Surface Science 269 (2013) 41-44.
- [94]: Wei Wei et al, "Density functional study of magnetic proprieties in Zn-doped SnO₂", Jornal. Appl. Phy.108, 093901 (2010).

ANNEXE

« INPUT » utilisée pour le SnO₂ bulk à l'existence d'un état vacant de Sn.

```
Oxyde D'étain-SnO2
CRYSTAL
0 0 0
136
4.737 3.186
6
250 .0 .0 .0
250 .5 .5 .5
208 .306 .306 .0
208 .694 .694 .0
208 .194 .806 .5
208 .806 .194 .5
SUPERCELL
2.000 .000 .000
.000 2.000 .000
.000 .000 1.000
OPTGEOM
ENDOPT
END
-----
208 2
BARTHELAT
0 1 4 6. 1.
23.711274 0.016944 0.026384
6.226854 -0.161506 0.115073
2.108452 0.112376 0.298993
0.706472 0.669954 0.470880
```



Block 1 de l'input : géométrie

0 1 1 0. 1.

0.2103 1.0 1.0

250 2

DURAND

0 1 3 4. 1

1.4671875 0.6357 0.222275

1.166 -0.9845625 -0.4304

0.25171875 0.6086 0.6241

0 1 1 0 1

0.15 1 1

99 0

GHOSTS

1

4

ENDBS

DFT

B3LYP

SPIN

END

SCFDIR

BIESPLIT

4

TOLINTEG

4 4 7 7 12

SHRINK

4 4

FMIXING

30

LEVSHIFT

Block 2 de l'input : bases

Block 3 de l'input : calculs
SCF

3 1
SPINLOCK
4 1000
TOLDEE
7
MAXCYCLE
1000
PPAN
ENDSCF



« INPUT » utilisée pour la détermination de la structure de bande et densité d'état de bulk SnO₂ à l'existence d'un état vacant de Sn.

BAND
GAMMA-M-X-R-GAMMA
4 2 18 50 70 1 0
0 0 0 1 -1 0
1 -1 0 1 0 0
1 0 0 1 0 1
1 0 0 0 0 0
NEWK
12 12 12
1 0
DOSS
4 80 50 70 1 18 0
2 25 29
2 26 30
2 27 31
2 28 32
END