

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté Des Sciences
Département De Physique

THESE DE DOCTORAT

En Physique

Spécialité : Physique

**ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES
ET MAGNETIQUES DES AGREGATS DE RHODIUM LIBRES Rh_n
ET ADHERES SUR LES COUCHES MINCES DE L'OXYDE D'ETAIN $SnO_2(110)$**

Par :

M^{me} BOUAMRA Epouse KHALI Faiza

Devant le jury composé de :

M. BENTAIBA	Professeur	Univ. de Blida1	Président
M. GHERS	Professeur	Univ. de Annaba	Examineur
B. BENNACER	Professeur	Univ. de Guelma	Examineur
M. DERBAL	MC(A)	Univ. de Blida1	Examineur
A. ALI MESSAOUD	MC(A)	Univ. de Blida1	Examinatrice
H. BELKHIR	Professeur	Univ. de Annaba	Rapporteur
M. RERAT	Professeur	Univ. de France	Invité

Blida, Juin 2014

A mon Epoux

A mes Enfants

A ma Mère

A ma Famille

RESUME

Ce travail a pour objectif l'étude *ab-initio* basée sur l'approximation SCF-LCAO-DFT des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'adhérence de particules de métal Rh sur la surface d'oxyde d'étain SnO₂(110).

Un passage en revue de la littérature a rassemblé dans le chapitre 1, les principales études théoriques et expérimentales des oxydes (TCO) non dopés et dopés avec différents espèces des métaux de transition et leurs applications. Les chapitres 2 et 3 ont porté sur un rappel des grandes lignes des méthodes de calculs des fonctions d'ondes électroniques des systèmes moléculaires et périodiques et un rappel détaillé sur le magnétisme pour des différentes tailles : atomes, couches minces, ultra minces et volume. Comme, nous avons également effectué des calculs à l'aide du programme Crystal pour les deux systèmes agrégats Rh_n (n=2-13) et surface SnO₂(110) stœchiométriques séparés. Dans cette partie, nous avons vérifié que notre choix des conditions de calculs est convenable en se basant sur des données expérimentales.

Dans la dernière partie, nous avons étudié le système SnO₂(110)-dopée Rh pour des taux de dopage différents proches de ceux de l'expérimental, Rh/Sn=9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%, cela ayant nécessité l'utilisation de supercellule de 144 atomes et les systèmes obtenus son Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x} (x=2, 3, 4, 5). Nous avons également calculé les paramètres géométriques, électroniques et magnétiques au niveau de la surface et discuté le type de liaison, en utilisant la structure de bande d'énergie, DOS, LDOS, PDOS et l'analyse de la population de Mulliken.

Mots clés : SnO₂(110)- dopée Rh, DFT, Couches minces, Ferromagnétisme.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة أساسية تعتمد على نظرية تابعة الكثافة و ذلك لتعيين الخصائص الهندسية, الإلكترونية و المغناطيسية لالتصاق الجزيئات المعدنية Rh على سطح أكسيد القصدير (110) SnO_2 في الفصل 1 قمنا بتلخيص الأعمال النظرية و التجريبية ، و الدراسات الرئيسية على الأكاسيد (TCO) بوجود و بعدم وجود منشطات المعادن بأنواعها المختلفة. في حين تركز الفصول 2 و 3 على ملخص للطرق الرئيسية للحسابات النظرية وكيفية حساب البنية الإلكترونية للأنظمة الجزيئية والدورية و تقرير مفصل عن النظرية المغناطيسية للأنظمة المختلفة الأحجام: الذرات ، الطبقات الرقيقة و الرقيقة جدا والأحجام. قمنا بكل الدراسات باستخدام البرنامج كريستال لكلا النظامين Rh_n ($n = 2-13$) و السطح (110) SnO_2 . و تمكنا في هذا الفصل بالتحقق من أن خيارا لنا ملائمة.

في الجزء الأخير، قمنا بدراسة نظام أكسيد القصدير (110) SnO_2 بوجود المعدن Rh_N . القيم المستعملة مستوحات من القيم التجريبية و هي: 9.09 % ، 14.28 % ، 26.31 % و 20 % ، وقد تطلب هذا استخدام خلية كبيرة مكونة من 144 ذرة و الأنظمة المحصل عليها $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$).

حسبنا أيضا المعطيات الهندسية والإلكترونية و المغناطيسية على مستوى السطح و ناقشنا نوع الرابطة بين الذرات ، وذلك باستخدام رسم المستويات الطاقوية ، DOS ، LDOS ، PDOS وتحليل Mulliken.

الكلمات المفتاحية: $\text{SnO}_2(110)$ منشط ب Rh, DFT, الطبقات الرقيقة, الفيرومغناطيسية

ABSTRACT

The aim of this work is to study with ab-initio method at the level of SCF-LCAO-DFT approximation structural, electronic and magnetic properties of adhesion of metal particles Rh on tin oxide SnO₂(110) surfaces .

In Chapter 1, a review of the literature of the main theoretical and experimental studies on the oxides (TCO) undoped and doped with different species of transition metals and their applications has been carried out.

Chapters 2 and 3 focused on a summary of the main methods of calculations of electronic wave functions of molecular and periodic systems and a detailed report on the magnetism of different sizes reminder atoms, bulk, thin and ultra-thin films. As we have also performed calculations using Crystal program for both systems Rh_n agregats (n= 2-13) and stoichiometric SnO₂(110) surfaces, separately. In this section, we have verified that our choice of conditions of calculations is appropriate based on experimental data.

In the last chapter, we have studied the system SnO₂(110) - doped Rh for different values of Rh/Sn percentage close to those of the experimental: 9.09% , 14.28 %, 20% and 26.31 %, this has required the using of supercells with 144 atoms and the systems obtained are Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x} (x =2, 3, 4, 5). We have also calculated the geometric, electronic and magnetic parameters appeared at the surface and the nature of the bond between atoms is discussed using the energy band structures, DOS, LDOS, PDOS and population Mulliken analysis.

Key words: SnO₂(110)- doped Rh, DFT, Thin Films, Ferromagnetic.

REMERCIEMENTS

Louange à Allah de m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces (LASICOM) de l'Université Blida1, Département de Physique.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur **Hafidh BELKHIR** de l'Université de Annaba pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et accordée, pour son aide, soutien et conseils et orientations précieux et pertinents, que j'ai énormément appréciés tout au long de ces années. Puissiez-vous trouver à cette occasion, cher Professeur, mon éternelle gratitude et reconnaissance.

Je remercie vivement le Professeur **Mustapha BENTAIBA** de l'Université de Blida1, de m'avoir fait l'honneur présider le jury de soutenance de cette thèse et qui en dépit de ses nombreuses charges et responsabilités, a toujours trouvé du temps à nous consacrer.

Je remercie chaleureusement le Professeur **Michel RERAT**, de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour, d'abord pour son aide et de m'avoir gentiment accueilli dans son équipe de recherche de Chimie-Physique (ECP-IPREM). Dans cette équipe, j'ai eu l'occasion de rencontrer l'informaticien **Jacques Hertzberg** que je remercie infiniment pour sa disponibilité et pour ses réponses immédiates à toutes mes questions d'installation sous Linux, merci beaucoup Jacques. Merci Professeur RERAT d'avoir accepté d'être un membre de jury de mon travail.

Mes remerciements chaleureux sont aussi adressés aux Professeur **Badis BENNACER** de l'Université de Guelma et le Professeur **Mokhtar GHERS** de l'Université de Annaba qui me font l'honneur de participer à mon jury.

Je remercie notre directeur de Laboratoire, Docteur **Mourad Derbal**, Maître de Conférences A à l'Université de Blida 1, pour sa disponibilité, sa rigueur et ses conseils pour soutenir cette thèse.

Mes remerciements chaleureux sont adressés à ma collègue et amie Docteur **Anissa ALI MESSAOUD**, Maître de Conférences A à l'Université de Blida1, d'avoir accepté de faire partie du jury. Est-ce étonnant de sa part, elle qui n'a jamais refusé de m'aider sur tous les plans, aussi bien pédagogique que recherche.

Merci également à tous mes collègues, membres du Laboratoire LASICOM : **A. Demiai, S. Ouir, S. Haireche, B. Rekik, B. Boutahraoui et H. Ould Arab.**

Au corps technique et administratif du département de Physique qui m'a facilité les tâches, je dis aussi merci.

Un remerciement et un hommage particuliers vont à notre ex- enseignant et Directeur de Laboratoire, **M. Sidoumou**. Vos encouragements nous ont toujours accompagnés.

Enfin, mes derniers et non moins reconnaissants et chaleureux remerciements s'adressent à ma petite et grande famille qui m'ont toujours et indéfectiblement soutenue. Merci

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLES DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES	
LISTE DES TABLEAUX	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE.....	20
1. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.....	24
1.1. Introduction.....	24
1.2. Propriétés de l'oxyde d'étain non dopé.....	25
1.2.1. Structure cristalline.....	25
1.2.2. Propriétés électriques et optiques.....	28
1.2.3. Structure de bandes d'énergie et densité d'état.....	29
1.2.4. Propriétés magnétiques de l'oxyde d'étain en couches minces non dopée.....	30
1.3. Surface de l'oxyde d'étain.....	31
1.3.1. Propriétés structurales des surfaces de SnO ₂ d'indice faible.....	31
1.4. Structures de bandes d'énergie et densité d'état de la surface SnO ₂ (110) non dopé.....	35
1.5. Dopage de l'oxyde d'étain.....	36
1.5.1. Mécanisme de dopage.....	37
1.5.2. Intérêt de dopage.....	37
1.6. Les nanoparticules pures des métaux de transition.....	41
1.6.1. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Rh.....	42
1.6.1.1. Atome Rh isolé.....	42
1.6.1.2. Rh massif.....	43
1.6.1.3. Le Rh en dimensions réduites.....	45
1.6.1.3.1. Les surfaces.....	45
1.6.1.3.2. Les agrégats Rh libres.....	46
1.6.1.4. Magnétisme d'agrégats Rh supportés.....	48
1.7. Nanoparticules bimétalliques.....	48
2. APPROCHES THEORIQUES.....	50

2.1.	Introduction.....	50
2.2.	Approximation de Born-Openheimer.....	52
2.3.	Les fondements de la méthode de Hartree-Fock.....	53
2.4.	Méthodes Post-HF.....	55
2.5.	Méthodes de combinaison linéaire des OA (LCAO).....	56
2.5.1.	Systèmes moléculaires.....	56
2.5.2.	Systèmes périodiques.....	57
2.5.2.1.	Théorème de Bloch.....	58
2.5.2.2.	Définition des fonctions de Bloch et OC.....	58
2.5.2.3.	La matrice densité.....	60
2.6.	Les fondements de la densité fonctionnelle (DFT).....	61
2.6.1.	Méthodes Hohenberg-Kohn (HK).....	62
2.6.2.	Méthode de Kohn-Sham (KS).....	62
2.6.3.	Approximation de la densité locale (LDA).....	63
2.6.4.	Approximation du gradient généralisée(GGA).....	64
2.6.5.	Fonctionnelles hybrides.....	65
2.7.	Les bases.....	65
2.8.	L'analyse de la population de Mulliken.....	68
2.9.	Présentation du programme CRYSTAL et mise en œuvre d'un calcul SCF-LCAO périodique.....	69
3.	THEORIE DU MAGNETISME.....	72
3.1.	Introduction.....	72
3.2.	Origines du magnétisme.....	72
3.3.	Magnétisme des métaux de transition.....	73
3.3.1.	Champ cristallin octaédrique.....	75
3.3.2.	Champ cristallin tétraédrique.....	76
3.4.	Ferromagnétisme des matériaux massifs et structure en domaine.....	78
3.4.1.	Le modèle des bandes.....	78
3.4.2.	L'hamiltonien de bande de Hartree-Fock.....	79
3.4.3.	Modèle de bande de Stoner-Hartree-Fock.....	80
3.4.4.	Domaine de Weiss et Parois de Bloch.....	84
3.5.	Anisotropie magnétique.....	85
3.6.	Ferromagnétisme dans les couches minces.....	86
3.6.1.	Propriétés magnétiques des couches minces.....	86

3.6.1.1.	L'anisotropie magnétique.....	86
3.6.1.2.	Domaine et parois de Bloch.....	88
3.7.	Ferromagnétisme dans les nanoparticules.....	89
3.7.1.	Domaine et parois de Bloch dans les nanoparticules.....	90
4.	ETUDE THEORIQUE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES DE LA SURFACE STOECHIOMÉTRIQUE SnO ₂ (110).....	91
4.1.	Introduction.....	91
4.2.	Détails de calculs et modèles géométriques.....	92
4.3.	Propriétés géométriques de la surface réductrice.....	93
4.3.1.	Structure cristallographique.....	93
4.3.2.	Etude de la relaxation et de la reconstruction	94
4.3.2.1.	Définition et application sur la surface SnO(110)	94
4.4.	La surface stœchiométrique SnO ₂ (110).....	96
4.4.1.	L'état magnétique de la surface SnO ₂ (110)	97
4.4.2.	Relaxation et reconstruction de la surface stœchiométrique SnO ₂ (110).....	98
4.5.	Energie de surface et paramètre de maille.....	101
4.6.	Propriétés électroniques de la surface stœchiométrique SnO ₂ (110) relaxée.....	103
4.6.1.	Analyse de la structure de bande d'énergie et la densité d'états....	103
4.6.2.	L'analyse de la population de Mulliken.....	105
4.7.	Conclusion.....	109
5.	ETUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES DES NANOPARTICULES Rh _n (n=2-13).....	110
5.1.	Description des NPs métalliques.....	110
5.2.	Méthodologie.....	111
5.2.1.	Choix de la fonctionnelle et de la base.....	111
5.2.2.	Programme de calcul et interfaces de visualisation.....	112
5.3.	Agrégats de rhodium purs et neutres Rh _n (n=2-13).....	113
5.3.1.	Propriétés Structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Rh _n libres.....	113
5.3.1.1.	Structures géométriques, distances inter-atomiques, énergie de liaison et énergie de gap.....	113
5.3.1.2.	Analyse de la population de Mulliken.....	122

5.3.1.3. Moment magnétique des nanoparticules Rh_n ($n=2-13$).....	123
5.4. Conclusion	125
6. ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DE LA SURFACE $SnO_2(110)$ –DOPEE Rh.....	126
6.1. Détails de calcul et modèle géométrique.....	126
6.2. Procédure d'optimisation.....	127
6.3. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface $SnO_2(110)$ –dopée Rh.....	129
6.3.1. Propriétés structurales.....	129
6.3.1.1. Structure géométrique de la surface $SnO_2(110)$ –dopée Rh..	129
6.3.1.2. Etude de la relaxation et de la reconstruction des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2,3,4,5$).....	131
6.3.2. L'effet de la relaxation sur les longueurs de liaison.....	133
6.4. Propriétés électroniques des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2,3,4,5$).....	136
6.4.1. Systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$) ferromagnétique.....	136
6.4.1.1. Analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états.....	136
6.4.1.2. L'analyse de la population de Mulliken (PPAN).....	148
6.4.1.3. Propriétés magnétiques des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2,3,4,5$).....	150
6.4.2. Systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$) antiferromagnétique.....	153
6.4.2.1. Analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états.....	153
6.4.2.2. Paramètre d'échange d'Heisenberg J	161
6.5. Conclusion.....	162
7. CONCLUSION ET PERSPECTIVE.....	163
8. REFERENCES.....	166
ANNEXE.....	175

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Chapitre 1 : Contexte Bibliographique	pages
<p>Figure 1.1 : (a) Cellule élémentaire tétragonal de l'oxyde d'étain. (b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque de la même cellule.....</p>	26
<p>Figure 1.2 : (a) Photo d'un crystal SnO₂ obtenu par « PVD (Physical Vapor Deposition) [18]. (b) image d'une nanostructure de SnO obtenue par SEM (Scanning Electronic Microscopy) [31].....</p>	27
<p>Figure 1.3. : Transmission optique en fonction de la résistance électrique de SnO₂ (Ω/□).....</p>	28
<p>Figure 1.4 : Structure de bande d'énergie (a) Densité d'états totale et projetée sur les OAs (PDOS) (b) de l'oxyde d'étain bulk [39]. (c) Figure UPS de la composition du haut de la bande de valence de SnO₂ bulk et de la surface SnO₂(110).....</p>	30
<p>Figure 1.5 : Plans réticulaires des surfaces de faibles indices de SnO₂, (a) les plans (100) et (010), (b) le plan (001), (c) le plan (110) et (d) les plans (011) et (101).....</p>	32
<p>Figure 1.6 : (a) RD rectangulaire de la surface SnO₂(110). (b) RR du RD, la 1^{ère} zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0,0)$. La surface fermée $\Gamma X M \Gamma$ désigne la zone de Brillouin irréductible (IFBZ). Γ, X et M les points de haute symétrie. 1, 2, 3, 4, 5 et 6 les points k représentent l'échantillonnage de cette zone.....</p>	32
<p>Figure 1.7: Structures cristallines des surfaces d'indices faibles de SnO₂ stœchiométriques et non stœchiométrique (réductrices).....</p>	34
<p>Figure 1.8 : (a) Structure de bandes d'énergie de la surface (110) de SnO₂ (lignes en couleur rouge). (a) stœchiométrique et (b) réductrice. Le fond gris représente la structure de bandes d'énergie de SnO₂ en volume.....</p>	36
<p>Figure 1.9: Variation du moment magnétique de couche mince Sn_{1-x}M_xO₂ avec M = Fe, Co et Mn (a) par dopant atome et (b) par unité (μ_B/ surface unité).....</p>	38
<p>Figure 1.10 : (a) courbe d'aimantation de la surface SnO₂-dopée Mn, (b) Variation de la concentration des dopants Cu, Fe et Mn de la surface SnO₂(110) en fonction du photovoltage</p>	40
<p>Figure 1.11 : Schéma représentatif du dépôt de nanoparticules de Ni pour la réalisation des média plats.....</p>	42

Figure 1.12 : Structure électronique de l'atome Rh dans une cellule parallélépipédique.....	43
Figure 1.13 : Cellules élémentaires des phases cristallines : (a) CFC, (b) B et (c) hcp de Rhodium.....	44
Figure 1.14 : Les géométries d'agrégats utilisées dans notre travail pour $n=2-13$...46	
Figure 1.15 : Moment magnétique moyen par atome d'agrégats Rh_n en fonction de la taille n	47
Figure 1.16 : Dépôt des nanoparticules bimétalliques FePt.....	49
Chapitre 2 : Approches théoriques	
Figure 2.1 : Schéma représentatif de la matrice de Fock dans l'espace direct et réciproque.	60
Figure 2.2 : Schéma représentatif du programme CRYSTAL. F^g et P^g représentent respectivement, la matrice de Fock et de Densité. G est un vecteur du réseau direct.....	70
Figure 2.3 : Algorithme du Champ Self Consistent (SCF) implémenté dans le programme CRYSTAL.....	71
Chapitre 3 : Théorie du magnétisme	
Figure 3.1 : Figure représentative des cinq OAs de la sous couche « d » (a) les OAs t_{2g} (b) les OAs e_g et (c) les OAs s et p.....	74
Figure 3.2 : Figure d'un métal dans un environnement (a) octaédrique (b) tétraédrique.....	75
Figure 3.3 : Diagramme énergétique de la levée de dégénérescence d'un ion sous l'effet d'un champ cristallin(a) octaédrique (b) tétraédrique.....	76
Figure 3.4 : La liaison entre les OAs de métal « d » et les OAs des ligands.....	77
Figure 3.5 : Représentation des densités d'états des OAs « s » et « d » en fonction de l'énergie.....	80
Figure 3.6 : Densité d'états pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow d'un système physique ouvert.....	81

- Figure 3.7** : Schéma représentatif de l'interaction d'échange entre deux atomes voisins.....83
- Figure 3.8** : Orientation des moments magnétiques (a) dans un ferromagnétique (b) dans un antiferromagnétique83
- Figure 3.9** : (a) Représentation schématique de la division en domaine d'un cristal cubique (b) Parois étroites et parois larges de Bloch.....84
- Figure 3.10** : Représentation de l'aimantation dans une couche mince.
 σ représente les charges magnétiques en surface..... 87
- Figure 3.11** : (a) Paroi de Bloch et (b) paroi de Néel.....89
- Figure 3.12** : Figure représentante des domaines et parois pour (a) structure d'un cristal de Co , (b) couche mince et (c) une nanoparticule.....90

Chapitre 4 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface stoechiométrique SnO₂(110)

- Figure 4.1**: Structure de la surface non stoechiométrique (phase SnO, réductrice). Les sphères grise et rouge représentent, respectivement, les ions de Sn et O.....94
- Figure 4.2** : Exemples de réarrangement des atomes de la surface lors d'une relaxation normale. a , d_0 et d_1 représentant respectivement le paramètre de maille, la distance initiale entre deux plans atomiques et la nouvelle distance entre les plans atomiques après relaxation.....95
- Figure 4.3** : Représentation de la surface stoechiométrique SnO₂(110). (4x2)9 couches atomiques.....97
- Figure 4.4** : Représentation de la projection de la surface SnO₂(110) totalement relaxée. (a) une projection selon la direction (oz), (b) une vue de haut selon le plan (xoy).....98
- Figure 4.5** : Structure de bande d'énergie de la surface stoechiométrique SnO₂(110).....103
- Figure 4.6** : Diagrammes de (a) la densité d'états totale (DOS) avant et après relaxation, (b) La densité d'états projetée sur les OAs (PDOS) de la surface SnO₂(110) stoechiométrique.....104
- Figure 4.7** : Densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ de (a) plan parallèle la surface, (b) et (c) plans perpendiculaire à la surface SnO₂(110) et contenant les ions (Sn_{6c}, O_{s2c}) et (Sn_{5c}, O_{v3c}) respectivement..... 108

Chapitre 5 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanoparticules Rh_n ($n=2-13$) libres

Figure 5.1.: Structures des nanoparticules de l'Argent d'après [154].

(a): Structures icosaédriques, 147, 309, 561 et 923, respectivement.

(b): Structures cuboctaédriques, pour 147 et 309 atomes la forme est icosaédrique, pour 561 atomes la structure est décaédrique avec un îlot d'empilement hcp. Quand le nombre atteint 923 atomes, la structure devient polyédrique CFC.....111

Figure 5.2 : Evolution de (a) la distance moyenne des liaisons, (b) l'énergie de liaison par atome et (c) l'énergie de gap (HOMO-LUMO) en fonction de n pour Rh_n ($n=2 \rightarrow 13$). 119

Figure 5.3. : Distance interatomique, énergie de cohésion et énergie de gap obtenues par d'autres travaux théoriques. Réf. a, Réf. b, Réf. c120

Figure 5.4 : Charges totales et de recouvrements pour quelques clusters Rh_n obtenus par PPAN..... 122

Figure 5.5. : Le moment magnétique moyen par atome de Rh en fonction de la taille n , (a) nos résultats et (b) résultats obtenus par d'autres travaux.....124

Chapitre 6 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface $SnO_2(110)$ - dopée Rh

Figure 6.1 : Structures cristallographiques des supercellules des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$). (a) 9.09%, (b) 14.28%, (c) 20% et (d) 26.31%. Les sphères rouge, grise et verte représentent respectivement les atomes d'oxygène, d'étain et de rhodium..... 130

Figure 6.2 : Variation des longueurs de liaisons entre proches voisins dans une maille primitive des surfaces $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ relaxées..... 134

Figure 6.3 : Variation des angles entre liaison des proches voisins des systèmes relaxés..... 135

Figure 6.4 : Diagrammes de densité d'état totale (DOS) à gauche et de la structure de bandes d'énergie à droite des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$)..... 137

Figure 6.5: Variation en fonction du dopage des énergies de gap des systèmes $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$)..... 139

- Figure 6.6 :** Diagrammes de densité d'état projetée sur l'environnement local des atomes de rhodium (LDOS) de l'avant dernière couche atomique des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$)..... 140
- Figure 6.7 :** Densité d'état projetée sur les OAs des ions Rh_{6c} , Rh_{5c} , O_{2c} , O_{3c} et Sn_{6c} (PDOS) au niveau des surfaces pour $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\%$, 14.28% , 20% et 26.31% 142
- Figure 6.8 :** La charge totale et la charge de recouvrement entre les proches voisins de Rh dans la cellule primitive des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2,3, 4, 5$)..... 148
- Figure 6.9 :** Diagrammes de structure des bandes d'énergie à droite et de la densité d'état totale à gauche de l'état antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopée Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$ 154
- Figure 6.10 :** Variation des énergies de gap des états ferromagnétique et antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopée Rh pour $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$ 156
- Figure 6.11 :** Projection de la densité d'état sur les OAs des atomes de la surface des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopée Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$ 157

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Contexte Bibliographique	pages
Tableau 1.1: <i>Energies ($J.m^{-2}$) de formation des surfaces stœchiométriques d'indices faibles de l'oxyde d'étain SnO_2.....</i>	33
Tableau 1.2: <i>Relaxations de la surface $SnO_2(110)$ stœchiométrique et réductrice..</i>	35
Tableau 1.3 : <i>Température critique(RTFM) et moments magnétique, (*) la concentration par la technique d'implantation $Sn_{1-x}M_xO_2$ avec $M = Co, Fe, Mn$....</i>	39
Tableau 1.4 : <i>Paramètres de maille et énergies de cohésion des structures cristallines de rhodium.....</i>	44
Tableau 1.5 : <i>Moment magnétique (μ_B/atome) de volume et de surface de métaux de transition (3d).....</i>	45
Tableau 1.6: <i>Valeurs de moment magnétique de l'atome vers la surface de Rh.....</i>	47
 Chapitre 3 : Théorie du magnétisme	
Tableau 3.1. : <i>Classification des éléments de transition dans le tableau périodique.</i>	73
Tableau 3.2: <i>Valeur du moment magnétique total et du moment magnétique orbital pour quelques éléments de transition. Les valeurs du moment magnétique orbital du Fe et Co ont été déterminées expérimentalement par XMCD, et théoriquement pour Ni.....</i>	77
 Chapitre 4 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface stœchiométrique $SnO_2(110)$	
Tableau 4.1 : <i>Paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) des ions de la dernière période de la surface réductrice $SnO(110)$.....</i>	95
Tableau 4.2 : <i>Paramètres de la relaxation et de la reconstruction des ions de la dernière période atomique de la surface stœchiométrique $SnO_2(110)$. (Δx), (Δy) et (Δz) représentant respectivement les relaxations le long des directions [001], [110] et [110].....</i>	99
Tableau 4.3 : <i>Paramètres géométriques de la relaxation et la reconstruction de la surface stœchiométrique $SnO_2(110)$ obtenus par d'autres travaux théoriques pour comparaison.....</i>	100

Tableau4.4 : Longueurs et angles de liaisons de la surface SnO₂(110) avant et après relaxation..... 100

Tableau4.5 : Nombre de couches atomiques, paramètre de maille suivant la direction oz, énergie totale pour chaque n et énergie totale par cellule unitaire (2SnO₂) correspondante à n.....102

Tableau4.6 : Energie de surface E_S de SnO₂(110) obtenue par nos calculs et par d'autres travaux théoriques.....103

Tableau 4.7 : Charges de recouvrement entre les ions Sn_{5c} et Sn_{6c} et ses proches voisins des ions d'oxygènes.....106

Tableau4.8 : Etat d'oxydation des ions Sn et O de la dernière période atomique de la surface stœchiométrique SnO₂(110).....106

Chapitre 5 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanoparticules Rh_n (n=2-13) libres

Tableau 5.1 : Structures géométriques fondamentales des isomères Rh_n(n=2-9) planes et tridimensionnelles, distance interatomique et groupe de symétrie ponctuel.....114

Tableau 5.2. : Structures géométriques et énergie de liaison des clusters Rh_n (n=2→9).....115

Tableau 5.3 : Clusters plus stables, structures, distances interatomiques et énergie de liaison par atome des différentes structures géométriques Rh_n (n=2– 9).....116

Tableau 5.4. : Structures géométrique des agrégats Rh₁₃ avec leur groupe de symétrie et énergie de liaison correspondante.....117

Tableau 5.5 : Energie de liaison, distance interatomique moyenne et symétrie des clusters Rh_n issus de la littérature.....121

Tableau 5.6 : Moment magnétique par atome (μ_B/atome) des clusters Rh_n (n=2→13).....123

Chapitre 6 : Etudes théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface SnO₂(110)- dopée Rh

Tableau 6.1 : Les paramètres géométrique de la relaxation (Δz) et de la reconstruction (Δx, Δy) des structures Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x}(x=2, 3, 4 et 5).....132

Tableau 6.2 : <i>Energie totale de la surface non relaxée, Energie totale de la surface relaxée et énergie de relaxation pour $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0 \rightarrow 5$).....</i>	133
Tableau 6.3 : <i>Valeurs de l'énergie de gap des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$).....</i>	139
Tableau 6.4 : <i>Densité de charge différentielle $\Delta n(r)=n(\text{SnO}_2(110)\text{-dopé Rh})-n[(\text{SnO}_2(110))\text{-}n(\text{Rh})]$, la charge différentielle varie entre -0.02 et +0.02. Les charges positive et négative sont représentées par les couleurs rouge et bleue respectivement, la couleur blanche signifie une charge nulle. (P1) et (P2) sont les plans \perp à la surface d'extrémité $\text{Sn}_{5c}(\text{Rh}_{5c})$ et O_{2c}, respectivement.....</i>	145
Tableau 6.5: <i>Etat d'oxydation de Sn, O et Rh pour les systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopé Rh avec $\text{Rh}/\text{Sn}=0 - 26.31\%$.....</i>	150
Tableau 6.6: <i>moment magnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopé Rh avec $\text{Rh}/\text{Sn}=0 - 26.31\%$.....</i>	150
Tableau 6.7 : <i>Densité de charge différentielle des électrons $n_\alpha-n_\beta$ pour $\text{Rh}/\text{Sn}=0 \rightarrow 26.31\%$.....</i>	151
Tableau 6.8 : <i>Energie de gap correspondante aux systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopée Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$.....</i>	156
Tableau 6.9 : <i>Densité de charge différentielle de l'état antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – Dopée Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$.....</i>	160
Tableau 6.10: <i>Différence entre l'énergie de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique ΔE et intégrale d'échange J des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopé Rh avec $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% - 26.31\%$.....</i>	161

Symboles et Abréviations

IRM : Imagerie par résonance Magnétique
DFT : Density Functional Theory
TFM : Température Ferromagnétique
HF : Hartree Fock
DMS : Diluted Magnetic Semiconductors
TCO: Transparent and Conducting Oxydes
SEM: Scanning Electronic Microscopy
DOS: Density Of State
PDOS: Projected Density of State
LDOS: Local Density of State
BZ: Brillouin Zone
FBZ: First Brillouin Zone
IBZ : Irreducible Brillouin Zone
RD : Réseau Direct
RR : Réseau Réciproque
LEED : Low Electron Energy Diffraction
NP : Nano-Particules
CC: Cubique Centrée
CFC : Cubique à Faces Centrées
Hcp : Hexagonal Compact
MP : Møller-Plesset
IC : Interaction Configuration
LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitales
SCF: Self Consistent Field
OA: Orbitales Atomiques
OM: Orbitales Moléculaires
OC: Orbitales Cristallines
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals
HK: Hohenberg-Kohn
KS: Kohn-Sham
LDA: Local Density Approximation
GGA: Generalized Gradient Approximation
BS: Basis Set
ECP: Effective Core Pseudopotential

INTRODUCTION GENERALE

L'étude de matériaux en couches minces est motivée par la nécessité d'intégrer ces matériaux à des dispositifs miniaturisés ainsi que l'étude de phénomènes nouveaux apparaissant à l'échelle nanométrique. C'est notamment le cas des matériaux en couches minces, couches ultra-minces et nanostructurés magnétiques. Depuis une vingtaine d'année, elles ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans la catalyse [1,2,3], la détection des gaz nocifs [4,5], la spintronique [6,7,8], les dispositifs acoustiques de stockage d'information ou autres têtes de lecture et dans le domaine médical comme par exemple l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [9,10,11] et les cellules solaires [161-162]. Ceci apparaît clairement dans l'effort scientifique multidisciplinaire consenti par de nombreux laboratoires dans ce domaine tant sur le plan expérimental que théorique. Du point de vue expérimental, la maîtrise de la technique de fabrication de couches minces magnétiques avec des degrés de précision élevés dans le contrôle des épaisseurs déposées permet de réaliser des structures magnétiques de plus en plus miniaturisées. Sur le plan théorique, elle permet une compréhension des lois qui régissent les phénomènes d'aimantation des entités magnétiques en dimensions réduites.

Ce domaine de recherche a permis de faire progresser considérablement la densité d'enregistrement longitudinal des disques durs à mémoire magnétique. Cependant, la limite de ce type d'enregistrement, imposée par l'instabilité thermique, lance d'autres défis aux chercheurs afin de trouver d'autres matériaux possédant une anisotropie magnétique uniaxiale ou en couches minces avec une aimantation perpendiculaire. Pour cela, les efforts se sont portés sur les matériaux qui possèdent à la fois des propriétés magnétiques et optiques performantes et une anisotropie magnétique uniaxiale. Ce sont des média magnéto-optiques basés sur l'effet Kerr polaire dans lesquels l'aimantation est de configuration perpendiculaire. L'électronique de spin, où l'on cherche à utiliser en plus de la charge de l'électron, le spin de celui-ci, est le thème fort en ce moment. L'utilisation du spin des porteurs dans les structures multicouches métalliques de disques durs dans le stockage de l'information, le contrôle des phénomènes dépendant du spin dans les oxydes électroniques ou dans les semi-conducteurs conventionnels peut conduire à des dispositifs tels que les diodes à spins électroluminescentes (spin-LEDs), transistors

à effet de champ de spin (spin-FETs) et les qubits de spin pour les ordinateurs quantiques. Une exigence clé dans la réalisation de la plupart des dispositifs basés sur le spin dans les solides est que le matériau hôte doit être ferromagnétique au-dessus de la température ambiante. En outre, il est nécessaire d'avoir à la fois une injection de porteurs polarisés en spin et de transports efficaces. Pour ces raisons, il y a un intérêt dans le développement de l'oxyde magnétique dilué et semi-conducteurs qui présentent un ferromagnétisme par le dopage aux métaux de transition. Dans ces alliages, une fraction d'atomes de la structure hôte est remplacée par des atomes de métaux de transition. Les avancées technologiques dans le domaine de la croissance des couches minces fortement polarisées en spin à température ambiante, ont favorisé le développement des recherches sur les oxydes magnétiques. De nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. Différents oxydes en couches minces, comme par exemple TiO_2 et ZnO dopés au cobalt semblent présenter un comportement ferromagnétique à haute température. Ces derniers apparaissent alors comme une classe de matériaux potentiellement intéressants en spintronique.

SnO_2 est un oxyde électronique de type n [12,13], de la famille des matériaux TCO (TiO_2 , ZnO , ...), transparent (85%) [14] et à large bande interdite (3.6eV). Avec un dopage approprié, SnO_2 en couche mince peut présenter des propriétés magnétiques intéressantes. Il est donc un candidat d'excellence pour des fonctions spintroniques. L'addition du spin des porteurs à la charge, semble prometteur pour une nouvelle classe de dispositifs tels que les émetteurs de lumière polarisée, les puces qui intègrent les fonctions de microprocesseurs, les dispositifs magnétiques avec gain et transistors d'énergie à mémoire ultra-basse [10, 15, 16].

Beaucoup de matériaux en couches minces, ultra-minces et nanostructurés 2D ont été étudiés expérimentalement [17-20] et théoriquement [20-22]. Les observations expérimentales, associées aux calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré que les propriétés électroniques, optiques et magnétiques de ces systèmes sont étroitement liés. En particulier, la connaissance des propriétés structurales en surface est cruciale pour la compréhension du magnétisme en surface et l'interprétation des mesures

expérimentales. C'est sur cette relation entre propriétés structurales et électroniques en surface d'une part et magnétisme en surface d'autre part que se focalise ce travail de thèse.

Ce manuscrit est composé de six chapitres, auxquels s'ajoutent des annexes.

Dans le *premier chapitre*, est exposée une mise au point bibliographique sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes de métaux en focalisant notre intérêt sur l'oxyde d'étain SnO_2 en couches minces non dopées et dopées avec des éléments métalliques. Y sont rappelés aussi les propriétés de l'élément dopant Rh dans ses différentes phases. Nous avons aussi rapporté l'intérêt du dopage de point de vue théorique et expérimental, en mentionnant le choix du dopant. A chaque fois, sont données les valeurs de moments magnétiques et autres grandeurs magnétiques mesurées ou calculées par d'autres méthodes.

Nous présentons dans le *chapitre 2* une description des différentes méthodes théoriques utilisées dans notre travail, en se basant sur la théorie DFT utilisée dans la détermination des structures électroniques stables, avec à la fin une brève présentation du code de calcul CRYSTAL mis en place à l'Université de Turin.

Le chapitre **3** est consacré à une présentation détaillée de la théorie du magnétisme dans les matériaux massifs et en couches minces. Il y est rappelé l'origine du magnétisme en général et dans les métaux de transition en particulier, de même que les formalismes permettant de décrire les anisotropies magnéto-cristallines, magnétostriction. L'origine du magnétisme itinérant et de température critique ferromagnétique (TFM) sont aussi présentées à partir de la théorie de Hartree-Fock (HF) et le critère de Stoner. Cette étude sert à un support théorique pour d'autres études *ab-initio*.

Le *quatrième chapitre* présente une étude systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un ensemble d'agrégats purs et neutres de type Rh_n , où n varie entre 2 et 13. Pour chaque cas, nous choisissons l'état stable. Nos résultats sont comparés aux résultats obtenus dans d'autres travaux.

Le chapitre **5** est consacré à une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$. Le choix des paramètres de calcul est justifié par le calcul de l'énergie de surface pour différents nombres de couches atomiques en le comparant à celle du volume SnO_2 . Une brève présentation de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non stœchiométrique a été faite.

La partie majeure dans cette thèse est réservée au système $\text{SnO}_2(110)$ – dopé Rh avec plusieurs taux de dopage, 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%, *a fait l'objet du chapitre 6*. Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés électroniques à travers les structures de bandes d'énergie et les densités d'états, la nature des liaisons, ainsi que les énergies et le moment magnétique apportés par la présence de métal Rh.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont retenus les résultats remarquables et les perspectives qui se sont dégagés de cette étude.

CHAPITRE 1

CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

L'oxyde d'étain existe à l'état massif ou en dimensions réduites sous forme de particules, couches minces ou nanostructures déposées sur un substrat. Selon la technique de croissance cristalline utilisée et la nature du substrat, le dépôt de SnO₂ peut être monocristallin ou polycristallin [18].

Dans le passé récent, SnO₂ a été largement étudié comme un semi-conducteur magnétique dilué (DMS). Cette classification est apparue suite aux travaux de Dietl qui a prédit une température ambiante ferromagnétique (RTFM) dans ZnO dopé Mn [22]. Depuis, SnO₂ et les oxydes transparents et conducteurs (TCO) en général dont les propriétés intrinsèques sont proches de celles de ZnO ont attiré une attention particulière en raison de la possibilité offerte par le dopage de pouvoir modifier leurs propriétés magnétiques intrinsèques [23]. Ainsi des températures ferromagnétiques, des moments magnétiques importants et l'apparition d'états ferromagnétiques ont été observés dans SnO₂ en couches minces dopé avec des concentrations appropriées de métaux de transition. De telles caractéristiques magnétiques sont très recherchées dans des applications de stockage de l'information et de spintronique. Cependant il a été observé aussi que les grandeurs de ces propriétés ne sont pas reproductibles par les différentes techniques de dopage et de la croissance cristalline de SnO₂ en couches minces. Plus, il a été constaté que ces propriétés changent aussi en fonction de l'épaisseur de la couche mince de SnO₂ dopé.

Durant cette dernière décennie, de nombreux modèles ont été proposés afin d'expliquer les observations de RTFM dans SnO₂ dopé avec les métaux de transition Fe, Co, Mn, Cr, Ni [24, 25,26]. Des travaux récents ont élargie la liste des dopants potentiels qui peuvent induire le magnétisme dans SnO₂ aux éléments « *lights* » K, N, Mg et C [27, 28, 29, 30]. La synthèse des explications avancées par

les auteurs des différents travaux sur le magnétisme de SnO₂ dopé montre l'existence d'une corrélation entre le moment magnétique, la bande interdite et le paramètre du réseau cristallin de SnO₂ dopé. Parmi les causes possibles qui peuvent influencées sur le ferromagnétisme dans SnO₂ non dopé et celui de l'élément dopant, il y a la modification de la structure électronique par le dopant et la structure de la surface de SnO₂. L'origine exacte du ferromagnétisme dans les oxydes semi-conducteurs dilués fait encore débat sur l'interprétation théorique de l'observation expérimentale de celui-ci.

1.2. Propriétés de l'oxyde d'étain non dopé

1.2.1. Structure cristalline

L'oxyde d'étain, de formule cristallographique SnO₂, cristallise dans une structure rutile, le groupe d'espace est P42/mnm ou D_{4h}^{14} comme le TiO₂, CeO₂ ou GeO₂[32]. Les paramètres du réseau expérimentaux sont $a = b = 4.737\text{Å}$ et $c = 3.186\text{Å}$ [33,34]. La cellule élémentaire tétragonale contient six atomes : deux atomes d'étain (Sn) de coordonnées $\{(0,0,0) ; (1/2,1/2,1/2)\}$ et quatre atomes d'oxygène (O) qui occupent les positions $\{(u,u,0) ; (1-u,1-u,0) ; (1/2+u, 1/2-u, 1/2) ; (1/2-u, 1/2+u, 1/2)\}$ avec $u=0.31$. Le réseau réciproque du réseau tétragonal de l'oxyde d'étain est aussi tétragonal de vecteurs de translation fondamentaux : $\mathbf{a}^*(\sqrt{2}/a, 0, 0)$, $\mathbf{b}^*(0, \sqrt{2}/a, 0)$ et $\mathbf{c}^*(0, 0, 2/c)$. (Figure 1.1).

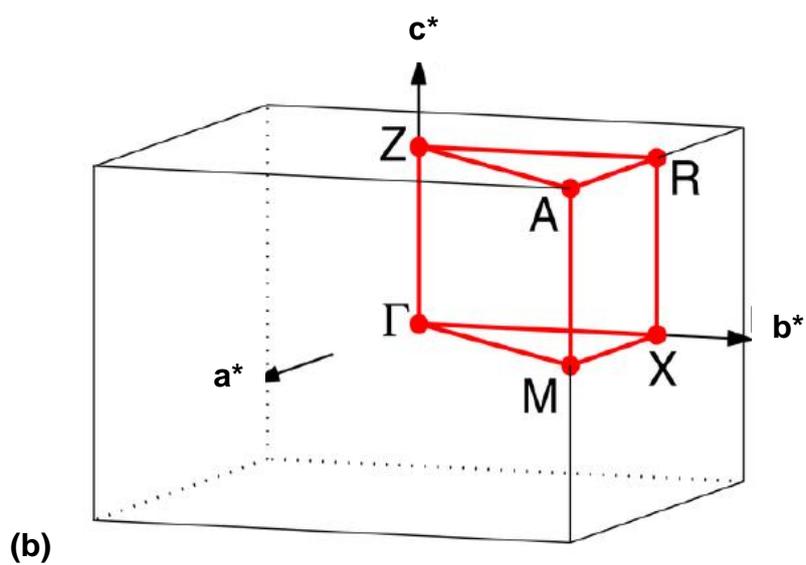
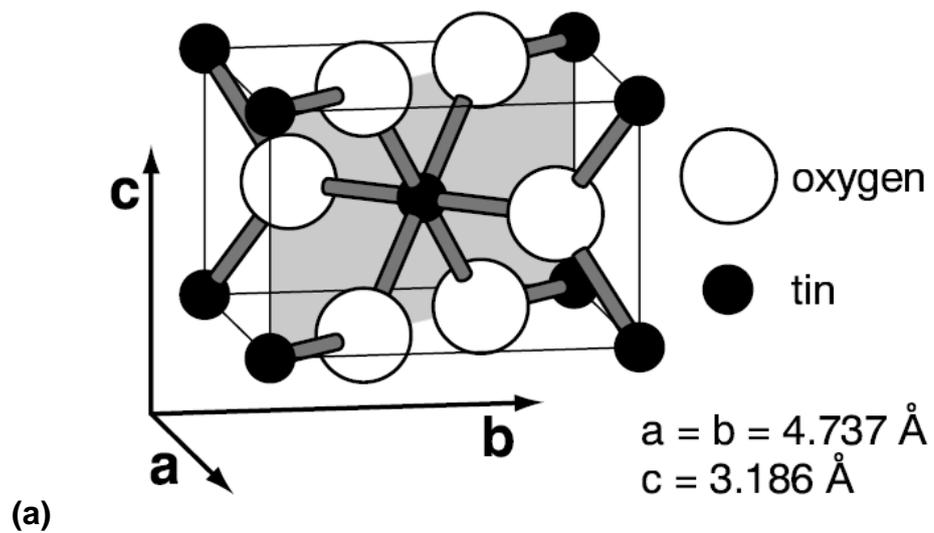
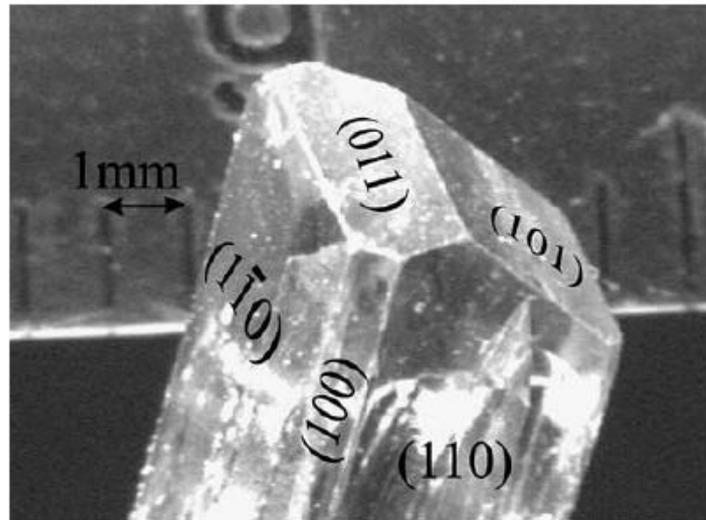
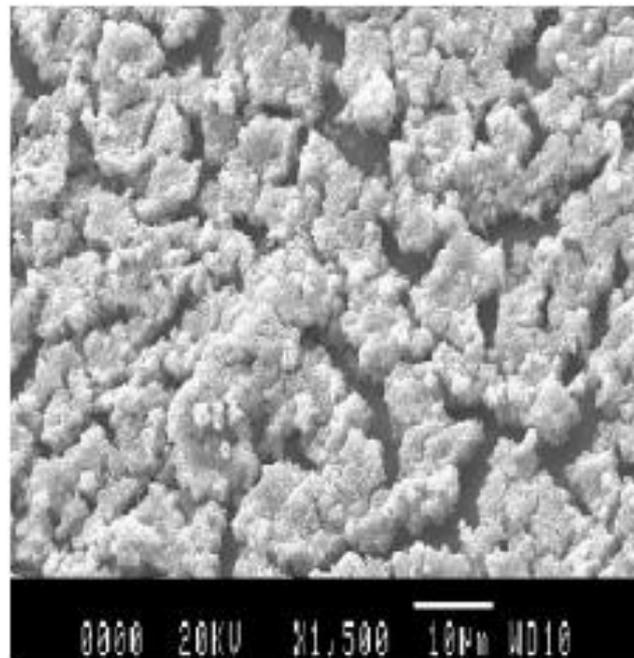


Figure 1.1: (a) Cellule élémentaire tétragonale de l'oxyde d'étain.
(b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque de la même cellule.



(a)



(b)

Figure 1.2: (a) Photo d'un crystal SnO₂ obtenu par « PVD (Physical Vapor Deposition) [18]

(b) image d'une nanostructure de SnO obtenue par SEM (Scanning Electronic Microscopy) [31].

1.2.2. Propriétés électriques et optiques

L'oxyde d'étain est un oxyde à gap optique qui varie selon la technique de croissance utilisée et de la concentration des porteurs de charge libres entre 4.6eV et 3.6eV [35,36,37]. La mobilité des électrons à la température ambiante est de l'ordre de 25cm/V.s. En plus, SnO₂ combine à la fois deux propriétés : une résistance électrique faible et une transparence élevée dans la partie visible et le proche infra-rouge, entre 0.4µm et 0.8 µm, du spectre électromagnétique (figure 1.3). La coexistence des deux propriétés est le résultat de la combinaison de diverses propriétés de la structure de bandes d'énergie de SnO₂ (figure 1.4.a) : large gap optique, défauts intrinsèques, dopants intrinsèques et caractère Sn de la bande de conduction. Les propriétés électriques et optiques intrinsèques de SnO₂ sont affectées différemment par l'addition de dopants. Quand la conductivité augmente la transmission dans le domaine des grandes longueurs d'onde diminue en raison de l'atténuation de la fréquence de plasma de SnO₂ (figure 1.3) [38]

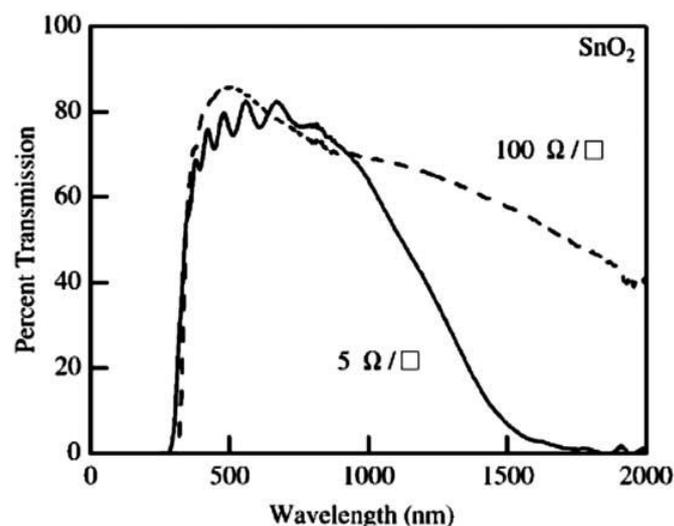
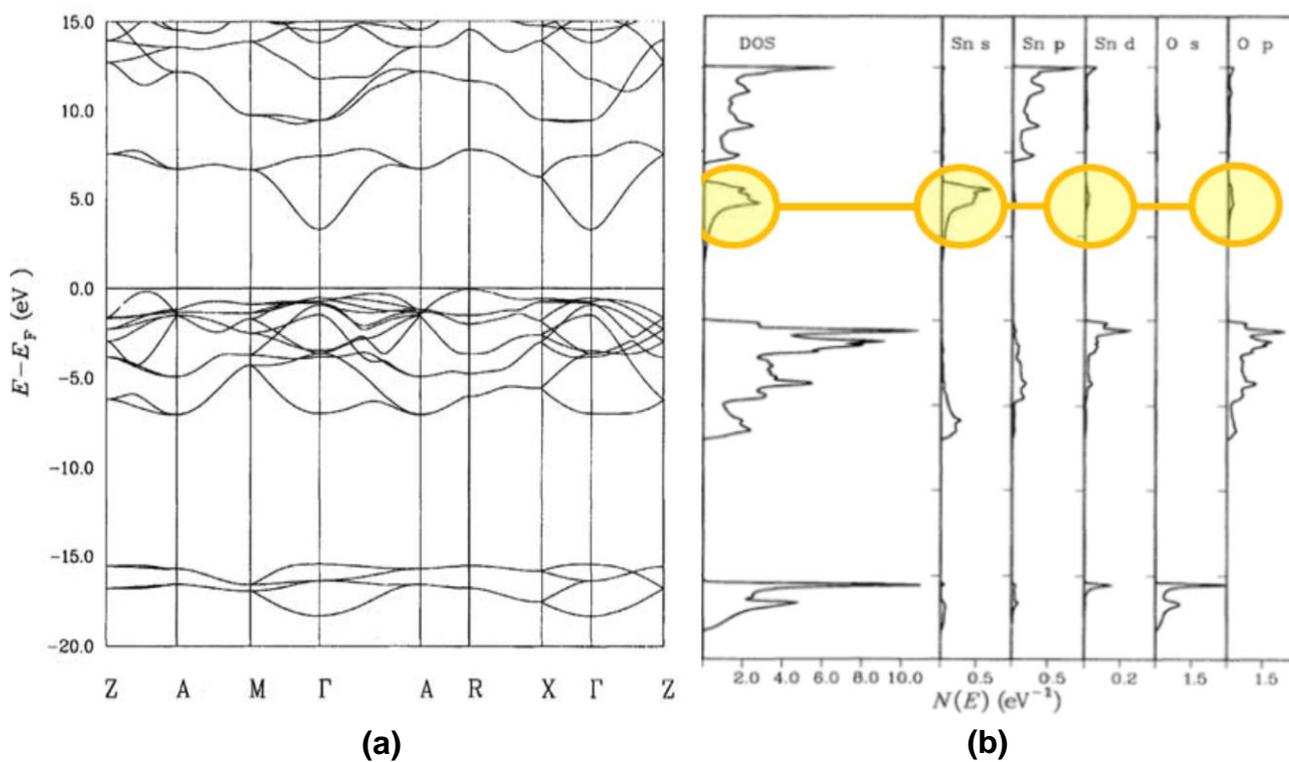


Figure 1.3. Transmission optique en fonction de la résistance électrique de SnO₂ (Ω/□)

1.2.3. Structure de bandes d'énergie et densité d'états

L'analyse de la densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques et les mesures UPS [39] montrent que le haut de la bande de valence de SnO_2 est composé des orbitales $2p$ des atomes d'oxygène tandis que les niveaux profonds de celle-ci sont composés des orbitales atomiques $4d$ des atomes d'étain. Concernant la bande de conduction, elle est composée essentiellement d'hybridation entre orbitales $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (figure 1.4.b et c).



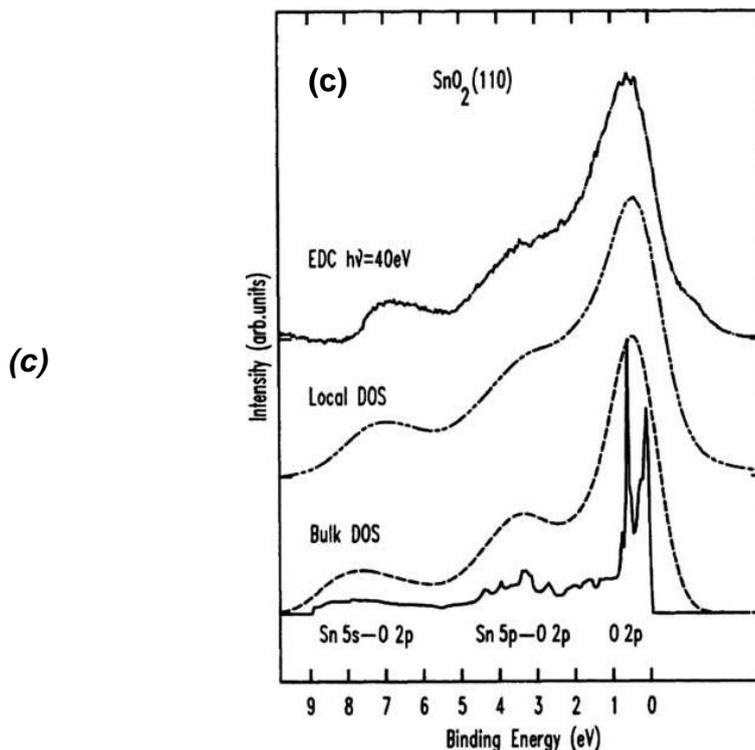


Figure 1.4 : Structure de bande d'énergie (a) Densité d'états totale et projetée sur les OAs (PDOS) (b) de l'oxyde d'étain bulk [39]. (c) Figure UPS de la composition du haut de la bande de valence de SnO₂ bulk et de la surface SnO₂(110).

1.2.4. Propriétés magnétiques de l'oxyde d'étain en couches minces non dopées

L'observation du comportement magnétique à la température ambiante de l'oxyde d'étain non dopé en couche mince est rapportée par de nombreux auteurs [40 - 44]. Ils supposent que les sites d'oxygène vacants du réseau cristallin ou la faible dimensionnalité pourraient être à l'origine du magnétisme observé. Théoriquement, des calculs ab-initio ont montré que la concentration de sites Sn vacants peut aussi induire un état ferromagnétique dans SnO₂ et un moment magnétique important. De même, Ozcan N. et al. ont montré que des sites d'oxygène chargés positivement (V_o^+) peuvent induire un moment magnétique local en volume de SnO₂ [46]. On notera que du point de vue formation de sites vacants, il a été montré que les sites d'oxygène vacants se forment plus facilement que les sites Sn vacants [47]. Wang et al [48] ont rapporté que la présence simultanée de paires $Sn_i + V_o$ vacants n'induit pas de ferromagnétisme en volume de SnO₂.

D'autre part le traitement thermique sous atmosphère d'oxygène a révélé aussi que la présence de sites d'oxygène vacants affecte la polarisation du spin de SnO_2 en couche mince [40-41]. Cela dit, un consensus sur les origines du magnétisme dans SnO_2 non dopé n'est pas encore atteint tant sur le plan expérimental que théorique.

1.3. Surface de l'oxyde d'étain

1.3.1. Propriétés structurales des surfaces de SnO_2 d'indices faibles

Les propriétés structurales et électroniques de la surface de SnO_2 jouent un rôle important dans la stabilité des propriétés électriques, optiques et magnétiques en volume de SnO_2 . Cependant, son rôle dans les mécanismes de l'apparition de température ambiante ferromagnétique et de moment magnétique important par le dopage de SnO_2 en dimension réduite n'est pas clairement établi.

Nous avons représenté sur la figure 1.5 les plans réticulaires à faibles indices de l'oxyde d'étain SnO_2 dont l'énergie de formation est la plus faible. Les énergies de formation correspondantes sont rapportées dans le tableau 1.1. Du fait que la surface parallèle au plan réticulaire (110) présente l'énergie de formation la plus faible, donc la plus stable des surfaces à faibles indices, elle est l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [18].

Sur la figure 1.6 nous avons représenté le réseau cristallin direct associé à la surface la plus stable (110) qui est rectangulaire de paramètres de maille $a=3.18 \text{ \AA}$, $b=6.69 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90^\circ$ et le réseau réciproque correspondant qui est aussi rectangulaire de paramètres de maille $a^* = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$, $b^* = 0.93 \text{ \AA}^{-1}$ et $\alpha^* = 90^\circ$.

En plus, nous avons représenté dans la même figure la première zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0, 0)$ et les points de haute symétrie M et X et la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et les points spéciaux associés au réseau de Monkhorst.

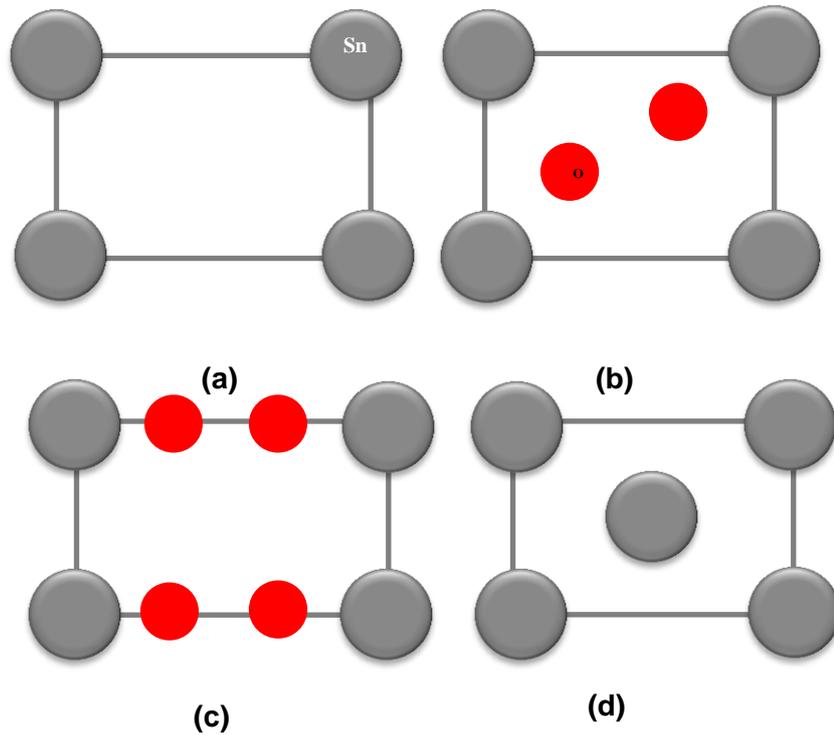


Figure 1.5 : Plans réticulaires des surfaces de faibles indices de SnO_2 ,
(a) les plans (100) et (010), **(b)** le plan (001),
(c) le plan (110) et **(d)** les plans (011) et (101).

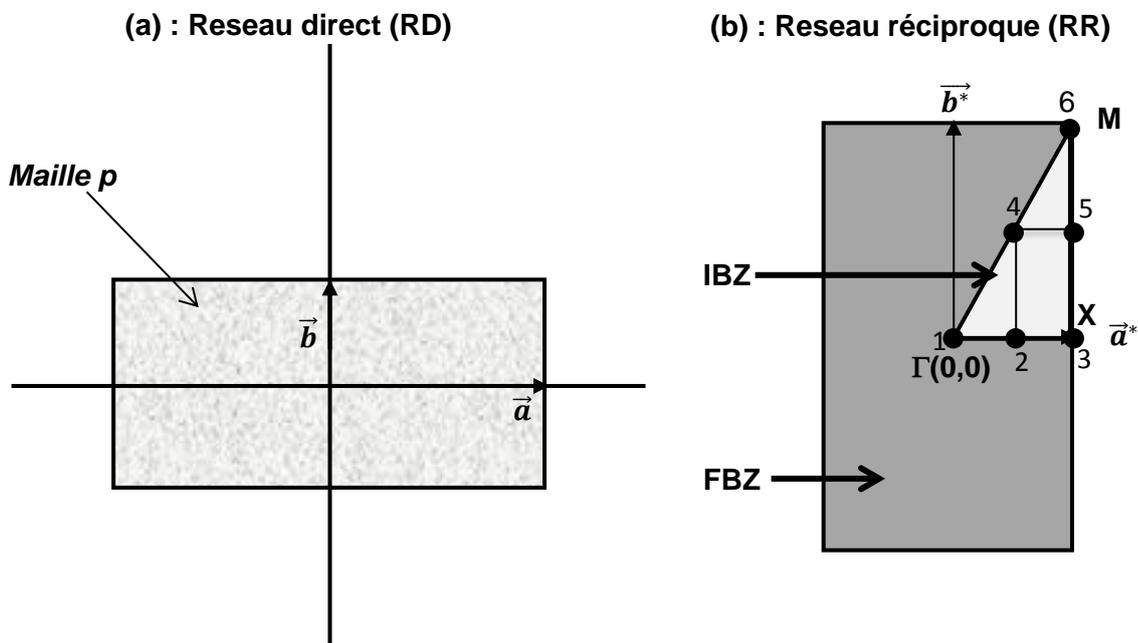


Figure 1.6 : **(a)** RD rectangulaire de la surface $\text{SnO}_2(110)$. **(b)** RR du RD, la 1^{ère} zone de Brillouin (**FBZ**) de centre $\Gamma(0,0)$. La surface fermée $\Gamma X M \Gamma$ désigne la zone de Brillouin irréductible (**IBZ**). Γ , X et M les points de haute symétrie. 1, 2, 3, 4, 5 et 6 les points k représentent l'échantillonnage de cette zone.

Surface	[55]	[50]	[57] , [58]	[59]	[60]
(110)	1.20	1.04	1.30-1.40	1.01	1.21
(100), (010)	1.27	1.14	1.66-1.65-1.29	--	----
(101), (011)	1.43	1.33	1.55	1.42	1.60
(001)	1.84	1.72	1.36	---	

Tableau1.1: Energies ($J.m^{-2}$) de formation des surfaces stœchiométriques d'indices faibles de l'oxyde d'étain SnO_2 .

La découpe de SnO_2 stœchiométrique massif parallèle aux plans réticulaires d'indices faibles ou sa croissance cristalline le long des directions perpendiculaires aux plans réticulaires d'indices faibles conduit à la formation de deux terminaisons de surfaces : L'une est un plan d'atomes d'oxygène et l'autre est un plan formé d'atomes d'étain et d'oxygène. Les surfaces respectives sont dites stœchiométriques et réductrices (figure 1.7).

La surface (110) de SnO_2 , avec une stabilité thermodynamique et de formation facile, présente un inconvénient d'avoir une structure géométrique complexe qui dépend de la technique de préparation de SnO_2 . Les liaisons pendantes en surface induisent deux phénomènes structuraux: Le premier est la relaxation des atomes de la surface le long de la direction perpendiculaire à la surface par rapport à leurs positions en volume.

Le tableau 1.2 résume un exemple de résultats de calculs théoriques de la relaxation des atomes Sn et O de la surface $SnO_2(110)$ [61].

Le second est la reconstruction d'une structure cristalline en surface périodique et de période différente de celle de la structure cristalline en volume de SnO_2 . L'analyse LEED montre que la surface (110) de SnO_2 présente différentes structures

reconstruites[62]. Les modèles de reconstruction (1x1), (2x1) et (4x1) sont fréquemment étudiés dans divers travaux sur les phénomènes de surface en relation avec SnO₂.

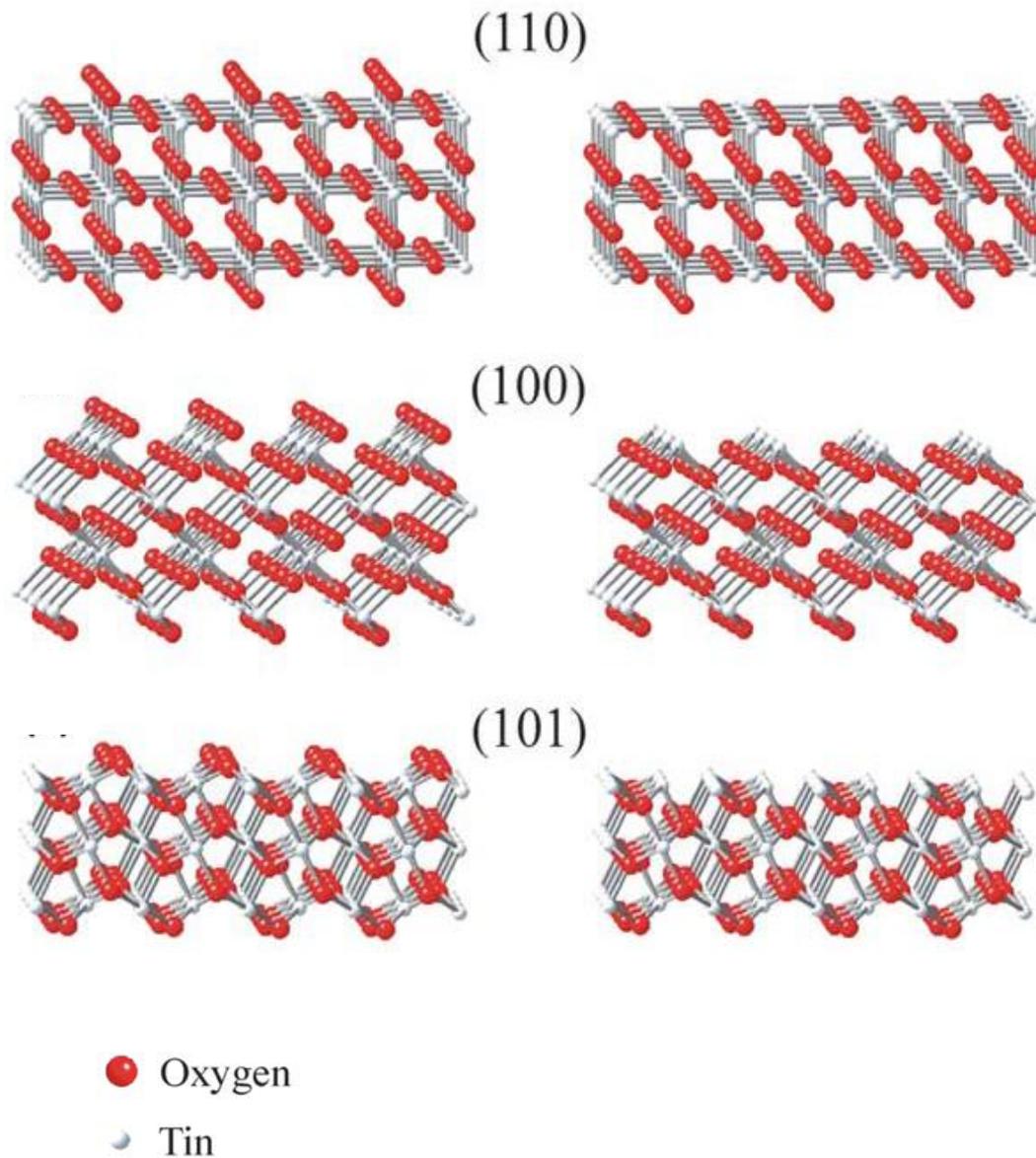


Figure 1.7: Structures cristallines des surfaces d'indices faibles de SnO₂ stœchiométriques et non stœchiométrique (réductrices).

Atomes	Stœchiométrique	Réductrice
	Δz (Å)	Δz (Å)
O- pont (O_{2c})	+0.07	-----
O- plan (O_{3c})	+0.04	+0.45
Sn-6 liaisons (Sn_{6c})	+0.08	+0.05
Sn-5 liaisons (Sn_{5c})	-0.07	-0:10

Tableau 1.2: Relaxations de la surface SnO₂(110) stœchiométrique et réductrice [61].

1.4. Structure de bandes d'énergie et densité d'état de la surface SnO₂(110) non dopée

La structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique SnO₂(110) présente des états de surface à l'intérieur de la bande interdite de la structure de bandes d'énergie en volume et une faible dispersion des états de surface (figure 1.8 - a).

Dans le cas de la surface réductrice, la structure de bandes d'énergie présente une forte dispersion de bandes. Elle est maximale au point de haute symétrie M. La densité d'états de la surface SnO₂(110) représentée sur la figure 1.8-b montre que la composition en orbitales atomiques du haut de la bande de valence est similaire à celle de SnO₂ en volume. Il y en est de même de la composition de la bande de conduction de la surface SnO₂ (110).

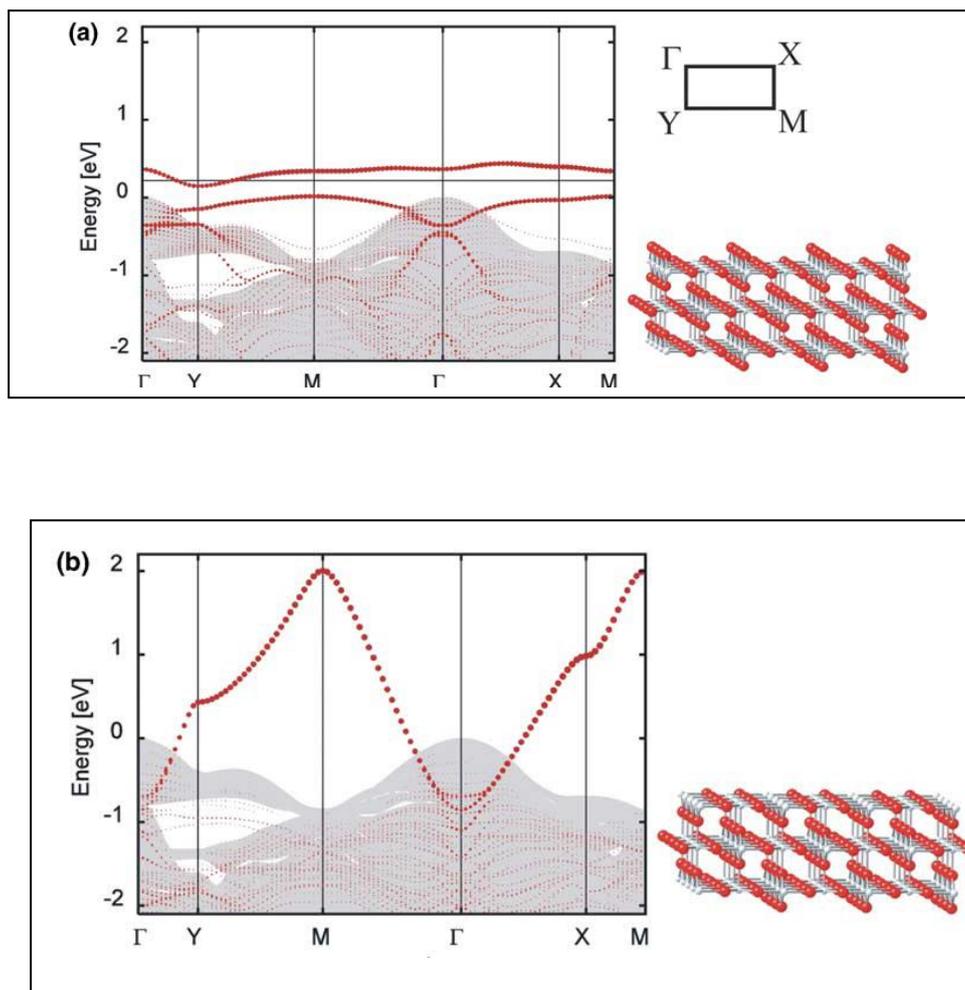


Figure 1.8 : (a) Structure de bandes d'énergie de la surface (110) de SnO_2 (lignes en couleur rouge). (a) stœchiométrique et (b) réductrice. Le fond gris représente la structure de bandes d'énergie de SnO_2 en volume [18].

1.5. Dopage de l'oxyde d'étain

Le dopage conventionnel de matériaux semi-conducteurs consiste en une manipulation locale de la densité des porteurs de charges libres et de la conductivité électrique. Dans le domaine magnétique, il permet de manipuler la température critique ferromagnétique, l'orientation et la grandeur du moment magnétique. Cependant la demande sans cesse croissante de fabriquer des couches minces à aimantation perpendiculaire a fait que la fabrication de couches ultra-minces magnétiques (nano-sheet) était indispensable. Cela exige la mise en place de nouvelles techniques de dépôts et un procédé de dopage adapté aux nanostructures. La stratégie de dopage en surface ou limité à quelques couches atomiques peut être une solution envisageable permettant de répondre à cette

nouvelle exigence. Aujourd'hui, le dopage en surface est abordé dans de nombreuses études théoriques pour expliquer la diversité des résultats observés expérimentalement, souvent contradictoires, sur le magnétisme dans les couches minces et de nanostructures d'oxydes semi-conducteurs dilués [63].

1.5.1. Mécanisme de dopage

L'incorporation d'additifs dans SnO_2 se réalise selon trois modes : (a) substitution de l'atome additif aux atomes Sn ou O, (b) insertion de l'atome additif dans les sites interstitiels et (c) substitution aux atomes Sn ou O et insertion dans les sites interstitiels de l'atome additif. Ce sont les paramètres géométriques tels les rayons atomiques de Sn, de O et de l'atome additif, les paramètres du réseau cristallin, les énergies d'activation qui interviennent dans la cinétique de la croissance cristalline, la concentration de l'élément dopant et la technique de dopage utilisée qui déterminent le mode de dopage. Dans le cas des faibles concentrations d'additifs sans dilatation volumique de la structure cristalline hôte, le mode de dopage s'effectue essentiellement par substitution aux atomes Sn. C'est le mode prédominant de la plupart des additifs de métaux de transition [24, 25, 26].

1.5.2. Intérêt du dopage

Le dopage de SnO_2 avec des concentrations appropriées de métaux de transition affecte à la fois les propriétés optoélectroniques (exemple : la résistivité (ρ) et la transmission (T)) et les propriétés magnétiques intrinsèques de celui-ci et celles de l'élément dopant. Les propriétés magnétiques sont représentées non seulement par la température d'ordre magnétique (température de Curie (T_c)), qui est en générale supérieure à la température ambiante, mais aussi de l'aimantation spontanée et de l'anisotropie magnétique, ce qui implique que les éléments concernés sont à base des métaux de transition.

L'oxyde d'étain peut ainsi devenir ferromagnétique avec une température critique ferromagnétique (RTFM) au-dessus de la température ambiante et un moment magnétique par unité de surface plus important. De même l'élément dopant voit son moment magnétique subir des variations significatives en comparaison avec celui qu'il possédait dans son état isolé ou dans sa phase d'oxyde pur.

La figure 1.9 montre la variation en fonction du dopage du moment magnétique mesuré à la température ambiante de l'oxyde d'étain en couche mince obtenu par la technique « pulsed-laser déposition » (PLD) et dopé avec les métaux de transition Mn, Co et Fe [25]. Les températures critiques ferromagnétiques (RTFM) obtenues expérimentalement et prédits par les calculs ab-initio sur SnO_2 en couches minces dopées avec des métaux de transitions sont résumées dans tableau 1.3.

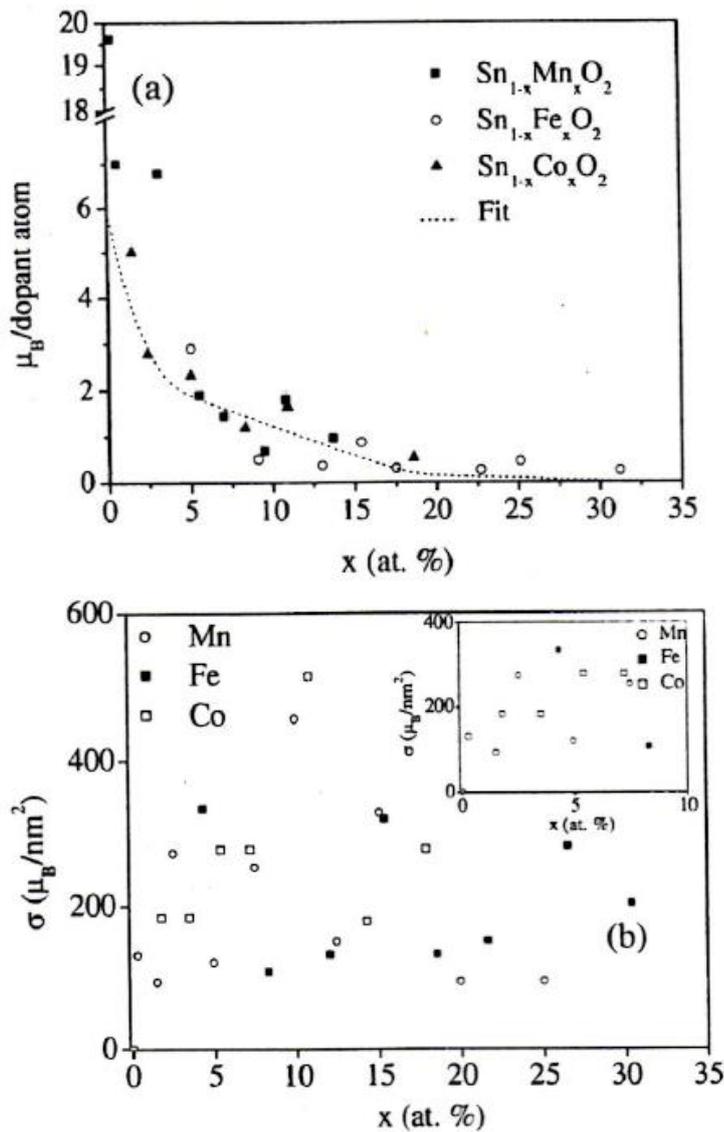


Figure 1.9: Variation du moment magnétique de couche mince $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ avec $M = \text{Fe}$, Co et Mn (a) par dopant atom et (b) par unité ($\mu_B/\text{unité de surface}$) [25].

Métaux de transition	Taux de dopage	RTFM (K)	m (μ_B /atome)	Refs.
Co	5%	650	7.5	[3], [64]
	$3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (*)	120	0.35	[65]
Fe	5%	610	1.8	[3]
	$3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (*)	300	0.2	[65]
	5%	360	1.2	[66]
Mn	5%	300	0.1	[3], [25]

Tableau 1.3 : Température critique (RTFM) et moments magnétique, (*) la concentration par la technique d'implantation $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ avec $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$.

D'après les résultats de la figure 1.9 on remarque que le dopage de l'oxyde d'étain aux métaux de transition, peut entraîner une diminution de la valeur du moment magnétique. C'est le cas de Mn-dopé $\text{SnO}_2(110)$, qu'il donne une valeur intéressante du moment magnétique pour un taux de dopage très faible ($0.04 \leq x \leq 0.1$), ceci est interprété par le fait que le Mn possède une couche « 3d » saturée, par contre les OAs « 3d » de fer ou de cobalt possèdent des électrons impairs ce qui provoque l'état FM avec une valeur du moment magnétique intéressante. La courbe d'aimantation obtenue par Nguyen [23] (figure 1.10 (a)) confirme ces résultats, ou l'aimantation de la surface $\text{SnO}_2(110)$ diminue en fonction du pourcentage de Mn. Pour cette raison, d'après Jochan Joseph et al. [67] le dopage de la surface SnO_2 avec le Mn est destiné aux applications photovoltaïques. La figure 1.10 (b) représente la variation en fonction de la concentration de photovoltage, pour les trois types de dopants (Fe, Cu et Mn).

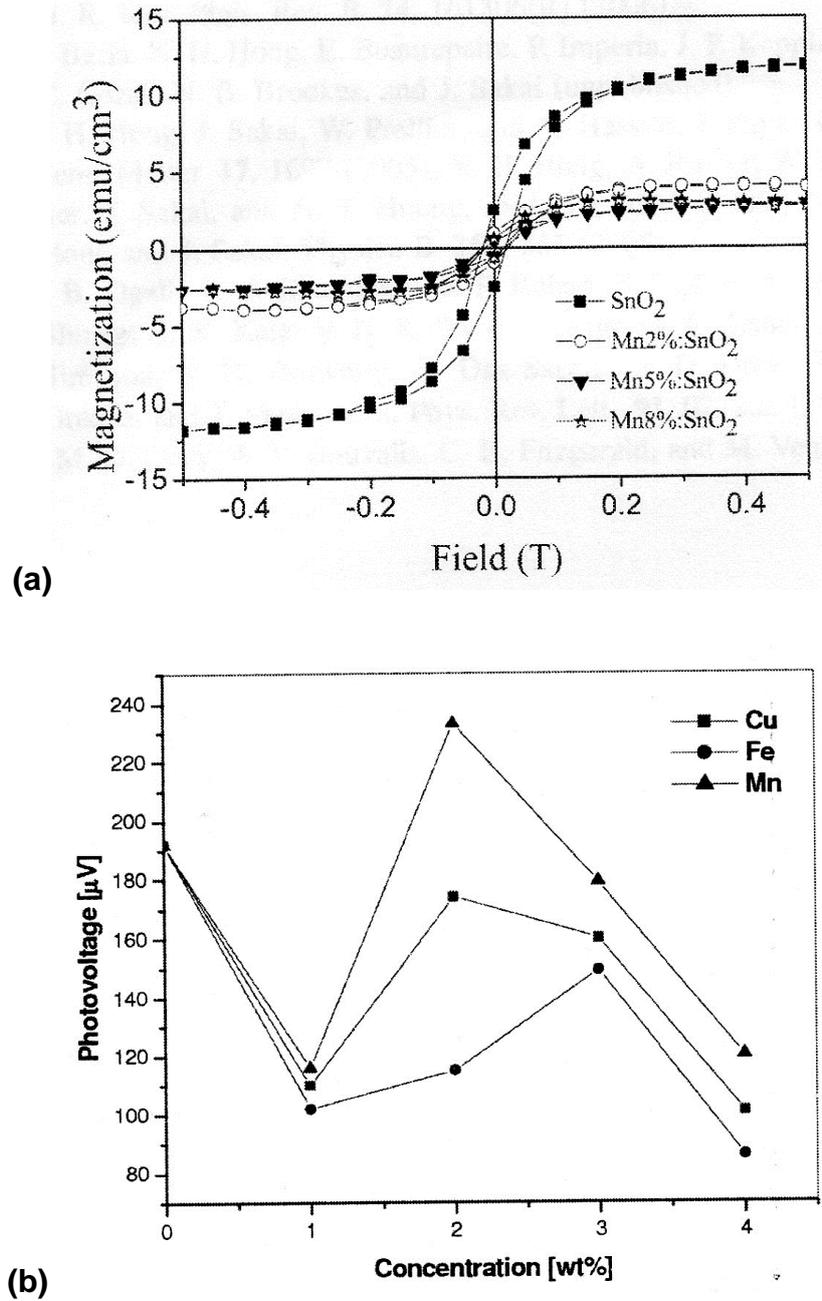


Figure 1.10 : (a) courbe d'aimantation de la surface SnO₂-dopée Mn, (b) Variation de la concentration des dopants Cu, Fe et Mn de la surface SnO₂(110) en fonction du photovoltage [67].

1.6. Les nanoparticules pures des métaux de transition

Nanosystèmes, nanoparticules (agrégats ou clusters) et nanotechnologie, des termes modernes reconnus sur les plans fondamentaux et technologiques actuels. Pourtant, d'après Dennler [68] le premier travail rédigé sur les nanoparticules a été fait par Faraday en 1857 ou il a lancé la fabrication du verre coloré par la présence de nanoparticules métalliques.

Les NPs métalliques faisant l'objet d'une bonne partie de notre travail, sont des assemblages plus au moins ordonnés d'atomes métalliques possédant une taille nanométrique (~1 – 100nm). Les NPs sont des systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide cristallin ou entre la chimie et la physique.

Plusieurs travaux expérimentaux [69, 70] et théoriques [71-83], ont été réalisés durant les dernières années dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques de ces derniers. Toutes ces études sont motivées par les techniques d'élaboration, de caractérisation et d'analyse développées et qui ont permis d'aboutir à des résultats encourageants.

Théoriquement, beaucoup de travaux basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) [71-83] ont été réalisés pour étudier des agrégats avec des tailles qui varient entre deux à quelques milliers d'atomes. Sur le plan expérimental, des techniques très développées sont utilisées pour la fabrication de ce type de système (Sol-Gel, ...) vu ses intérêts technologiques comme le stockage de l'information, et l'enregistrement magnétique.

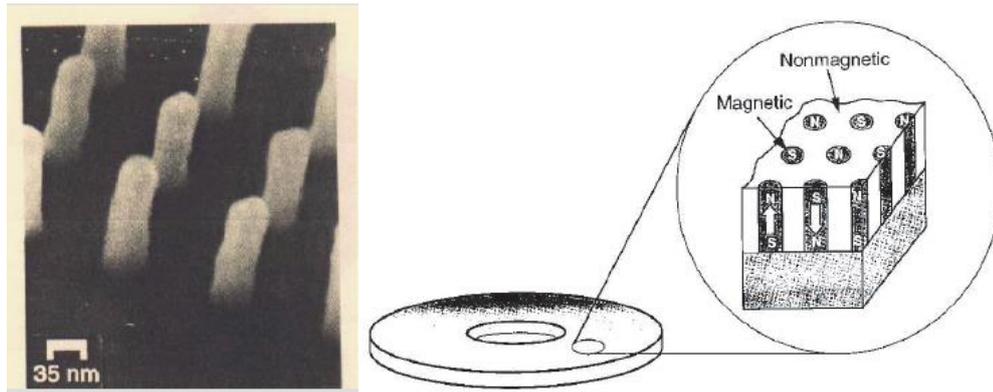


Figure 1.11 : Schéma représentatif du dépôt de nanoparticules de Ni pour la réalisation des média plats [83].

1.6.1. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Rh

1.6.1.1. Atome Rh isolé

Le rhodium (Rh) de numéro atomique $Z=45$ est un métal de transition (4d) de structure électronique $[\text{Kr}]4d^85s^1$, appartient au groupe d'élément de Platine (PGM) de masse atomique 102.91g.mol^{-1} . L'atome de Rh possède un moment magnétique de spin $3\mu_B$ identique au moment magnétique de spin de l'atome de Cobalt (Co) et supérieur à celui du Platine (Pt) $2\mu_B$.

Pour calculer les propriétés de l'atome, deux méthodes sont possibles, soit on considère l'atome comme un système (0D), soit l'atome est placé dans une boîte parallélépipédique de dimensions assez intéressantes $12 \times 12 \times 12 \text{ \AA}$ [152]. Dans ce cas notre système est périodique sans interactions, donc on considère le centre de la première zone de Brillouin Γ . Ce type de calcul nous a permis de déterminer le diagramme énergétique et la densité d'états atomiques. La figure 1.12 représente la structure électronique de l'atome de rhodium dans une cellule parallélépipédique.

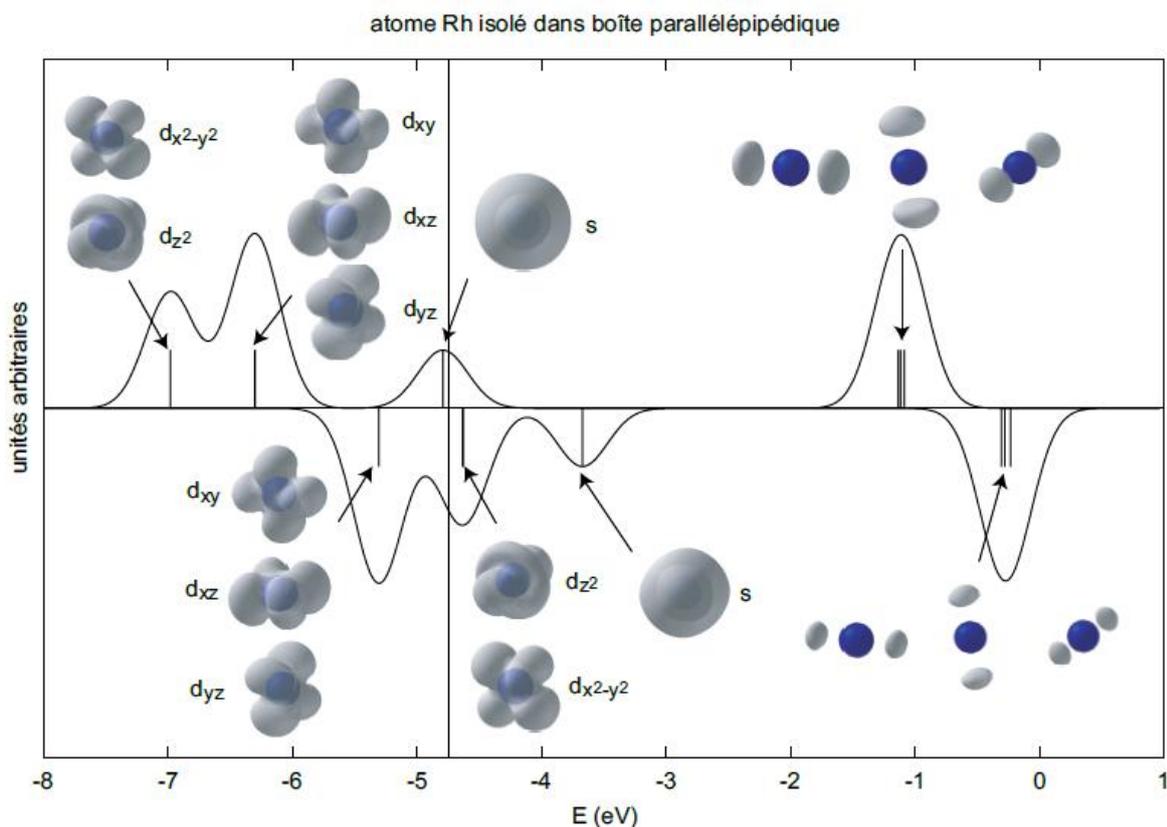


Figure 1.12 : Structure électronique de l'atome Rh dans une cellule parallélépipédique.

Ou on note une levée de dégénérescence des OAs « d ». L'énergie de gap calculée entre la plus haute OAs occupée et la plus basse OA non occupée (HOMO-LUMO) est très faible $\sim 0.2\text{eV}$.

1.6.1.2. Rh massif

Le rhodium est un métal blanc argenté dur caractérisé par un point de fusion élevé (1970°C) et une grande réflectivité. C'est un composant important des systèmes catalytiques industriels.

Le rhodium existe dans trois phases cristallines différentes: cubique à faces centrées (F), cubique centré (B) et hexagonale compacte (hcp) (figure 1.13). Des calculs théoriques basés sur la méthode DFT en utilisant les approximations LDA et GGA [68] ont été réalisés pour déterminer les paramètres de maille de ces trois phases cristallines. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 1.4. avec d'autres résultats expérimentaux.

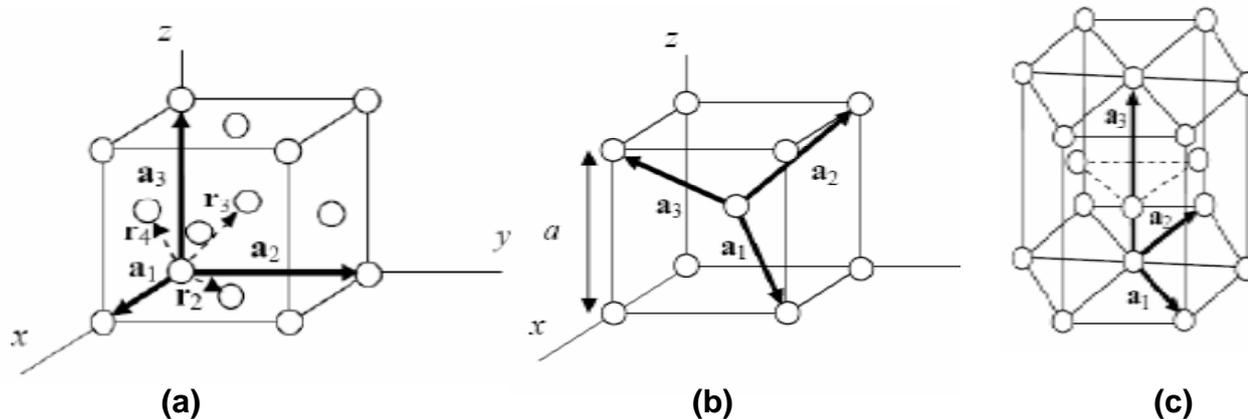


Figure 1.13 : Cellules élémentaires des phases cristallines : (a) CFC, (b) B et (c) hcp de Rhodium.

		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$E_{\text{coh}}(\text{eV})/\text{atome}$
Rh(CFC)	LDA	3.76	//	7.54
	GGA	3.84	//	5.80
	Exp.	3.84	//	5.75
Rh(hcp)	LDA	2.67	4.32	7.50
	GGA	2.73	4.40	2.73
Rh(B)	LDA	3.01	//	7.14
	GGA	3.08	//	5.47

Tableau 1.4 : Paramètres de maille et énergies de cohésion des structures cristallines de rhodium.

Le rhodium est un élément de transition qui perd toute trace de magnétisme à l'état massif ($\mu=0$), ceci est justifié par le fait que l'atome de Rh est de taille plus grande (par exemple par rapport au Fe et au Co), donc les distances interatomiques dans le rhodium ($d=2.69\text{Å}$) sont assez intéressantes par rapport au Co par exemple ($d=2.51\text{Å}$) ce qui entraîne une énergie de cohésion plus élevée. La réduction de la taille entraîne l'apparition du magnétisme.

1.6.1.3. Le Rh en dimensions réduites

On entend par système de faible dimension un système obtenu après réduction de sa taille à partir de l'état massif (3D), donc on peut obtenir des agrégats (0D), des chaînes d'atomes (1D), des films minces ou des surfaces (2D). Les études théoriques prédisent que la réduction de la taille influe sur les propriétés magnétiques de ces systèmes qui ne sont pas magnétiques à l'état massif ($\mu=0$) et qui pouvaient être magnétiques avec des valeurs importantes du moment magnétique.

Vu l'intérêt de ces systèmes, nous allons considérer les structures aux dimensions réduites : les surfaces, agrégats (libres et supportés).

1.6.1.3.1. Les surfaces

De nombreux travaux théoriques ont étudié les surfaces de Rh [84-87]. Barreteau et al. ont montré que les surfaces libres de Rh (001) et (110) présentent un moment magnétique intéressant $0.75\mu_B$ et $1\mu_B$ respectivement.

Dans le tableau 1.5, nous avons reporté les valeurs du moment magnétique obtenues pour les surfaces de rhodium allant de la surface jusqu'au volume. Pour faire une comparaison nous avons reporté les valeurs du moment magnétique des surfaces des métaux de transition (Cr, Fe, Co et Ni).

Système	Rh (cfc)	Cr (cc)	Fe (cc)	Co (cfc)	Ni (cfc)
Surface (100)	0.75	2.49	2.98	1.95	0.68
Surface (110)	1	-	2.65	-	-
Surface (111)	0	-	-	1.82	0.63
Volume	0	0.59	2.15	1.76	0.56

Tableau 1.5 : Moment magnétique (μ_B /atome) de volume et de surface de métaux de transition (3d).

La surface (001) de Rh supportée par les substrats des métaux de transition nobles Ag, Au et Cu est magnétique et dans toutes les directions cristallographiques.

1.6.1.3.2. Agrégats Rh libres

Aujourd'hui, plusieurs études théoriques et expérimentales ont défini exactement les structures les plus stables des agrégats de rhodium (quelques dizaine d'atomes), d'où la détermination de ces propriétés. Dans le tableau 1.5, nous avons rapporté quelques valeurs de moment magnétique pour des agrégats libres de rhodium.

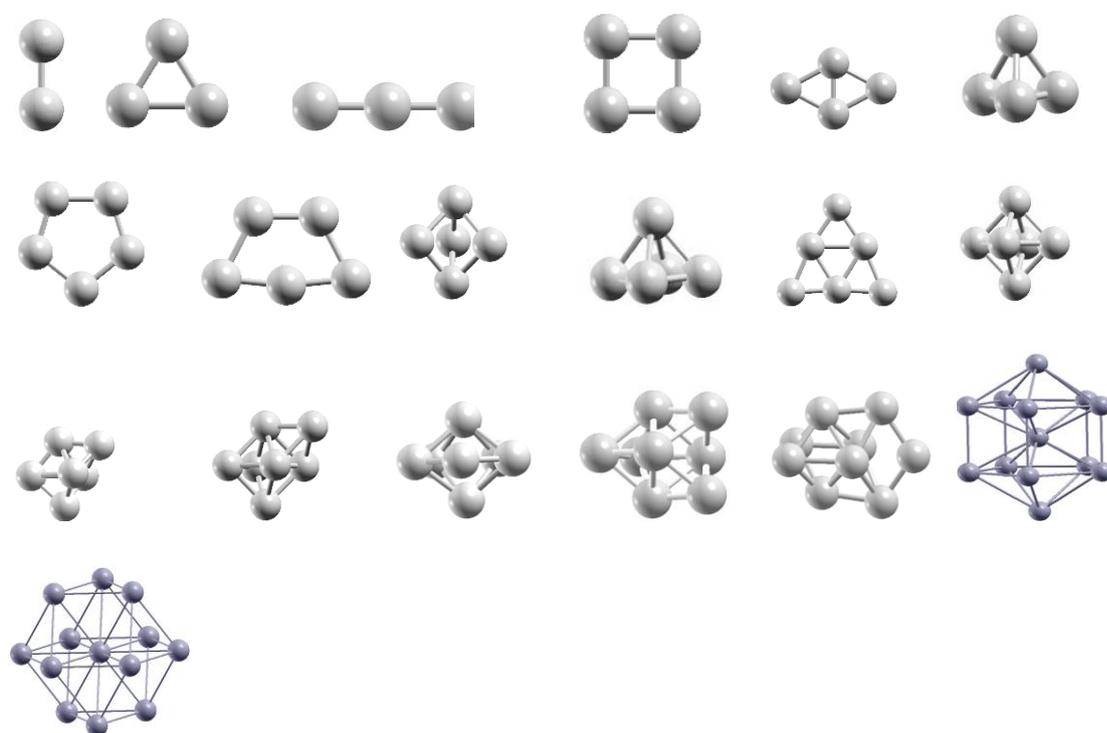


Figure 1.14 : Les géométries d'agrégats utilisées dans notre travail pour $n=2-13$

Systeme	$\mu(\mu_B)$ [88]	$\mu(\mu_B)$ [89]	Exp.
Atome isolé	3		
Rh ₂	2	2	2[77]
Rh ₃	1	1.67	-
Rh ₄	0	1	-
Rh ₅	0.6	1	-
Rh ₆	0	0	-
Rh ₇	1.28	1.29	
Rh ₁₃	-	1.15	0.48[69]
Rh ₄₃ [90]	0.02		-

Tableau 1.6: Valeurs de moment magnétique de l'atome vers la surface de Rh.

Expérimentalement, Cox et al. [69] ont montré que le moment magnétique par atome des clusters Rh_n tend vers zéro pour n ≥ 60. Pour n = 13, le moment magnétique par atome atteint sa valeur maximale (figure. 1.15). Contrairement aux agrégats de Pd et Ru, ou le moment magnétique est égal à (0μ_B) pour n ≥ 13 pour Pd et n ≥ 10 pour Ru.

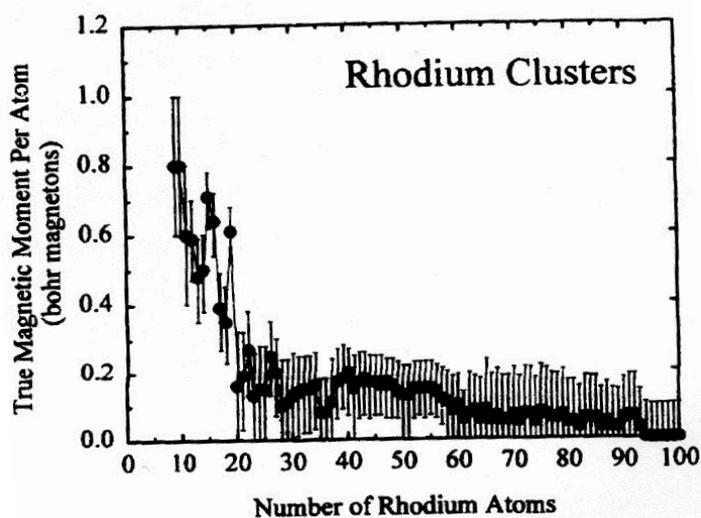


Figure 1.15: Moment magnétique moyen par atome d'agrégats Rh_n en fonction de la taille n.

1.6.1.4. Magnétisme d'agrégats Rh supportés

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour vérifier l'existence du magnétisme des surfaces dopées par des éléments de transition. Le groupe de Jülich [91,92] ont montré que la surface Ag(001) dopée par des métaux de transition possède un moment de $1\mu_B$ et la surface de Cu(001) a un moment magnétique $3\mu_B$. le dopage de l'oxyde d'étain par deux atomes Rh possède un moment magnétique égal à $2\mu_B$.

Pour les films minces ou l'adhérence de rhodium est en couches Castleton et al.[93] ont trouvé que la surface MgO(001) est magnétique en présence de monocouche de Rh, pour différentes positions de ce derniers. Le moment magnétique prend les valeurs de $0.999\mu_B$ pour 1/8 ML et 1/2ML et $0.002\mu_B$ pour 1ML de Rh sur les sites d'oxygène. Si le Rh est sur les sites de Mg le moment magnétique est de $1.575\mu_B$ pour 1/2 ML et $1.48\mu_B$ pour 1ML. La monocouche de Rh sur la surface Au(001) [94,95,96] possède un moment moyen par atome de $1.09\mu_B$. Par contre la monocouche de Ru sur Ag(001), a un moment égal à $0.36\mu_B$ d'après [97]. Pour le système 1MC Rh/Ag(001) les résultats de donnent $0.62\mu_B$ et $1.02\mu_B$. Il a été montré expérimentalement par Chadou et al.[98] que le système Rh/Au(111) ne présente aucun signal ferromagnétique, quelque soit l'épaisseur de la monocouche de rhodium déposée. Cela est en désaccord avec les prédictions théoriques.

1.7. Nanoparticules bimétalliques

La nouvelle tendance des nanoparticules est les structures alliées ou de type cœur-coquille comme : CoRh[71], AgNi[99], M(BN)₃₆[100], MPd₁₂[101], CoPt, CoAg, CoNb[102], FeCo[103], FeS, FeAg, CuFe[104]

Le but de cette combinaison est d'obtenir des nanoparticules plus performantes sur plusieurs plans (i) propriétés magnétiques meilleures. Par exemple, l'augmentation de la valeur du moment magnétique, est donc l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline pour le stockage magnétique de l'information permanente et à haute densité. (ii) L'utilisation multifonctionnelle : plusieurs applications avec la

même nanoparticule (propriétés catalytiques, magnétiques et optiques, ...) (iii) la protection de l'intérieur contre les effets de l'extérieur comme la corrosion.

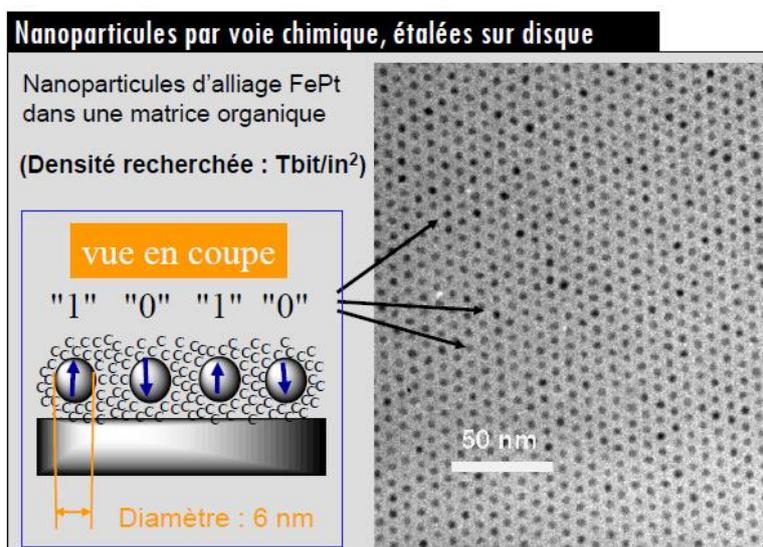


Figure 1.16 : Dépôt des nanoparticules bimétalliques FePt.

La figure 1.16 représente la déposition par voie chimique des nanoparticules bimétalliques de FePt sur un substrat organique, dans le but d'améliorer la capacité d'enregistrement des médias. Dans ce cas, la densité recherchée est de Tbit/in²[163].

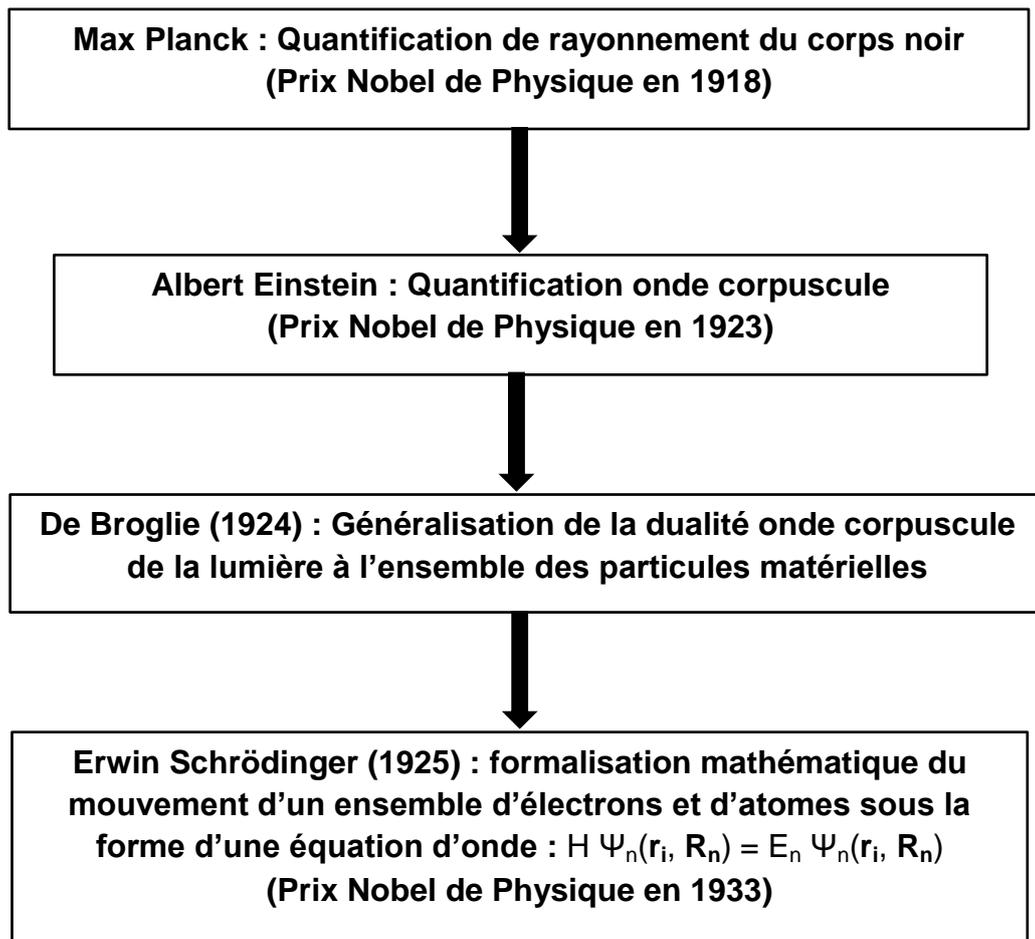
CHAPITRE 2

APPROCHES THEORIQUES

Dans ce chapitre, nous revenons sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en les comparants notamment avec la méthode de Hartree-Fock. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximation qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présentons son implémentation dans le code de calcul Crystal [108, 109] que nous avons utilisé pour la réalisation de ce travail. Les bases d'orbitales atomiques (BS) et les différentes formules théoriques utilisées dans l'analyse de la population de Mulliken ont été représentées. A la fin de ce chapitre une représentation du programme de calcul CRYSTAL ainsi l'algorithme intégré d'un calcul SCF ont été représentés.

2.1. Introduction

Au début du vingtième siècle, beaucoup de travaux théoriques ont été réalisés pour le développement de la mécanique quantique. La plupart de ces travaux sont résumés dans le diagramme suivant :



Les méthodes *ab-initio* visent à prédire les propriétés physico-chimiques des matériaux, par la résolution de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires à N corps. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N noyaux de coordonnées $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ et de n électrons de coordonnées $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides).

$$H \Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_n) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_n) \quad (2.1)$$

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. H est l'opérateur Hamiltonien qui traduit les forces Coulombiennes existant dans le système, il s'écrit sous la forme d'une somme de deux contributions, cinétique et potentielle:

$$H = T_e + T_N + V_{e,N} + V_{e,e} + V_{N,N} \quad (2.2)$$

Avec :

- T_N : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.
- $V_{e,e}$: terme d'interaction électron-électron.
- $V_{e,N}$: terme d'interaction électron-noyau.
- $V_{N,N}$: terme d'interaction noyau-noyau.

L'Hamiltonien du système s'écrit alors:

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

Les termes contenant l'énergie cinétique du i^{eme} et du n^{ieme} noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-noyaux, électrons-électrons et noyaux-noyaux. R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Born-Oppenheimer a découplé le mouvement des électrons et des noyaux parce que la masse des électrons est plus faible que celle des noyaux ($M_n = 1836m_e$), donc on considère que les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons.

$$\Psi = \Psi_e \times \Psi_n \quad (2.4)$$

Les électrons se déplacent dans le champ des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{H_{el}} - \underbrace{\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{H_{noy}} \quad (2.5)$$

L'énergie totale correspondante est donnée par la relation :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible pour un système à N électrons dans les $3N$ directions dans l'espace malgré ces simplifications.

2.3. Les fondements de la méthode de Hartree-Fock (HF)

En 1927, Douglas Hartree a développé une première approche théorique permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produit de fonctions d'ondes mono-électroniques [110-116].

La méthode de champ auto-cohérent (self consistent field) était née. John Slater a rendu la méthode de Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques. En 1930, Vladimir Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli). En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en utilisant le déterminant de Slater [117-118] dans le calcul auto-cohérent.

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (2.7)$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_i(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \dots & \phi_i(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \phi_i(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Donc, le principe de la méthode Hartree-Fock repose sur la détermination des spinorbitales $\phi_i(r_i)$ optimales pour décrire l'état fondamental comme un seul déterminant de Slater.

Les fonctions $\phi_i(r_i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(r_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) \quad (2.9)$$

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

$$\hat{F} = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (2.10)$$

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

$$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (2.11)$$

$$\hat{K}_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) d\vec{r}_2. \quad (2.12)$$

La résolution de l'équation (2.9) se fait de manière itérative, connue par la méthode du champ auto-cohérent (SCF). Dans cette méthode, l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction de ϕ_j . Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte.

La méthode de Hartree-Fock qui est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique, permet la résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons. Elle n'est devenue applicable qu'à partir des années cinquante, avec l'évolution de l'ordinateur, où des calculs de propriétés sur les molécules de plus en plus conséquents ont pu être effectués.

En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock a conduit à la résolution de l'équation monoélectronique, mais elle souffre d'un inconvénient majeur, c'est qu'elle ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle ne prend pas en considération les termes de corrélation, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette méthode dite de champ moyen apparait grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par le déterminant de Slater. Cette représentation est loin de la réalité. On peut dire donc, que le calcul de la corrélation est un handicap devant la méthode d'HF. De ce fait, on fait appel aux méthodes dites Post-HF.

2.4. Méthodes Post-HF

Afin de pallier à ces inconvénients, des méthodes, dites post-Hartrée-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Dans la méthode classique de Hartrée-Fock, seules les orbitales occupées ont été considérées dans l'expression de la fonction d'onde. En considérant l'ensemble des états excités, on obtient un ensemble fini de configurations qui sont fonctions propres de l'opérateur poly-électronique $\sum F(i)$ différent de l'hamiltonien réel du système par le terme d'interaction électronique. Ces fonctions peuvent ensuite être utilisées pour développer une expression approchée des valeurs propres de l'hamiltonien réel. La fonction d'onde obtenue est différente de ψ_{HF} mais elle prend en compte la corrélation électronique ; elle est représentée par une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater correspondant à différentes configurations électroniques.

Parmi ces méthodes les plus connues il y a :

- Les méthodes de perturbation de Møller-Plesset, où la fonction d'onde est formée de plusieurs termes ; le premier est la somme des énergies des orbitales occupées. Le second terme représente l'énergie corrective, c'est l'énergie de HF, le reste sont les termes de perturbation de Møller-Plesset [110,119] (MP_N , $N=2, 3, \dots$).
- Les méthodes dites d'Interaction de Configuration (IC) : ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode variationnelle.

2.5. Méthode de combinaison linéaire des OAs (LCAO)

2.5.1. Systèmes moléculaire

La fonction d'onde moléculaire est une combinaison linéaire des OAs :

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (2.13)$$

Les coefficients $C_{i\mu}$ sont déterminés au minimum de l'énergie totale de la molécule.

Si on multiplie par la gauche l'équation (2.9) par $\phi_i^*(r_i)$ et on utilise l'équation (2.13), on obtient l'équation :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.14)$$

Où : F est l'opérateur de Fock, représenté par :

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left[\iint \varphi_{\lambda} \varphi_{\sigma} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \iint \varphi_{\lambda} \varphi_{\mu} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\nu} \varphi_{\sigma} d\tau_1 d\tau_2 \right] \quad (2.15)$$

D : est la densité électronique définie par :

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_j^{N/2} C_{\mu j} C_{\nu j} \quad (2.16)$$

S : est la matrice de recouvrement,

C : la matrice des coefficients atomiques déterminée par la condition de normalisation :

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu i} = 1 \quad (2.17)$$

La procédure de Roothaan [120] est considérée comme la base de tout calcul *ab-initio* ou semi-empirique, parce qu'elle utilise les équations de base d'HF.

Les équations de Roothaan précédentes, sont adaptées aux systèmes à couches fermées. Pour les systèmes à couches ouvertes ces équations deviennent :

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha} = h_{\mu\nu} + \left[J_{\mu\nu} (D_{\mu\nu}^{\alpha} + D_{\lambda\sigma}^{\alpha}) - \frac{1}{2} K_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma}^{\alpha} \right] \quad (2.18)$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\beta} = h_{\mu\nu} + \left[J_{\mu\nu} (D_{\mu\nu}^{\beta} + D_{\lambda\sigma}^{\beta}) - \frac{1}{2} K_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma}^{\beta} \right] \quad (2.19)$$

Où : $J_{\mu\nu}$ et $K_{\mu\nu}$, représentent respectivement les intégrales coulombienne et d'échange.

Le programme CRYSTAL nous exprime les éléments de la matrice de Fock en fonction de la densité totale $D_{\mu\nu}^{tot}$ et de spin $D_{\mu\nu}^{spin}$ avec :

$$D_{\mu\nu}^{tot} = D_{\mu\nu}^{\alpha} + D_{\mu\nu}^{\beta} \quad (2.20)$$

$$D_{\mu\nu}^{spin} = D_{\mu\nu}^{\alpha} - D_{\mu\nu}^{\beta} \quad (2.21)$$

Dans ce cas l'énergie totale est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu}^{n_{\alpha}+n_{\beta}} D_{\mu\nu}^{tot} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} + \sum_{a<b}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.22)$$

2.5.2. Systèmes périodiques

L'adaptation de la méthode SCF-LCAO aux systèmes périodiques nécessite :

- a- L'utilisation de la méthode cellulaire de Wigner-Seitz [121,122] pour créer un milieu semblable à celui des systèmes non périodiques. Le principe de cette méthode est de partager le milieu cristallin en cellules (mailles) primitives contenant un seul atome.
- b- L'utilisation du théorème de Bloch pour pouvoir généraliser les grandeurs physiques calculées dans la maille primitive, d'où la nécessité d'utiliser la symétrie translatrice.
- c- L'introduction du réseau réciproque dans ce cas est fondamentale. En vue de minimiser le coût de calcul, nos calculs sont effectués dans la Zone de Brillouin Irréductible (IZB).

2.5.2.1. Théorème de Bloch

On utilise les mêmes symboles utilisés dans le programme CRYSTAL.

Le **RR** ou le réseau de Bravais est défini par le vecteur d'onde **k**, défini dans une base des vecteurs par :

$$\mathbf{k} = m_1 \mathbf{a}_1^* + m_2 \mathbf{a}_2^* + m_3 \mathbf{a}_3^* \quad (2.23)$$

Vérifie la condition : $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2n\pi$

La relation entre les deux réseaux est donnée par : $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$

Où, \mathbf{a}_i : Vecteurs fondamentaux du **RD**

\mathbf{a}_j^* : Vecteurs fondamentaux du **RR**

Ces méthodes ne peuvent être appliquées qu'à de petits systèmes, même pour les petits systèmes et pour une base de fonction monoélectroniques, le nombre de configurations à considérer dépasse très vite les capacités des calculateurs.

Ces méthodes sont donc inadaptées pour des systèmes de grande dimensionnalité (3d) auxquels nous nous sommes intéressés (systèmes cristallins périodiques). Pour cette raison, la mise en œuvre des méthodes mono-déterminantales (Ex. DFT) et qui prend en considération des interactions d'échange et de corrélation est indispensable.

2.5.2.2. Définition des fonctions de Bloch et les orbitales cristallines (OC)

Comme dans la méthode SCF-LCAO, il est nécessaire de définir une base de développement des OCs.

Les OCs à l'intérieur d'une maille élémentaire sont représentées par $\chi_\mu(\mathbf{r})$. La symétrie de translation nous permet de générer le reste du réseau.

Donc, l'application d'une opération de translation sur la $\mu^{\text{ème}}$ OA $\chi_\mu(\mathbf{r})$ dans la maille élémentaire de vecteur \mathbf{R}_j du réseau de Bravais donne la fonction

$\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, les fonctions de Bloch dans cette base sont données par :

$$\phi_{\mu}(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_j) \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.24)$$

Avec N : le nombre de mailles.

Cette définition nous permet de passer de la fonction locale à tous le réseau par l'intermédiaire de \mathbf{k}_m .

Revenir à notre cas, les termes de Fock sont définis par :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{j'}, \mathbf{R}_j) = \int_{\text{espace}} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) F(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Avec :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{j'}, \mathbf{R}_j) = F_{\mu\nu}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j) = F_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

De cette manière, le problème de calcul dans l'espace du RR est réduit.

Donc, dans la base des fonctions de Bloch, la détermination de l'opérateur de Fock nécessite le calcul de l'intégrale suivante :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}_{m'}, \mathbf{k}_m) = \int_{\text{espace}} \phi_{\mu}^*(\mathbf{k}_{m'}, \mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

Qu'on peut exprimer par :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}_{m'}, \mathbf{k}_m) = \frac{1}{N} \sum_{j'=1}^N \exp(-i\mathbf{k}_{m'} \cdot \mathbf{R}_{j'}) \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_j) F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{j'}, \mathbf{R}_j) \quad (2.28)$$

Les termes $F_{\mu\nu}(\mathbf{k}_{m'}, \mathbf{k}_m) = 0$ si $\mathbf{k}_{m'} \neq \mathbf{k}_m$

On peut écrire donc :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} F_{\mu\nu}(\mathbf{k}_{m'}, \mathbf{k}_m) = \delta_{\mathbf{k}_m \mathbf{k}_{m'}} \sum_{j=1}^{\infty} \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_j) F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_j) \quad (2.29)$$

La matrice représentative de l'opérateur de Fock dans la base des fonctions de Bloch est diagonalisée (Figure2.1).

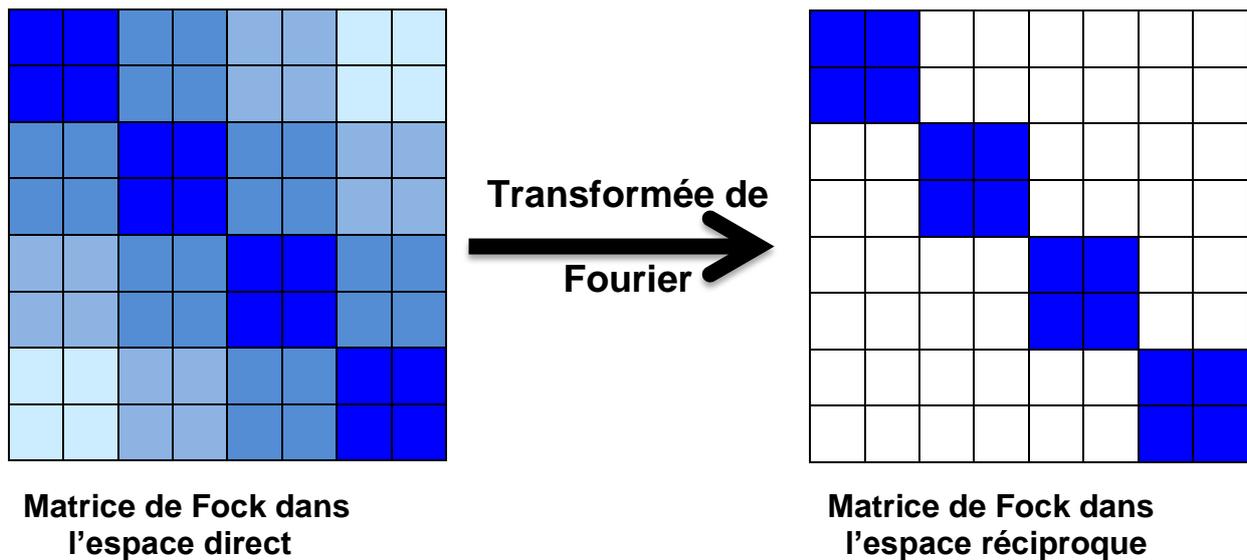


Figure 2.1 : Schéma représentatif de la matrice de Fock dans l'espace direct et réciproque.

Les OCs dans la base des fonctions de Bloch sont données par :

$$\Psi_i(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i}(\mathbf{k}_m) \phi_{\mu}(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) \quad (2.30)$$

2.5.2.3. La matrice densité

Les OCs définies précédemment par la combinaison linéaire des fonctions de Bloch, peuvent être exprimées en fonction des OAs par une combinaison linéaire comme suit :

$$\Psi_i(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i}(\mathbf{k}_m) \phi_{\mu}(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=1}^M \sum_{\mathbf{R}_j} C_{\mu i}(\mathbf{k}_m) \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_j) \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.31)$$

La matrice densité est définie à partir des coefficients $C_{\mu i}(\mathbf{k}_m)$ par :

$$P_{\mu\nu}^{tot}(\mathbf{R}_i) = 2 \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^M \sum_{\mathbf{k}_m} C_{\mu i}(\mathbf{k}_m) C_{\nu i}^*(\mathbf{k}_m) \exp(-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_i) \Theta(E_F - E_i(\mathbf{k}_m)) \right] \quad (2.32)$$

Avec :

$P_{\mu\nu}^{tot}(\mathbf{R}_i)$: La matrice de densité totale.

$C_{\mu i}(\mathbf{k}_m)$: Les coefficients du développement des OCs dans la base des fonctions de Bloch.

$\Theta(E_F - E_i(\mathbf{k}_m))$: est la fonction de Heaviside, définie par :

$$\forall x \in \mathbb{R}, \Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$$

E_F : L'énergie de Fermi qui correspond à l'énergie orbitale la plus grande, correspondant à une OC occupée.

E_i : L'énergie de la $i^{\text{ème}}$ bande d'énergie.

2.6. Les fondements de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)



Née il y a cinquante d'années seulement (en 1956) sous l'impulsion de Hohenberg, Kohn et Sham [123,124,125], la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est une approche alternative du calcul de la structure électronique dans laquelle au lieu de la traditionnelle fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ qui contient toutes les caractéristiques physiques du système dans l'état fondamental, occupe la place

centrale. L'avantage de cette méthode est de prendre en compte une partie de la corrélation électronique dans le formalisme mono-déterminantal.

2.6.1. Méthode de Hohenberg-Kohn (HK)

L'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ donnée par l'expression suivante :

$$E(n(\mathbf{r})) = \underbrace{T(n(\mathbf{r})) + V_{ee}(n(\mathbf{r}))}_{F_{HK}(n(\mathbf{r}))} + V_{ext}(n(\mathbf{r})) \quad (2.33)$$

Dans laquelle :

- $T[n(\mathbf{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons.
- $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$: est l'énergie potentielle composée de deux termes, classique qui traduit la répulsion coulombienne $J(n(\mathbf{r}))$ et le deuxième terme non-classique d'échange-corrélation très important mais difficile à évaluer.
- L'interaction entre la densité de charge $n(\mathbf{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques est représentée par le dernier terme $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ qui est défini par :

$$V_{ext}[n(\mathbf{r})] = \int_{\text{espace}} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Où : V_{ext} est le potentiel d'interaction entre un électron et les N noyaux définie précédemment.

2.6.2. Méthode de Kohn-Sham (KS)

Hohenberg et Kohn, ont montré que la densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système (principe variationnel). Pour cela, Hohenberg et Kohn ont proposé d'exprimer la densité électronique à partir des fonctions d'onde mono-électroniques de Kohn-Sham :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_{KS}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.35)$$

Les fonctions d'onde mono-électroniques $\varphi_i(\mathbf{r})$ vérifiées :

$$\hat{h}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.36)$$

L'Hamiltonien total du système est donné par : $\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \hat{h}$

Une fois les valeurs propres des hamiltoniens mono-électroniques \hat{h} de l'équation (2.16) ont été déterminées, la fonction d'onde poly-électronique est donnée par :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\Phi_1 \Phi_2 \cdots \Phi_n] \quad (2.37)$$

On peut alors écrire :

$$F_{KS}(n(\mathbf{r})) = T_{KS}(n(\mathbf{r})) + J(n(\mathbf{r})) + E_{XC}(n(\mathbf{r})) \quad (2.38)$$

Où l'énergie d'échange-corrélation est donnée par l'expression :

$$E_{XC}(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) - T_{KS}(n(\mathbf{r})) + V_{ee}(n(\mathbf{r})) - J(n(\mathbf{r})) \quad (2.39)$$

Donc, l'énergie totale du système d'après l'équation (2.33) devient :

$$E(n(\mathbf{r})) = T_{KS}(n(\mathbf{r})) + J(n(\mathbf{r})) + E_{XC}(n(\mathbf{r})) + \int_{\text{espace}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

Donc, toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation dont l'expression analytique exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres. Pour cela plusieurs approximations ont été utilisées pour calculer cette fonctionnelle :

- L'approximation de la densité locale
- L'approximation du gradient généralisé
- L'approximation des fonctionnels hybrides

2.6.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est la plus utilisée dans la physique pour un gaz d'électron homogène ; la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange-corrélation est donnée par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))\overline{d\mathbf{r}} \quad (2.41)$$

Cette énergie peut être séparée en deux termes :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

Avec $E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}n(\mathbf{r})\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

En revanche, la valeur exacte de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme n'est pas connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électroniques.

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de LDA a été généralisé pour donner la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

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

2.6.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, on prend en compte la non-uniformité de la densité électronique, ce qui conduit à introduire le gradient de la densité électronique $\nabla n(\mathbf{r})$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation.

L'énergie d'échange et de corrélation par électron est donnée par :

$$\bar{\varepsilon}_{xc}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{xc}^{(2)} |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots \quad (2.44)$$

D'où l'énergie totale d'échange et de corrélation de GGA :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \cdot n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \varepsilon_{xc}^{(2)} |\nabla n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2.45)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}^{LDA} + \int \varepsilon_{xc}^{(2)} |\nabla n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2.46)$$

Le deuxième terme représente la contribution de l'approximation GGA dans la LDA. En général, on peut écrire l'expression de l'énergie totale en termes séparés comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) + E_c^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.47)$$

Plusieurs expressions d'échange et de corrélation ont été proposées. Parmi ces modèles hybrides, on retiendra particulièrement la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91) qui ont été utilisées ici.

2.6.5. Fonctionnelles hybrides

Afin d'obtenir de meilleurs résultats dans la description de système, il existe une autre méthode qui consiste à mélanger entre les énergies d'échanges calculées dans la méthode de HF avec celles calculées dans la DFT. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom B3LYP qui a été proposée par Stephens en 1994, et dans laquelle, l'énergie d'échange est calculées par Becke à trois paramètres empiriques (B3) A, B et C déterminés à partir de données expérimentales et la corrélation par la méthode de Lee-Yang et Parr (B3LYP). Dans ce modèle, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie par la relation :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = AE_x(S) + (1 - A)E_x(HF) + BE_x(B) + \frac{E_c(VWN) + CE_c^{NLDA}(LYP)}{CE_c(LYP) + (1-C)E_c(VWN)} \quad (2.48)$$

Où : $E_x(S)$, $E_x(HF)$ et $E_x(B)$ représentent respectivement les fonctionnelles d'échange de Slater, de Hartree-Fock et de Becke.

$E_c^{NLDA}(LYP)$ et $E_c(VWN)$ sont les fonctionnelles de corrélation de Lee-Yang-Parr et de Vosko-Wilk-Nusair. Les deux fonctionnelles sont déterminées à partir de l'approximation LSDA-GGA.

les trois paramètres empiriques de Becke A, B et C [127] sont respectivement égaux à : 0.80, 0.72 et 0.81.

2. 7. Les bases d'orbitales atomiques (BS)

Dans la pratique, les orbitales moléculaires (OM) ou cristallines (OC) de Kohn-Sham sont développées sur une base d'orbitales atomiques $\chi_\mu(\mathbf{r})$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

Les fonctions $\chi_\mu(\mathbf{r})$ doivent suffire pour décrire au mieux l'espace moléculaire ou cristallin le plus complet possible. Le choix de la base de développement est confronté à un problème mathématique et au coût de la procédure de calcul.

Il y a deux types de fonctions utilisées pour décrire les orbitales atomiques :

- 1- Les fonctions de Slater (STO : Slater Type Orbitals), qui sont représentées par analogie avec les fonctions hydrognoïdes par :

$$STO(n, l, m) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{n-1}\exp(-\xi r) \quad (2.50)$$

Où N est un facteur de normalisation et $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Slater a proposé ce type de fonctions pour représenter les OM ou OC. Cependant, ce type de fonctions rend difficile le calcul des intégrales biélectroniques lorsque le nombre d'atomes augmente. Pour cela, on utilise pour les systèmes polyélectroniques une combinaison des fonctions gaussiennes de la forme :

$$GTO(\xi, r) = Nx^p y^q z^h \exp(-\xi r^2) \quad (2.51)$$

p, q et h : des entiers déterminant le type d'orbitales, exemple : si p+q+h=0 l'OA est « s » qui simplifient le calcul des intégrales biélectroniques qui interviennent dans nos calculs. 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.

Mathématiquement, le comportement des gaussiennes quand $r \rightarrow 0$ donne une densité erronée (parce que leur dérivée est nulle). Il faut plusieurs gaussiennes pour décrire une fonction de Slater. En général, on les représente par STO-nG (base minimale). La plus petite valeur de n est 3, i.e. une orbitale de Slater est approximée par une combinaison de 3 gaussiennes.

Plusieurs types de bases sont retirées de ces bases :

- Bases étendues (double zéta (DZ), triple zéta (TZ) et quadruple zéta (QZ)).
- Bases étendues divisée K-LMG (les bases de groupe de John Pople) : ce sont les bases intermédiaires entre les bases minimales et les bases séparées. Elles sont double zeta uniquement pour les OAs de valence (6-31G).
- Les bases notées K-LMG* (\equiv 6-31G(d)) ou K-LMG** (\equiv 6-31G(d,p)) : l'étoile ici signifie la présence d'une fonction de polarisation dans le but de décrire mieux le système dans le cas de déformation.

- Les bases K-LM+G ou K-LM++G : il y a des cas où on ne peut pas décrire les liaisons à cause de la distance entre les charges ; dans ce cas il faut utiliser des bases à exposants faibles et donc des OAs diffuses.

Le dernier type de base qui est fréquemment utilisé par les théoriciens dans les calculs sont les bases de valence avec un potentiel de cœur (Effective Core Pseudopotential (ECP)). Dans ce type de base, on remplace l'influence des électrons de cœur par un potentiel effectif (ECP) et on définit une base de fonction uniquement pour les électrons de valence. On distingue deux potentiels effectifs à petit cœur et à large cœur.

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

- Hay and Wadt à large cœur [128,129,130].
- Hay and Wadt à petit cœur
- Bases de Durand et Barthelat [131,132]

La forme du pseudo-potentiel implémenté dans le programme CRYSTAL est donnée par :

$$W_{ps}=C+W_0+SL \quad (2.52)$$

Où :

$C=-Z_N/r$: le terme coulombien, Z_N est la charge nucléaire effective calculée à partir de la différence entre la charge nucléaire totale et le nombre d'électrons calculé par le ECP.

$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_k e^{-\alpha_k r^2}$: Le terme local

$SL = \sum_{l=0}^3 [\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2}] P_l$: Le terme semi-local, P_l l'opérateur de projection lié au nombre quantique angulaire.

$M, n_k, \alpha_k, M_l, n_{kl}, C_{kl}$ représentent des paramètres de pseudo-potentiel.

- Bases libres de Stuttgart-Dresden [133] : dans ce type de bases, le terme coulombien tend vers zéro, donc il reste uniquement le terme SL (un exemple de base est reporté dans Annexe1).

2.8. L'analyse de la population de Mulliken

Pour discuter la nature de liaison présente entre les atomes, on effectue une analyse de la population de Mulliken [134,I, II, III, IV], où on s'intéresse à la charge totale, la charge de recouvrement, l'état d'oxydation...etc.

Dans une telle analyse, la densité totale des électrons est définie dans une base d'OA χ_μ d'ordre N par :

$$\rho(r) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \quad (2.53)$$

Le nombre total des électrons de la molécule est donné par :

$$n = \int \rho(r) dr = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.54)$$

Le nombre d'électrons peut être séparé en deux termes qui représentent la population nette d'une orbitale atomique χ_{μ}

$$n = \sum_{\mu}^N Q_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^N \sum_{\mu > \nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (2.55)$$

Dans laquelle : $Q_{\mu\mu} = P_{\mu\mu}$ et $Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$

$Q_{\mu\mu}$ et $Q_{\mu\nu}$ représentent les populations nettes attribuées à une fonction d'orbitale atomique χ_{μ} et deux fonctions d'orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν} qui se recouvrent.

La population globale q_{μ} de la fonction χ_{μ} est donnée par :

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (2.56)$$

On peut donc définir la population globale atomique d'un atome A par la relation :

$$q_A = \sum_{\mu}^A q_{\mu} \quad (2.57)$$

La charge totale de l'atome A est donnée par : $Q_A = Z_A - q_A$, Z_A est le numéro atomique de l'atome A.

La population totale de recouvrement entre deux atomes A et B est définie par :

$$q_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (2.58)$$

2.9. Présentation du programme CRYSTAL et mise en œuvre d'un calcul SCF-LCAO périodique

Tous les travaux théoriques réalisés ou en cours de réalisation ont un but, celui de prédire de nouveaux matériaux ou de nouveaux systèmes qui répondent aux besoins technologiques actuels. Ainsi, plusieurs programmes de calcul sont élaborés, tels que : CRYSTAL, Wien2k, VASP, ABINIT...etc. Le point de différence entre ces programmes réside dans le choix de la base de développement.

Le programme CRYSTAL, élaboré par l'équipe du Professeur Dovesi du laboratoire de chimie théorique à Turin, est une adaptation des méthodes *LCAO-HF* et *LCAO-DFT* à des systèmes à une (enchainements linéaires ou Molécule), deux dimensions (Surfaces ou Slab) ou trois dimensions (Crystal ou Bulk).

Dans le programme CRYSTAL, il a été implémenté des algorithmes pour déterminer les différentes grandeurs physiques. Ex. : algorithme itératif d'évaluation du niveau de Fermi, l'algorithme du champ auto cohérent, algorithme d'optimisation des paramètres géométriques, ...

La structure générale du programme CRYSTAL est représentée sur la figure 2.2.

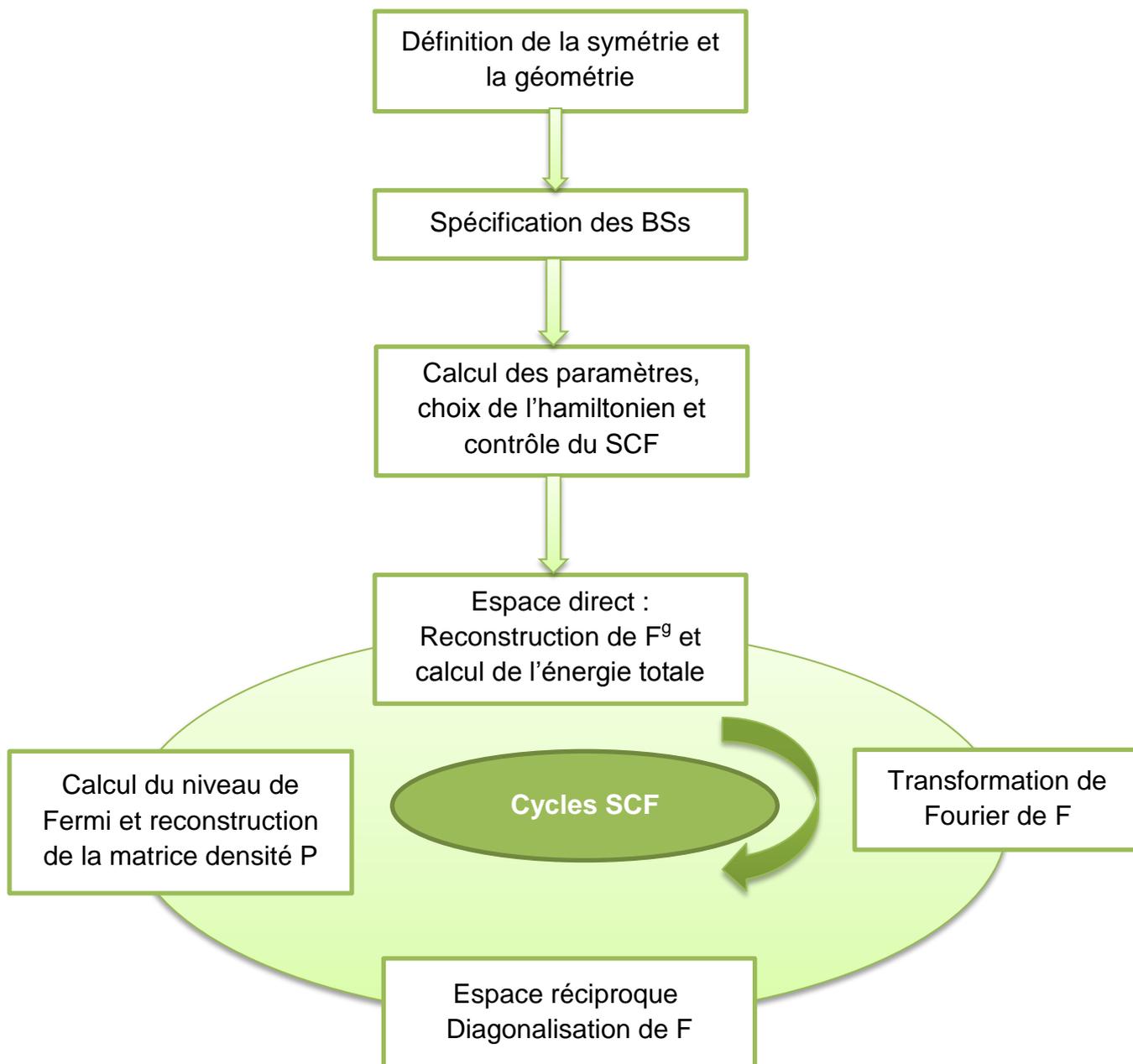


Figure 2.2 : Schéma représentatif du programme CRYSTAL. F^g et P^g représentent respectivement, la matrice de Fock et de Densité. G est un vecteur du réseau direct.

L'algorithme de champ self consistent qui permet la résolution de l'équation matricielle de Fock de type $FC=SCE$ implémenté dans le programme CRYSTAL est représenté sur la figure 2.3 [135,155].

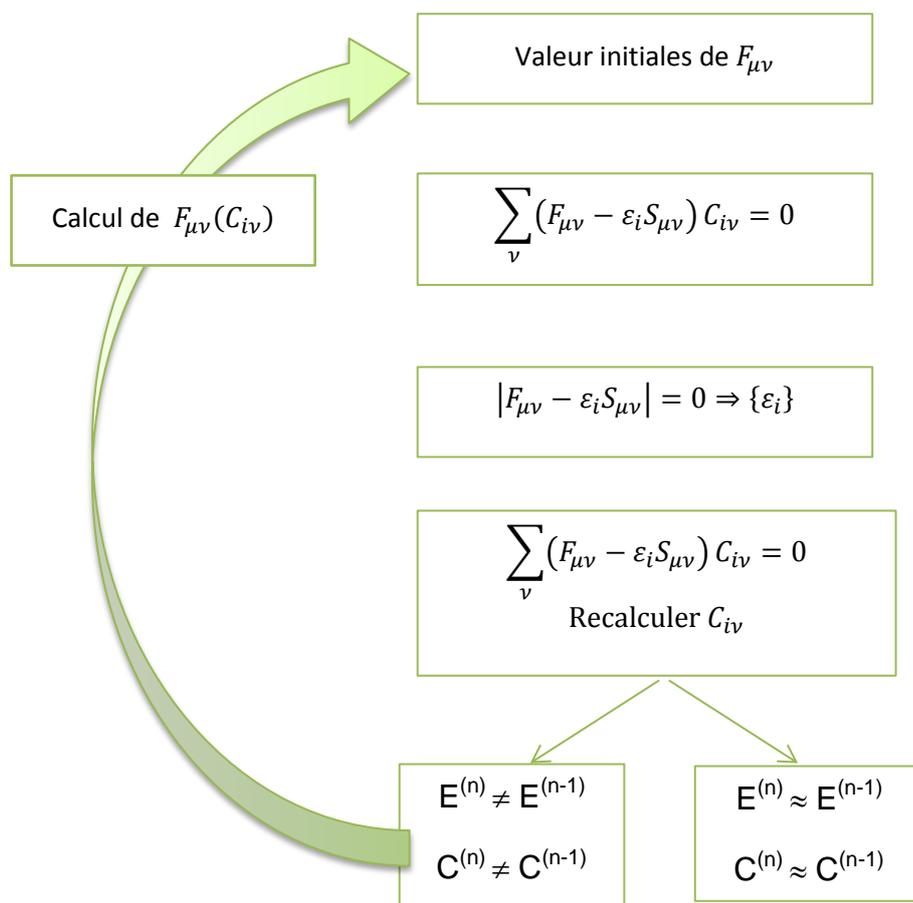


Figure 2.3: Algorithme du Champ Self Consistent (SCF) implémenté dans le programme CRYSTAL.



L'attraction mutuelle de deux êtres est à l'origine du mot aimant

CHAPITRE 3

THEORIE DU MAGNETISME

3.1. Introduction

L'objectif recherché à travers ce chapitre consiste en un rappel sur le ferromagnétisme dans les matériaux cristallins de dimensions réduites (couches minces, couches ultra minces et surfaces) et la théorie de magnétisme de bande. Nous présenterons quelques notions sur l'origine et la théorie du magnétisme en général. L'essentiel de la théorie sera orienté vers l'état ordonné ferromagnétique de systèmes physiques 2D qui va servir de support pour la compréhension de notre travail. Les effets d'excitation extérieure sur les propriétés magnétiques intrinsèques d'un matériau ne sont pas abordés dans le présent chapitre.

3.2. Origines du magnétisme

Le magnétisme d'atome est dû à la présence de moments dipolaires magnétiques classiques (induits ou instantanés) et moments dipolaires magnétiques quantiques de spin, d'orbitale ou d'interaction spin-orbite. Les atomes qui possèdent une couche électronique non saturée (couche 3d des métaux de transition et couche 4f des métaux de terres rares) présentent un moment magnétique qui provient de la contribution :

- Du moment magnétique de spin μ_s
- Du moment magnétique orbitale μ_l
- De l'interaction spin-orbite de moment magnétique total μ_j avec $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$

Dans les matériaux cristallins massifs, le magnétisme provient de l'interaction entre moments magnétiques atomiques et de l'interaction entre moments magnétiques et le réseau cristallin. En effet, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte, en dessous d'une certaine température critique (T_c), du comportement collectif des moments magnétiques un état magnétique ordonné d'aimantation (concentration volumique

de moments magnétiques) à l'échelle macroscopique non nulle. L'orientation de l'aimantation le long de directions privilégiées caractérise un magnétisme anisotrope. Quant au magnétisme en dimensions réduites, il provient en plus du comportement collectif des moments magnétiques du couplage avec l'anisotropie de forme du système réduit. Ainsi un matériau massif non magnétique peut le devenir en réduisant ses dimensions à l'échelle du nanomètre avec une forme géométrique appropriée, exemple forme icosaédrique, cuboctaédrique, ...etc.

3.3. Magnétisme des métaux de transition

Les métaux de transition se répartissent sur les colonnes IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb et Ib des 4^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} lignes de la classification périodique des éléments avec leur configuration électronique $nd^k(n+1)s^{1,2}$, caractérisées par une couche d ouverte et une forte hybridation $s-d$. Les métaux alcalins possèdent une couche de valence fermée $nd^{10}(n+1)s^2$. Le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au) étant plus couramment appelés métaux nobles avec leur configuration électronique $nd^{10}(n+1)s^1$, sont des systèmes intermédiaires entre les métaux de transition et les métaux alcalins.

4	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu
5	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag
6	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au

Tableau3.1. : Classification des éléments de transition dans le tableau périodique.

Ces atomes (ou un de leurs ions) ont la particularité de posséder une sous-couche « d » ouverte et peuvent de ce fait présenter un certain nombre d'électrons non appariés. Ils présentent des degrés d'oxydation variables et forment des composés colorés. Purs, leurs cristaux donnent des métaux durs, bons conducteurs électriques et thermiques.

Les propriétés magnétiques sont dues aux électrons. En effet, pour un atome isolé, chaque électron a un moment magnétique total qui est la somme du moment magnétique orbital (lié au moment cinétique) et du moment magnétique du spin (lié au moment cinétique intrinsèque appelé spin). Le moment magnétique des atomes isolés et ions libres, sont déterminés par la règle de Hund [136].

Dans les systèmes de faibles dimensions, quand un électron tourne autour de l'atomes, la symétrie sphérique est perdue puisque les orbitales électroniques prennent une forme qui suit la symétrie locale de l'environnement, induisant une levée de dégénérescence totale des orbitales « d », qui vont être séparées en orbitales appelées e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) doublement dégénérées et t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) (figure 3.1) triplement dégénérées, d'énergies différentes dépendant de la symétrie de l'environnement (champ cristallin).

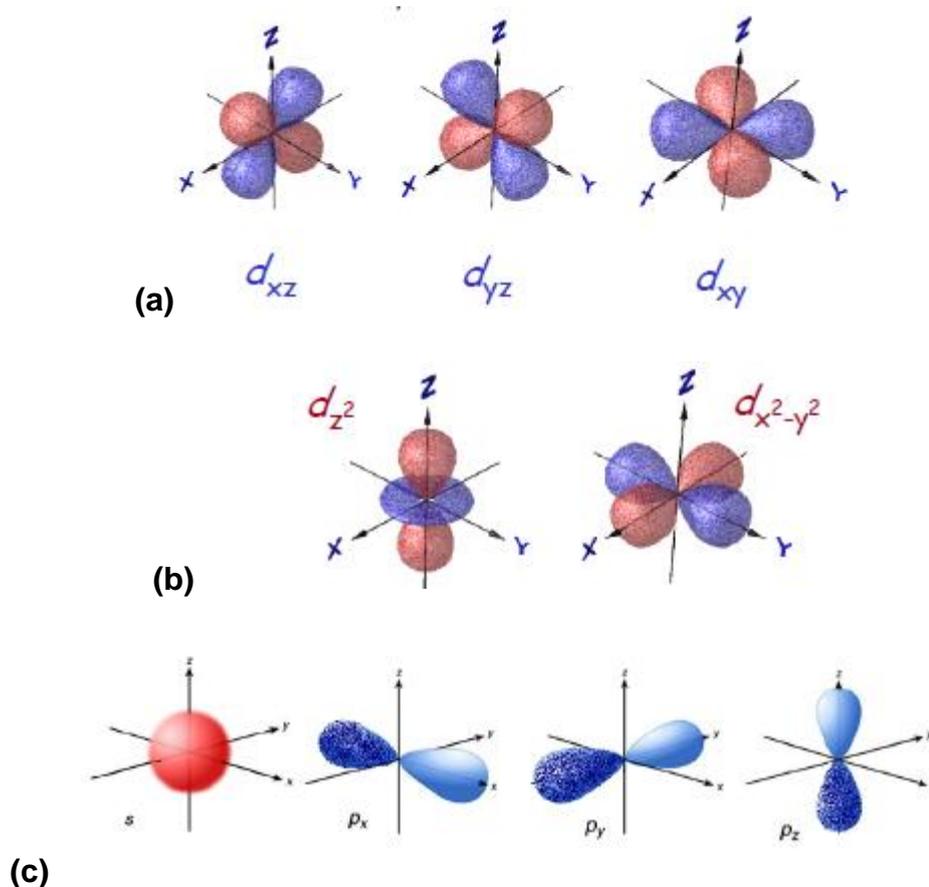


Figure 3.1 : Figure représentative des cinq OAs de la sous couche « d » (a) les OAs t_{2g} (b) les OAs e_g et (c) les OAs s et p .

3.3.1. Champ cristallin octaédrique

Sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique (figure 3.2), les OAs de la sous couche « d » seront déstabilisées et ceci selon leurs orientations dans ce champ.

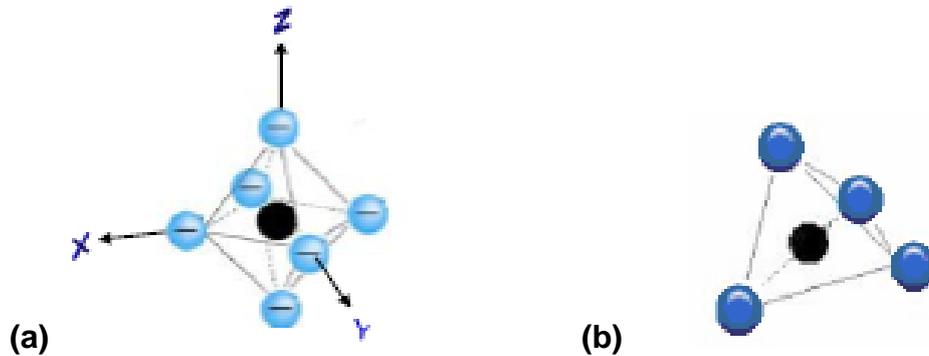


Figure 3.2 : Figure d'un métal dans un environnement
(a) octaédrique (b) tétraédrique.

Les OAs « e_g » sont dirigées directement vers les ligands ce qui entraîne une déstabilisation de ces derniers, par contre les OAs t_{2g} pointent entre les ligands, donc un e^- qui occupe une de ces OAs subit une faible répulsion par les ligands et l'énergie sera faiblement abaissée.

Sur la Figure 3.3.a, nous avons représenté l'exemple de la levée de la dégénérescence pour un environnement octaédrique. L'énergie de séparation Δ_{oct} est de quelque 10^4 cm^{-1} .

- Si le nombre d'électrons dans l'OA « d » est inférieur ou égal à 3, dans ce cas la règle de Hund n'est pas respectée ; on dit que le champ cristallin est faible et l'état de spin est haut.
- Si le nombre d'électrons dans l'OA « d » est supérieur à 3, dans ce cas nous avons une autre possibilité, est que le 4^{ème} électron peut appairier avec le premier, dans ce cas la règle de Hund n'est pas respectée, on dit que le champ cristallin est fort et l'état de spin est faible.

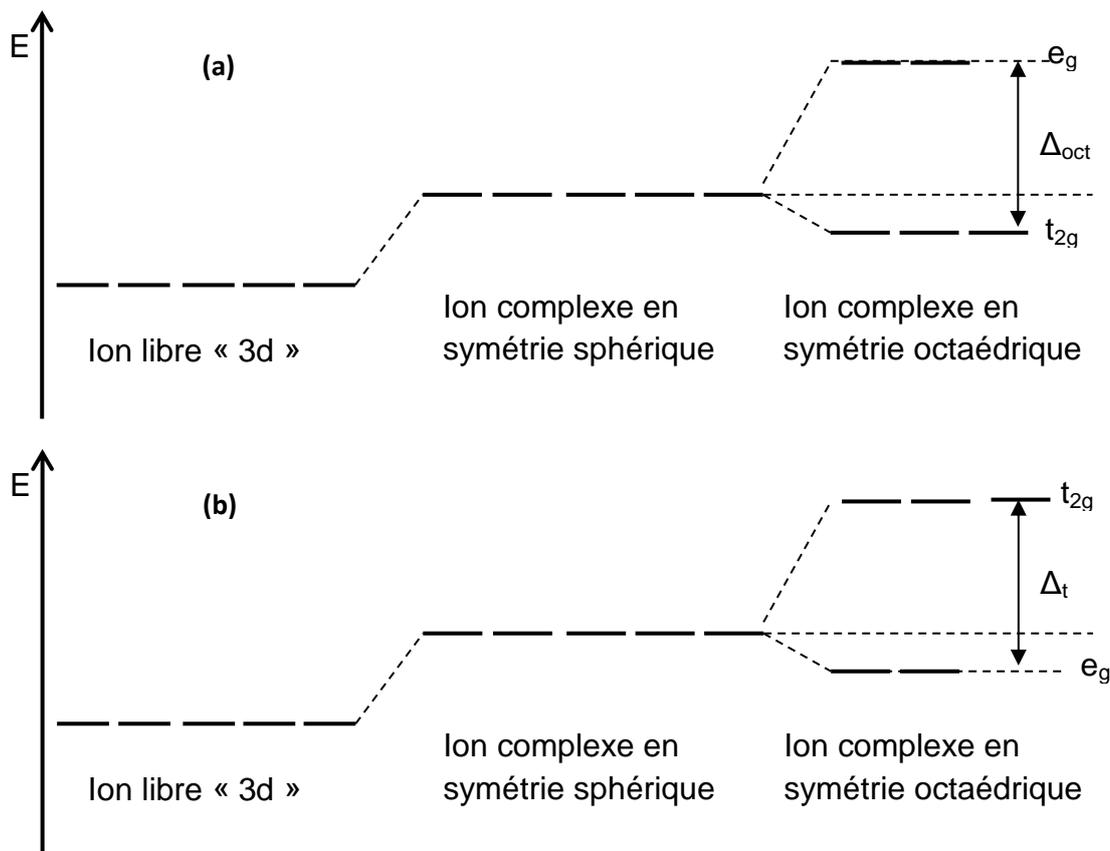


Figure 3.3 : Diagramme énergétique de la levée de dégénérescence d'un ion sous l'effet d'un champ cristallin **(a)** octaédrique **(b)** tétraédrique.

3.3.2. Champ cristallin tétraédrique

Dans le cas où l'ion se trouve dans un champ cristallin tétraédrique (figure 3.2b), les OAs déstabilisées sont les t_{2g} , par contre les OAs e_g sont stabilisées. Le diagramme énergétique correspondant est représenté sur la figure 3.3.b.

On peut trouver la même situation que la précédente mais pour un nombre d'électrons supérieur à 2.

On définit l'énergie de stabilisation du champ cristallin octaédrique pour une configuration générale $t_{2g}^x e_g^y$ par :

$$E_{SCC} = x \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + y \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) \quad (3.1)$$

Pour un champ cristallin tétraédrique, elle est définie par:

$$E_{SCC} = x \left(-\frac{3}{5} \Delta_t \right) + y \left(\frac{2}{5} \Delta_t \right) \quad (3.2)$$

La figure 3.4 représente la nature de liaison entre les OAs de la sous couche « d » et les OAs « s et p » des ligands. La nature de liaison est liée directement à l'orientation des OAs.

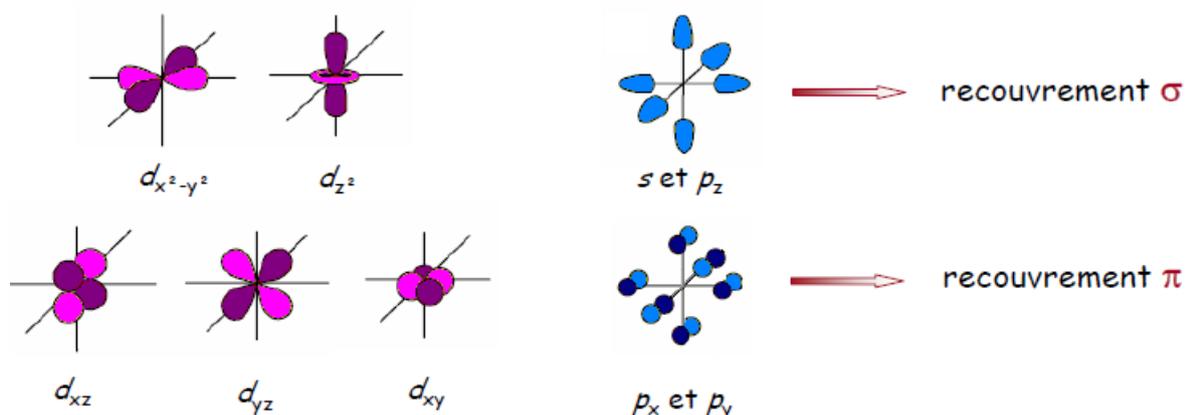


Figure 3.4 : La liaison entre les OAs de métal « d » et les OAs des ligands.

Le moment orbital associé est en général faible, alors que la première règle de Hund implique l'état de haut-spin, c'est-à-dire dont la multiplicité totale de spin des électrons de la couche ouverte est celle de la plus grande accessibilité. En effet, cet état permet de maximiser le gain de l'énergie d'échange entre électrons de même projection de spin. Par exemple, dans l'atome de rhodium Rh ($4d^9 5s^1$): $\mu_L^{at} = 3\mu_B$, alors que dans le massif sa valeur est nulle. Dans le tableau 3.2, nous avons rapporté les valeurs du moment magnétique total et de la contribution orbitale pour quelques éléments de transition.

Éléments	$\mu_t^{massif} (\mu_B)$	$\mu_L^{massif} (\mu_B)$	Réf.
Fe(cc)	2.2	0.086	[137]
Co(hc)	1.7	0.153	[137]
Ni(cfc)	0.6	0.058	[138]

Tableau 3.2: Valeur du moment magnétique total et du moment magnétique orbital pour quelques éléments de transition. Les valeurs du moment magnétique orbital du Fe et Co ont été déterminées expérimentalement par XMCD, et théoriquement pour Ni.

Dans les solides, la situation est totalement différente à cause du grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Les métaux purs qui présentent un moment magnétique total non nul se limitent aux MT 3d (Co, Fe, Ni). Un métal ferromagnétique est un métal qui à l'échelle macroscopique acquiert une forte aimantation sous l'action d'un champ faible, distribuée en domaines magnétiques séparés de parois où les moments magnétiques atomiques sont tous orientés parallèlement à une direction fixée. Avec la réduction de taille (à l'échelle mésoscopique, de l'ordre de μm), ces systèmes possèdent un moment magnétique spontané, et cela même en absence de champ magnétique appliqué. Cette organisation implique qu'il existe des interactions d'échange entre ces moments.

3.4. Ferromagnétisme des matériaux massifs et structure en domaine

3.4.1. Le modèle des bandes

Dans le métal massif, quand on rapproche les atomes pour former un solide, les recouvrements des fonctions d'ondes des OAs « d » est moins important que le recouvrement des fonctions d'ondes des OAs « s et p », la raison est que les OAs « d » sont moins délocalisées que les OAs « s et p ». Donc pour décrire les fonctions d'OAs « s » et « p » on utilise l'approche LCAO, qui ne peut pas prendre en considération les OAs « d ». Pour construire ces fonctions à partir des OAs « d », il faut que les électrons deviennent *itinérants*, c.à.d. fortement délocalisés sans pour autant être totalement libres. Dans ce cas la méthode théorique utilisée est celle des liaisons fortes. Dans cette approche, on considère que la fonction d'onde des électrons itinérants est une combinaison linéaire des OAs.

En d'autres termes, il s'agit d'établir la structure de bande d'énergie et d'en déduire l'existence ou non d'un état de spin. Il existe dans la théorie du magnétisme de bandes de nombreuses méthodes pour le calcul de la structure de bandes d'énergie. A titre d'exemple, on peut citer celles qui sont plus adaptées aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs, à savoir les modèles de l'électron libre et de l'électron presque libre. Le modèle du magnétisme de bandes de Stoner-Hartrée-Fock est

celui que nous avons choisi de présenter dans ce paragraphe pour expliquer l'origine du magnétisme de bandes dans les métaux de transition.

3.4.2. L'hamiltonien de bande de Hartree-Fock

L'interaction de coulomb entre électrons est responsable du ferromagnétisme dans les métaux. L'approximation de Hartree-Fock présentée dans ce paragraphe est une méthode parmi d'autres qui la prend en compte. La structure de bandes d'énergie de systèmes physiques à N corps est déterminée en utilisant l'équation de Schrödinger. Celle-ci est ramenée par les méthodes d'approximation adiabatique et de Hartree-Fock périodique (Chapitre 2) à une équation mono électronique:

$$H_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.3)$$

Où H_i et φ_i représentent respectivement l'hamiltonien de Hartree-Fock et la fonction orbitale monoélectronique de l'électron i . ε_i est l'énergie de l'électron i . Les atomes de métaux de transition sont caractérisés par des couches incomplètes avec des électrons « s » délocalisés et des électrons « d » fortement localisés. Les premiers se comportent comme des électrons libres avec une densité d'états très faible. Les seconds sont fortement liés à l'atome mère, de densité d'états plus importante et surtout responsables des propriétés des métaux de transition. La figure 3.5 schématise la densité d'états des électrons « s » et « d ». Il en résulte que le recouvrement entre les fonctions orbitales atomiques « d » d'atomes voisins est moins important que celui entre les fonctions orbitales atomiques « s ». Ainsi la résolution de l'équation (3.3) par la méthode des liaisons fortes convient fidèlement à la description de la structure électronique de la bande « d » des métaux de transition.

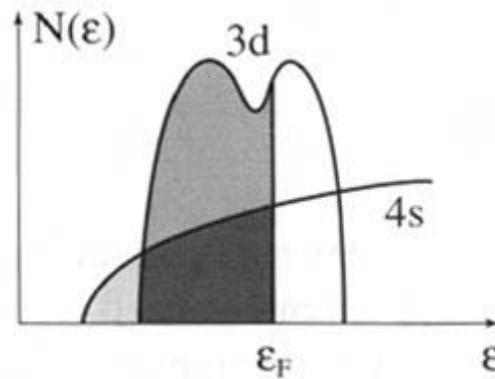


Figure 3.5 : Représentation des densités d'états des OAs « s » et « d » en fonction de l'énergie.

Les fonctions d'ondes φ_i dans la méthode des liaisons fortes sont décrites en première approximation seulement par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode LCAO). L'hamiltonien total pour une bande est la somme de deux contributions :

$$H = H_0 + \sum_i H_i \quad (3.4)$$

Où H_0 est l'hamiltonien de bande. La seconde contribution (H_i) est l'hamiltonien d'interaction de Hartree-Fock pour un atome composé des intégrales de Coulomb et d'échange atomiques.

L'interaction de Coulomb entre électrons écrite sous forme simplifiée dans l'approximation de Hartree-Fock permet d'expliquer l'origine du ferromagnétisme de bandes.

3.4.3. Modèle de bande de Stoner-Hartree-Fock

La théorie de Stoner utilise les équations de Hartree-Fock pour un système physique ouvert (Unrestricted Hartree-Fock method: UHF) avec l'hypothèse des fonctions d'ondes indépendantes et de spin différents [140].

La théorie de Stoner-Hartree-Fock a été largement utilisée pour expliquer les propriétés des métaux et alliages ferromagnétiques. En tenant compte de l'interaction de Coulomb, les propriétés magnétiques du système dépendent seulement de la densité d'états $n_0(\mathbf{E})$. Dans les hypothèses de Sommerfeld [136], la densité d'états par unité de volume dans l'intervalle d'énergie $[E, E+dE]$ est donnée par la relation:

$$n_0(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_0 - E)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Où m^* est la masse effective des électrons. E_0 est une énergie de référence

Le système physique étant ouvert les états de spin \uparrow et \downarrow présentent des densités de spins \uparrow et \downarrow décalées l'une par rapport à l'autre d'une quantité d'énergie δE (figure 3.6).

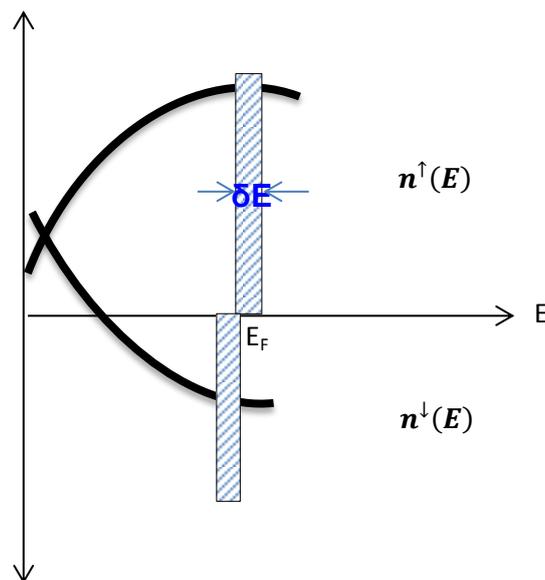


Figure 3.6 : Densité d'états pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow d'un système physique ouvert

La densité d'états totale est donnée par :

$$n(E) = n^{\uparrow}(E) + n^{\downarrow}(E) \quad (3.6)$$

Le moment magnétique est défini par :

$$m = n^{\uparrow}(E) - n^{\downarrow}(E) \quad (3.7)$$

Il est connu que le moment magnétique est plus petit que la densité d'états.

Le moment magnétique local est défini par :

$$M = \int_{\Omega} m dE \quad (3.8)$$

La séparation entre les deux densités est donnée par :

$$\Delta = IM \quad (3.9)$$

Où I représente l'intégrale d'échange, c'est le paramètre de Stoner.

Les deux densités sont décalées l'une par rapport à l'autre par une quantité de $\pm IM$, donc au voisinage de niveau de Fermi E_F , le nombre d'électrons N par atome et le moment magnétique M sont donnés par :

$$N = \int^{E_F} \left[n_0 \left(E + \frac{1}{2} IM \right) + n_0 \left(E - \frac{1}{2} IM \right) \right] dE \quad (3.10)$$

$$M = \int^{E_F} \left[n_0 \left(E + \frac{1}{2} IM \right) - n_0 \left(E - \frac{1}{2} IM \right) \right] dE \quad (3.11)$$

On remarque d'après l'équation (3.10) que $E_F = f(M)$, pour déterminer M , on suppose que $M = F(M)$, où la fonction $F(M)$ est définie par :

$$F(M) = \int^{E_F(M)} \left[n_0 \left(E + \frac{1}{2} IM \right) - n_0 \left(E - \frac{1}{2} IM \right) \right] dE \quad (3.12)$$

La résolution de cette équation peut se faire de deux manières différentes soit graphiquement, ou bien par le calcul de la dérivée.

$$F'(M) = \frac{I}{2} \left[n_0 \left(E_F + \frac{1}{2} IM \right) + n_0 \left(E_F - \frac{1}{2} IM \right) \right] + \left[n_0 \left(E_F + \frac{1}{2} IM \right) - n_0 \left(E_F - \frac{1}{2} IM \right) \right] \frac{dE_F}{dM} \quad (3.13)$$

- Si $M=0$: $F'(0) = I n_0(E_F)$ (3.14)

La condition suffisante pour le ferromagnétisme est $F'(0) > 1$ donc

$$I n_0(E_F) > 1 \quad (3.15)$$

La relation (3.15) représente le critère de Stoner. Les deux critères d'apparition du magnétisme dans une bande sont (i) l'existence d'une interaction coulombienne importante et (ii) une densité d'états élevée au voisinage du niveau de Fermi.

Les orientations spontanées des moments magnétiques des atomes sont dues donc à la présence d'un champ moléculaire responsable de l'interaction entre moment.

En 1928, Heisenberg [142, 143, 144] a montré que l'interaction responsable de l'ordre magnétique est due aux termes de couplage entre les spins. L'hamiltonien dit d'Heisenberg est donnée par :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.16)$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange, \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j désignent le spin des atomes voisins i et j respectivement (figure 3.7).

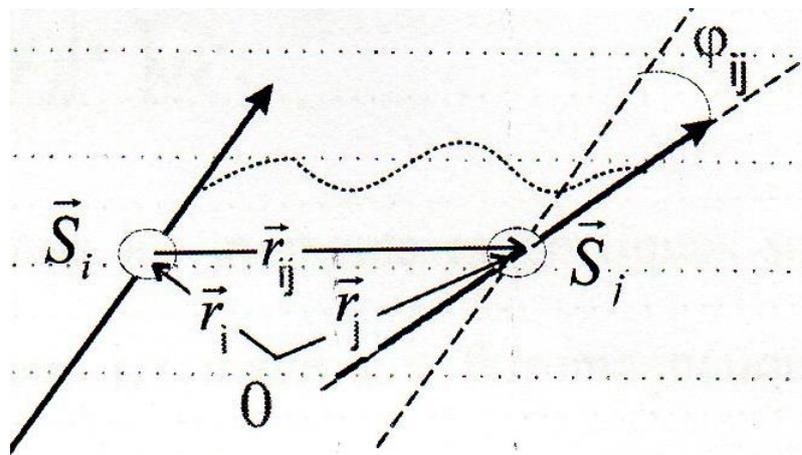
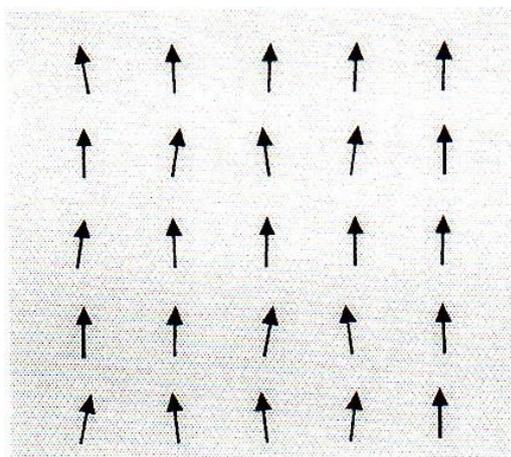


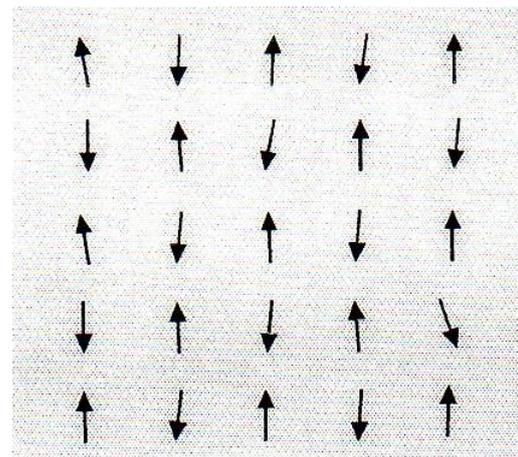
Figure 3.7 : Schéma représentatif de l'interaction d'échange entre deux atomes voisins.

Le signe de J_{ij} définit l'état magnétique du matériau.

- Si $J_{ij} > 0$ impose aux spins d'être alignés dans le même sens pour que l'énergie d'échange soit minimale. La structure magnétique d'équilibre stable est celle d'un état ferromagnétique (figure 3.8.a).
- Si $J_{ij} < 0$ impose aux spins d'être alignés dans des sens opposés. La structure magnétique d'équilibre stable est celle d'un état antiferromagnétique (figure 3.8.b).



(a)



(b)

Figure 3.8 : Orientation des moments magnétiques (a) dans un ferromagnétique (b) dans un antiferromagnétique [136].

3.4.4. Domaine de Weiss et Parois de Bloch

Les métaux de transition sont caractérisés à l'échelle macroscopique par une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué. Ce type de matériaux possède donc un moment magnétique permanent. Or, en général, un morceau de fer n'attire pas un autre morceau de fer (sauf s'il a été précédemment aimanté) [136, 139, 140, 141].

Pour lever cette contradiction, Pierre Weiss (1907) a supposé qu'à l'état massif un matériau ferromagnétique se subdivise spontanément en domaines. Chaque domaine possède une aimantation spontanée, mais d'un domaine à l'autre l'aimantation résultante n'a pas la même direction, de sorte qu'au niveau macroscopique il n'y a plus de moment résultant ($\mu=0$). Ces domaines sont appelés « Domaine de Weiss » (figure 3.9.a).

La séparation entre ces domaines représente les « Parois de Bloch », comprenant un certain nombre de plans atomiques dans lesquels l'orientation des moments passe progressivement d'un domaine à l'autre (figure 3.9.b).

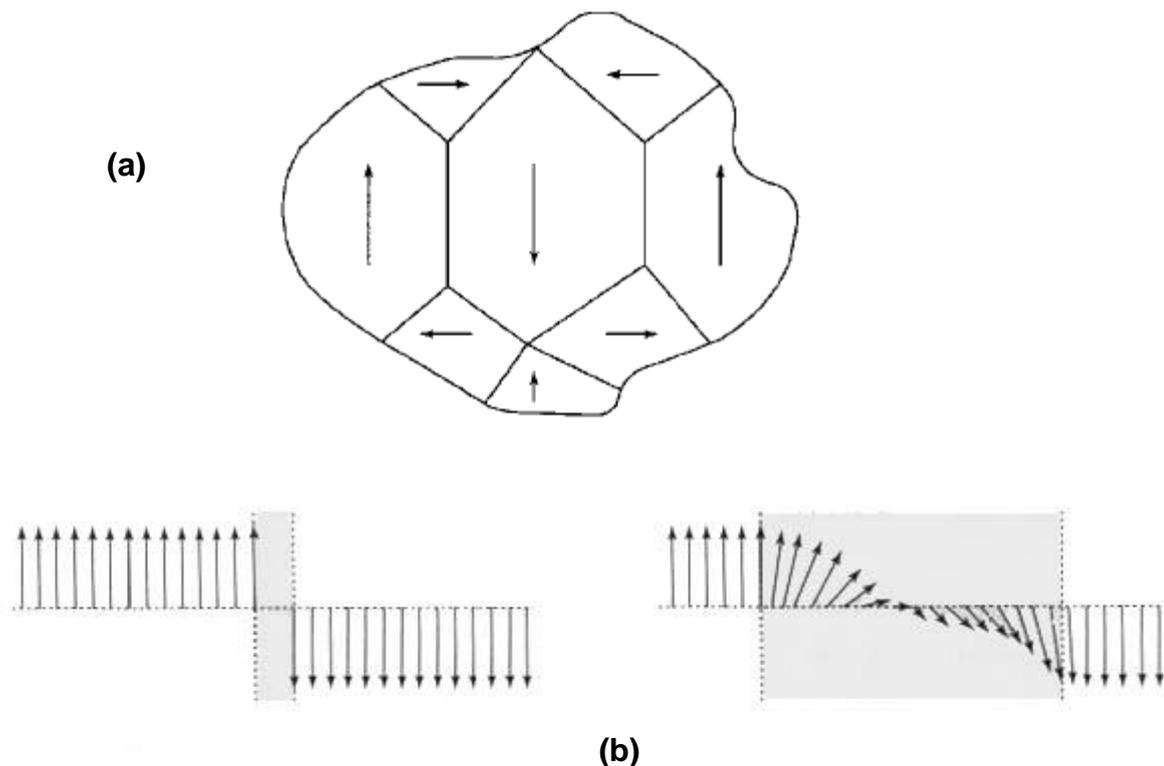


Figure 3.9 : (a) Représentation schématique de la division en domaine d'un cristal cubique (b) Parois étroites et parois larges de Bloch.

3.5. Anisotropie magnétique

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'aimantation d'un cristal s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques : c'est l'anisotropie magnétique qui s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Dans les liquides et les matériaux amorphes l'anisotropie macroscopique est nulle.

En revanche, dans les cristaux magnétiques, l'anisotropie porte le nom « *anisotropie magnétocristalline* » et provient généralement de l'interaction électrostatique entre la distribution de charges de l'environnement et les orbitales : on parle alors de champ électrique cristallin. Il existe d'autres formes d'anisotropie telles que l'anisotropie de forme, l'anisotropie d'échange, l'anisotropie induite...mais celles-ci sont généralement plus faibles.

L'anisotropie magnétocristalline joue un rôle fondamental sur les propriétés magnétiques des matériaux. L'anisotropie magnétocristalline consiste à considérer que l'énergie ne dépend que de l'orientation du moment (en réalité le champ cristallin a un effet non seulement sur l'orientation mais également sur le module du moment).

En 1957, Louis Néel développa dans sa théorie sur la magnétostriction et de l'anisotropie magnétique la densité d'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline en série de polynômes de Legendre :

$$E_{mc}(\mathbf{r}_{ij}) = g_0(\mathbf{r}_{ij}) + g_1(\mathbf{r}_{ij})P_2(\cos\theta_{ij}) + g_2(\mathbf{r}_{ij})P_4(\cos\theta_{ij}) + \dots \quad (3.17)$$

Où θ_{ij} est l'angle entre les moments magnétiques des atomes i et j distants de \mathbf{r}_{ij} . Les P_n sont les polynômes de Legendre d'ordre n , $g_n(r)$ des coefficients ne dépendant que de r .

L'énergie E_{mc} diffère d'un réseau cristallin à un autre (ou d'une symétrie cristalline à une autre). Pour rendre l'expression (3.17) plus explicite on l'écrit $E_{mc}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ avec :

$$\cos\theta_{ij} = \alpha_1\beta_1^{ij} + \alpha_2\beta_2^{ij} + \alpha_3\beta_3^{ij} \quad (3.18)$$

Les α_n sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans le système d'axes lié aux axes cristallins et les β_n^{ij} sont les cosinus directeurs du vecteur \mathbf{r}_{ij} .

Pour un système cristallin tétragonale (celui de SnO_2) est [157] :

$$K_{mc} = \frac{E_{mc}}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^2 \theta + K_3 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \quad (3.19)$$

Où K_1 , K_2 et K_3 sont des paramètres qui dépendent de la température et de la composition du matériau.

3.6. Ferromagnétisme dans les couches minces

Les couches minces, couches ultra minces [145-146] et nanostructures (particules, 1d) présentent un comportement différent de celui des matériaux massifs dont elles sont constituées. Elles possèdent des propriétés d'anisotropie magnéto-cristalline, de domaine et paroi de Bloch spécifiques.

3.6.1. Propriétés magnétiques des couches minces

Un matériau en couche mince possède une forme géométrique dont une dimension, l'épaisseur (e), est réduite à quelques dizaine de μm .

3.6.1.1. L'anisotropie magnétique

Elle provient de diverses sources dont celles décrites en (§3.5) pour les matériaux massifs. Mais, essentiellement de

- l'anisotropie dipolaire qui résulte de l'énergie d'interaction dipolaire mutuelle (E_{dem}) qui agit sur tous les moments magnétiques du système. On montre dans les hypothèses classiques de magnétostatique que l'énergie dipolaire par unité de volume est :

$$E_{dem} = K_d \cos^2 \theta \quad \text{avec} \quad K_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \quad (3.20)$$

Où M_s est l'aimantation de saturation.

L'effet remarquable de l'anisotropie dipolaire est l'orientation de l'aimantation parallèlement au plan de la surface de la couche mince, c'est-à-dire le long des plus grandes dimensions de la forme géométrique du matériau magnétique, d'où le nom d'anisotropie de forme.

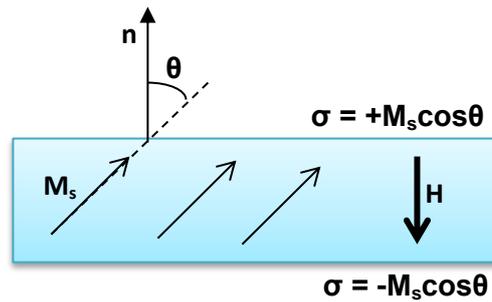


Figure 3.10 : Représentation de l'aimantation dans une couche mince. σ représente les charges magnétiques en surface.

- Anisotropie magnéto-cristalline de l'environnement local des atomes à la surface de la couche mince différente de celle en volume de la couche mince. Il en résulte une anisotropie de surface (d'interface) (K_s) qui vient s'ajouter à celle en volume (K_v). La densité d'anisotropie magnéto-cristalline totale de la couche mince à faces similaires est :

$$K_{mc}(\theta) = K_v + \frac{2K_s}{e} \quad (3.21)$$

K_v : représente la densité d'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline définie précédemment.

La relation (3.21) montre que l'effet de l'anisotropie de surface sur l'orientation de l'aimantation n'est significatif que si l'épaisseur « e » de la couche mince est très faible, c'est le cas des couches ultra minces.

- Anisotropie magnéto-striction

Dans un matériau en couche mince, ils existent des déformations même en absence de contraintes extérieures. Les déformations proviennent du désaccord de maille au cours de la croissance cristalline de la couche mince sur le substrat amorphe, de paramètre de maille différent ou de symétrie différente. Le traitement thermique après le dépôt est une autre cause de la présence de déformations dans une couche mince. Des modèles utilisant le premier principe ont montré que la densité d'énergie magnéto-striction varie suivant la loi similaire à celle de l'anisotropie de surface (K_s):

$$K_{ms} = a/e \quad (3.22)$$

a : est une constante de proportionnalité et « e » l'épaisseur de la couche mince.

Parmi les autres sources possibles de l'anisotropie magnétique, on peut citer la méthode de croissance cristalline et la variation en fonction de la température de l'aimantation de la couche mince.

3.6.1.2. Domaine et parois de Bloch

Le magnétisme de couche mince est décrit avec un modèle de domaine d'aimantation planaire avec l'introduction de zone d'aimantation planaire au niveau des deux faces de la couche mince. La présence de zone d'aimantation au niveau de la surface résulte de la présence de charge sur les 2 faces de la couche mince. Ces zones qui limitent les parois de Bloch au niveau des surfaces portent le nom de domaines de fermeture de Néel (figure 3.11). Les parois de Bloch sont décrites par des modèles bidimensionnels similaires au modèle des domaines. Les paramètres caractéristiques des parois de Bloch dans les couches minces sont la largeur de la paroi « e », la longueur d'échange (e_{ex}) et le facteur de qualité Q.

La largeur de la paroi de Bloch résulte, comme dans le massif, de la compétition entre l'énergie d'échange (E_{ex}) et l'énergie anisotropie magnéto-cristalline (E_{mc}). La compétition entre l'énergie d'échange (E_{ex}) et l'énergie magnéto statique liée au champ démagnétisant fait apparaître une autre caractéristique géométrique qui est la longueur d'échange :

$$e_{ex} = (K_{ech}/K_d)^{1/2} \quad (3.23)$$

Le facteur de qualité Q traduit la compétition entre l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline K_{mc} et l'énergie magnéto statique liée au champ démagnétisant :

$$Q = (K_{mc}/K_d)^{1/2} \quad (3.24)$$

D'où une couche mince avec une anisotropie de surface dominante, donc une aimantation perpendiculaire, qui aura un facteur de qualité $Q > 1$. Les couches minces qui possèdent cette propriété sont utilisées dans l'enregistrement magnétique.

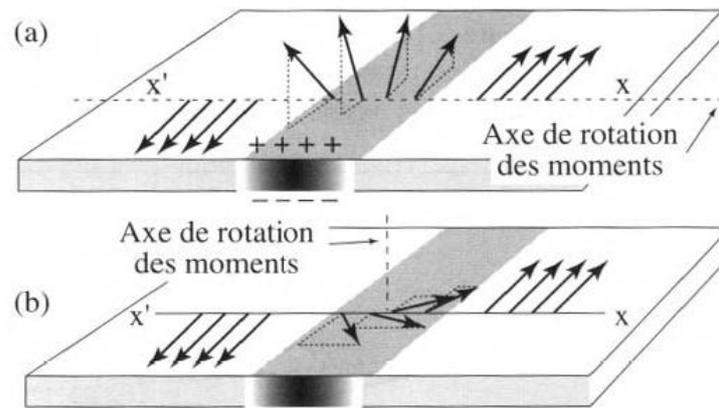


Figure 3.11 : (a) *Paroi de Bloch* et (b) *paroi de Néel*

(a) selon une ligne ($x'x$) perpendiculaire à la paroi, les moments magnétiques tournent progressivement en sortant du plan de la couche, laissant apparaître des masses magnétiques à la surface de la couche. Au milieu de la paroi, les moments sont perpendiculaires au plan de la couche (b). Ici les moments tournent progressivement mais tout en restant dans le plan de la couche, et ainsi, il n'apparaît plus de masses magnétiques à la surface de la couche. L'axe de rotation étant perpendiculaire à ($x'x$).

3.7. Ferromagnétisme dans les nanoparticules

Puisque les nanoparticules sont des systèmes de dimension plus faible à celle des couches minces, c.à.d. les dimensions sont limitées dans au moins deux directions de l'espace, les propriétés magnétiques comme l'anisotropie magnétique, l'influence de la température de Curie, sont les mêmes que celles des couches minces mais suivant une géométrie différente.

Pour une nanoparticule sphérique, l'anisotropie effective K_{eff} suit la loi empirique suivante :

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (3.25)$$

Où K_V représente la constante d'anisotropie de volume (comparable à celle du massif de la nanoparticule)

K_S : la constante d'anisotropie de surface.

d : le diamètre de la nanoparticule.

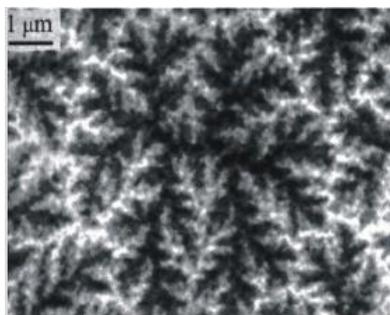
En plus, l'anisotropie est liée aussi à la contribution dipolaire comme les couches minces. Pour les nanoparticules non sphériques, on rajoute la contribution de l'anisotropie de forme.

3.7.1. Domaines et parois de Bloch dans les nanostructures

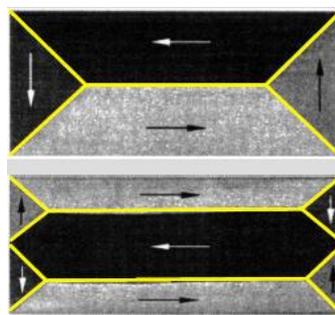
La notion du domaine dans les nanostructures est liée à la dimension de ces derniers. Il existe un volume critique au-dessous duquel l'énergie requise pour ajouter une paroi devient plus importante que l'énergie du champ démagnétisant, les interactions dipolaires sont négligeables. On dit alors que les nanostructures sont formées d'un monodomaine magnétique avec une forte énergie d'anisotropie de surface (à cause de la proportion élevée d'atomes de surface sur le nombre total d'atomes). Pour une particule sphérique, le rayon critique est donné par [163]:

$$D_C = \frac{18\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (3.26)$$

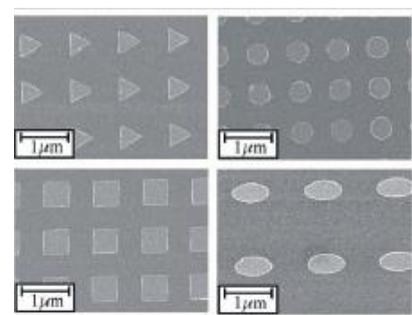
Où A , μ_0 et M_s représentent respectivement : la constante d'échange, la perméabilité du vide et l'aimantation de saturation.



Cristal de Co(1000) - SEMPA
A. Hubert, *Magnetic domains*



Plots lithographiés microniques
Effet Kerr
A. Hubert, *Magnetic domains*



R.P. Cowburn,
J.Phys.D:Appl.Phys. 33,
R1 (2000)

Figure 3.12 : Figure représentante des domaines et parois pour (a) structure d'un cristal de Co , (b) couche mince et (c) une nanoparticule.

CHAPITRE 4

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DE LA SURFACE STOECHIMETRIQUE SnO₂(110)

4.1. Introduction

L'oxyde d'étain SnO₂ est un semi-conducteur transparent à large gap ($E_g=3.6\text{eV}$), de structure cristalline rutile pour laquelle un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été menés.

Les propriétés de conduction électrique sont déterminées par la surface de l'oxyde d'étain. Ses applications ont stimulé l'étude intensive de ses propriétés physico-chimiques, en se concentrant principalement sur la surface (110) parce qu'elle est thermodynamiquement stable [147], et présente de nombreuses reconstructions. Néanmoins, en raison de la variation de l'état de valence de Sn, la surface SnO₂(110) perd facilement les oxygènes de la première couche, permettant d'obtenir cette surface en plusieurs états comme : oxydante (stœchiométrique) qui se termine par un plan d'oxygène et réductrice (non stœchiométrique de phase SnO) qui se termine par un plan d'oxygène et d'étain.

Dans ce chapitre, nous présentons en premier, les détails de calcul tels que la méthode, le modèle géométrique, les bases d'orbitales atomiques et les autres paramètres obtenus par optimisation. Ensuite, une brève description de la structure cristallographique, de la relaxation et de la reconstruction de la surface de l'oxyde d'étain réductrice est donnée.

Après un test de convergence sur l'énergie de surface nous avons confirmé que notre choix des paramètres de calcul est convenable. Ensuite sur la base des optimisations des paramètres de calcul, nous avons discuté l'existence de l'état magnétique de la surface SnO₂(110). Enfin, nous avons présenté une étude détaillée des paramètres de relaxation et de la reconstruction et des propriétés électroniques de la surface stœchiométrique SnO₂(110). La structure de bande

d'énergie, la densité d'états totale (DOS), la densité d'états projetée sur les atomes de la couche influencée par la relaxation (LDOS) et la projection sur les OAs des atomes de l'oxygène et d'étain (PDOS) de cette même couche atomique de la surface relaxée SnO₂(110) ont été discutées. L'étude qualitative de la nature de liaison Sn-O au niveau de la surface et l'état d'oxydation obtenue après relaxation a été réalisée par l'analyse de la population de Mulliken. A chaque fois, nos résultats sont comparés aux résultats des autres travaux théoriques ou expérimentaux antérieurs.

4.2. Détails de calcul et modèle géométrique

Nos calculs ont été effectués à l'aide du programme CRYSTAL03 en utilisant la méthode LCAO-DFT périodique, avec la fonctionnelle d'échange non locale de Becke à trois paramètres et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (B3LYP). Il a été montré que la fonctionnelle hybride LCAO-B3LYP est adaptée pour le calcul des paramètres structuraux et électroniques de la surface SnO₂(110).

Le modèle utilisé dans nos calculs pour décrire la surface SnO₂(110) est le modèle SLAB, où la maille élémentaire primitive est constituée de 17 atomes (6 atomes Sn et 11 atomes d'O) (voir un exemple d'INPUT dans Annexe), dont les paramètres de maille de la surface sont ceux obtenus expérimentalement, $a=3.186 \text{ \AA}$. et $b=6.69 \text{ \AA}$. Le groupe de symétrie utilisé est P_{mm2} . Nous avons utilisé une supercellule $(4 \times 2 \times 1)_p$ qui contient 144 atomes (48 atomes Sn et 96 atomes d'O) dans le but d'effectuer le dopage de cette dernière et pour que nos résultats soient proches de l'expérimental. Dans l'approche (LCAO-B3LYP), les électrons de cœur des deux atomes sont modélisés par des pseudo-potentiels atomiques qui existent dans la bibliothèque du programme CRYSTAL de Durand et Barthelat. Les bases d'orbitales atomiques de valence utilisées sont de type: [DB]-21G* et [DB]-41G pour les atomes d'étain et d'oxygène, respectivement. Les électrons de cœur et de valence des deux atomes ont été décrits comme suit : Sn= [Kr]5s²5p², O= [He]2s²2p⁴. Notons qu'il est nécessaire d'optimiser les exposants de ces bases, parce que ce sont des bases pour l'état libre de ces ions, qui ne sont pas adaptées directement aux systèmes périodiques (comme notre cas le slab).

Le choix convenable des paramètres de calcul nous a permis de minimiser le temps de calcul et l'obtention des systèmes stables ; ceci est réalisé par la procédure d'optimisation.

La procédure d'optimisation doit toucher tous les paramètres utilisés dans un input, soit géométrique, soit les bases ou bien la méthode de calcul.

Dans le code de calcul CRYSTAL03, un algorithme d'optimisation de la géométrie basé sur la méthode d'optimisation d'Hessian est intégré. 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 et il sera lancé automatiquement.

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

L'optimisation du reste des paramètres est réalisée manuellement. 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^{-6} pour (ITOL1 à 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 1 respectivement, qui donne 9 points K 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%.

4.3. Propriétés géométriques de la surface réductrice

4.3.1. Structure cristallographique

Comme nous l'avons auparavant signalé dans l'introduction, lorsque la dernière couche de la surface de l'oxyde d'étain obtenue par découpage parallèlement à la direction réticulaire (110), est formée par les atomes d'étain Sn et de l'oxygène O, cette phase est non stœchiométrique SnO(110) (Figure 4.1).

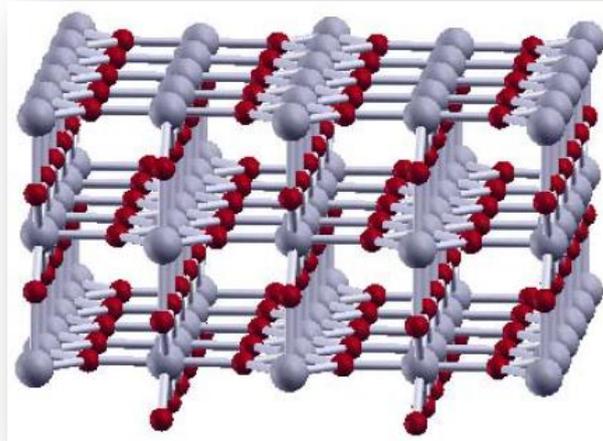


Figure 4.1: Structure de la surface non stœchiométrique (phase SnO, réductrice).
Les sphères grise et rouge représentent, respectivement, les ions de Sn et O.

Dans cette surface la périodicité des plans atomiques n'est pas satisfaite. La dernière période est formée de deux couches atomiques seulement.

4.3.2. Etude de la relaxation et de la reconstruction

4.3.2.1. Définition et application sur la surface SnO(110)

Quand la géométrie de la surface n'est pas perturbée par rapport à celle du volume par les réarrangements atomiques, c'est la relaxation. Chaque plan atomique se déplace rigidement par rapport à sa position du volume. Cette relaxation est dite normale ou parallèle selon que la direction du déplacement est perpendiculaire ou parallèle à la surface.

- Si le déplacement est perpendiculaire à la surface, le phénomène est appelé relaxation.
- Si le déplacement est parallèle à la surface, le phénomène est appelé reconstruction.

La figure 4.2 est une représentation des phénomènes de relaxation et de reconstruction, qui correspond respectivement à la diminution de la distance entre les deux dernières couches atomiques « d_1 » dans la direction perpendiculaire à la surface ou la diminution de la distance « a » entre les rangées dans la direction parallèle.

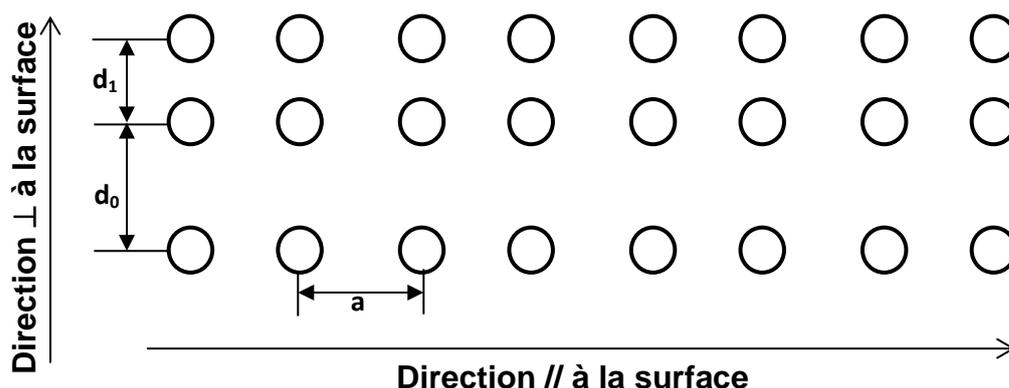


Figure 4.2 : Exemples de réarrangement des atomes de la surface lors d'une relaxation normale. a , d_0 et d_1 représentant respectivement le paramètre de maille, la distance initiale entre deux plans atomiques et la nouvelle distance entre les plans atomiques après relaxation.

L'énergie de relaxation est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_r = E_{\text{totr}} - E_{\text{totnr}} \quad 4.1$$

Où : E_r , E_{totnr} et E_{totr} représentent respectivement l'énergie de relaxation, l'énergie totale de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non relaxée et l'énergie totale de la surface $\text{SnO}_2(110)$ relaxée.

Dans le tableau 4.1, nous avons reporté les valeurs de la variation des paramètres de la reconstruction et de la relaxation (Δx), (Δy) et (Δz) des ions Sn et O des deux premières couches atomiques.

Les signes (+) et (-) dans le tableau 4.1 signifient que le déplacement est vers l'extérieur et l'intérieur de la surface, respectivement, pour la relaxation. Pour la reconstruction, les deux signes représentent un déplacement dans la même direction ou dans le sens opposé à l'axe.

Atomes	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
Bridging tins (Sn_{6c})	0	-0.02	+0.04
5-fold tins (Sn_{5c})	0	-0.08	-0.02
In-plane oxygen (O_{3c})	0	-0.04	-0.18
(O_{s2c})	0	-0.03	+0.07

Tableau 4.1 : Paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) des ions de la dernière période de la surface réductrice $\text{SnO}(110)$.

On remarque d'après le tableau 4.1, que le déplacement suivant la direction (ox) est nul. Suivant la direction (oy), on note une variation de Δy entre -0.02\AA° pour Sn_{6c} et -0.08\AA° pour Sn_{5c} . Suivant la direction oz, un déplacement intéressant de -0.18\AA° est noté pour O_{3c} . Pour le reste des ions, nous avons une variation moins intéressante qui varie entre 0.02\AA° pour Sn_{5c} et 0.07\AA° pour O_{s2c} .

L'absence des ions O_{2c} a provoqué un déplacement des ions d'oxygène de la couche atomique interne O_{s2c} de 0.07\AA° vers l'extérieur.

La relaxation de la surface réductrice est d'amplitude légèrement différente de celle de la surface stœchiométrique ; ceci est justifié par la rupture causée par le passage du volume à la surface et en plus l'absence des ions d'oxygène O_{2c} de la dernière couche atomique.

L'énergie de relaxation de la surface réductrice $\text{SnO}(110)$, qui représente une grandeur assurant la stabilité du système à étudier, a été calculée par la relation (4.1). La valeur de cette énergie est positive et faible (6.08eV), elle est inférieure à l'énergie de relaxation de la surface stœchiométrique, signifiant ainsi que l'état stable est celui de la structure relaxée. En plus, l'absence des ions d'oxygène a provoqué une atténuation de la stabilité de la surface réductrice.

4.4. La surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$

La surface stœchiométrique ou oxydante de l'oxyde d'étain est représentée dans la figure 4.3 ; c'est une supercellule (4x2) 9 couches atomiques. Cette surface est composée de trois périodes, chacune contenant 3 couches atomiques.

La dernière période est composée d'une couche atomique des ions d'oxygène O_{2c} (Bridging Oxygen). Chaque oxygène forme deux liaisons avec les cations d'étain de la deuxième couche atomique. Ces derniers notés Sn_{6c} (6-fold tin), forment six (06) liaisons avec les proches voisins, en plus des deux liaisons avec les O_{2c} . Ils forment deux autres liaisons avec les oxygènes de la même couche atomique nommés O_{3c} et deux liaisons avec les oxygènes de la troisième couche atomique O_{s2c} (Sub-bridging oxygen). L'étain de la même couche atomique, mais qui n'ont pas d'oxygènes au-dessus sont appelés Sn_{5c} (5-fold tin). Les deux autres périodes ont la même composition.

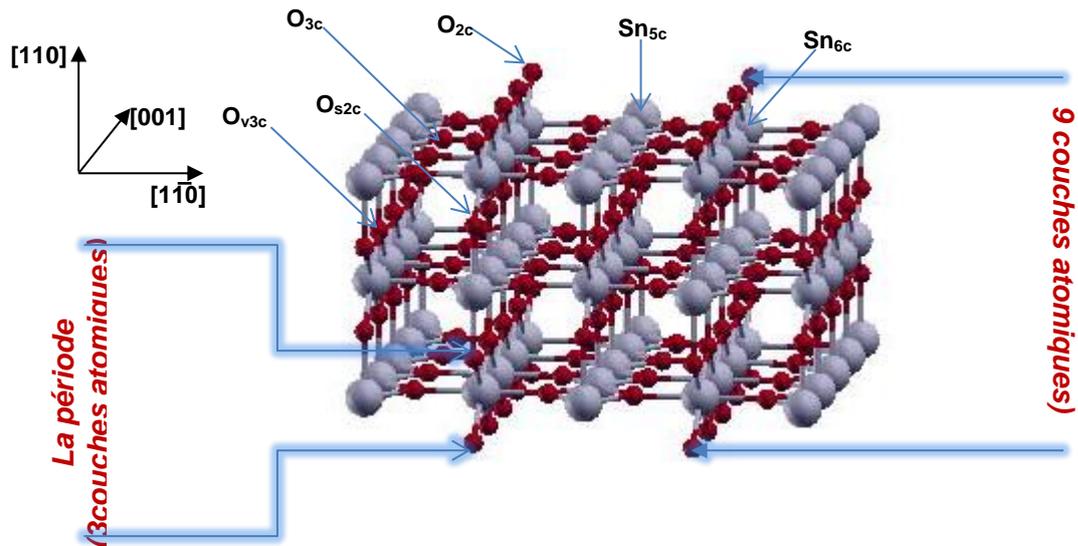


Figure 4.3 : Représentation de la surface stoechiométrique $\text{SnO}_2(110)$. (4×2) 9 couches atomiques.

4.4.1. L'état magnétique de la surface $\text{SnO}_2(110)$

Des tests d'optimisation de l'état de spin basés sur l'optimisation de la différence entre le nombre d'électrons alpha (\uparrow) et le nombre d'électrons bêta (\downarrow), en utilisant le mot clé **SPINLOCK**, ont montré que la structure géométrique correspondante à l'énergie totale minimale est obtenue pour la valeur de $(n_\alpha - n_\beta)$ nulle.

Le résultat obtenu par nos calculs est confirmé par les résultats expérimentaux disponibles de l'analyse XPS [160] de la surface de $\text{SnO}_2(110)$, qui montrent que les orbitales atomiques « d » sont en profondeur de la bande de valence. De ce fait, on peut supposer que les électrons « d » ne participent pas d'une manière significative à la conduction électrique. En se basant sur les résultats expérimentaux et nos calculs, nous avons utilisé une BS qui comporte uniquement les OAs « s » et « p ».

4.4.2. Relaxation et reconstruction de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$

La figure 4.4 représente une vue perspective de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxée et une projection selon la direction de relaxation $[110]$ de la même surface. La structure géométrique de cette dernière a été totalement optimisée.

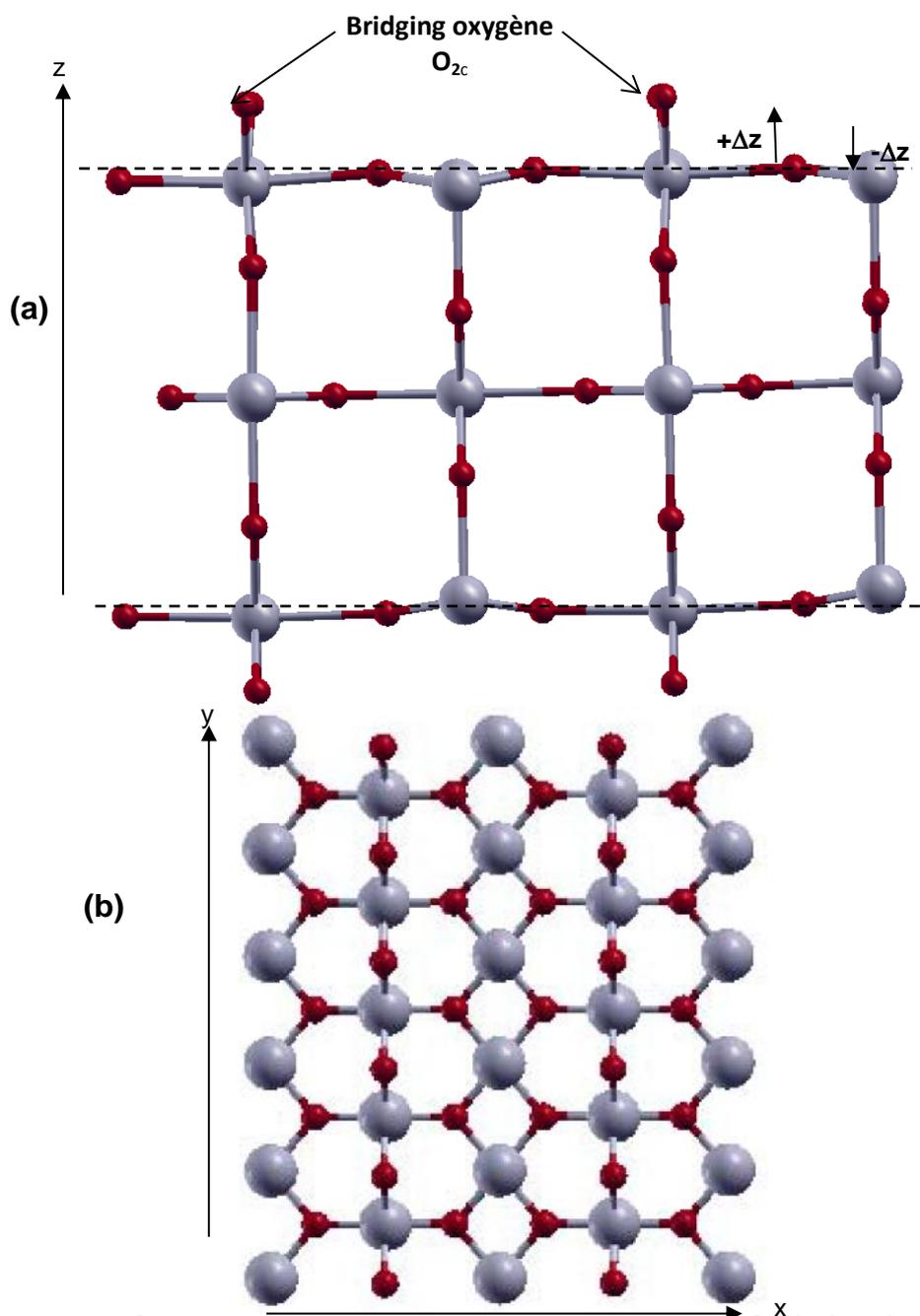


Figure 4.4 : Représentation de la projection de la surface $\text{SnO}_2(110)$ totalement relaxée. (a) une projection selon la direction (oz) , (b) une vue de haut selon le plan (xoy) .

Les valeurs de la relaxation (Δz) et de la reconstruction (Δx) et (Δy) des ions Sn et O des trois premières couches atomiques, sont reportées dans le tableau 4.2.

Atomes	$\Delta x(A^\circ)$	$\Delta y(A^\circ)$	$\Delta z(A^\circ)$
Bridging tins (Sn_{6c})	0	0	+0.13
5-fold tins (Sn_{5c})	0	0	-0.08
Bridging oxygène (O_{2c})	0	0	-0.02
In-plane oxygène (O_{3c})	0	± 0.06	+0.10
(O_{s2c})	0	0	0

Tableau 4.2 : Paramètres de la relaxation et de la reconstruction des ions de la dernière période atomique de la surface stœchiométrique $SnO_2(110)$. (Δx), (Δy) et (Δz) représentant respectivement les relaxations le long des directions $[001]$, $[1\bar{1}0]$ et $[110]$.

D'après les résultats obtenus, on remarque que tous les ions des deux dernières couches atomiques sont touchés par la relaxation. Les ions Sn_{5c} et O_{2c} ont subi une relaxation vers l'intérieur de valeurs $0.02A^\circ$ et $0.13A^\circ$ respectivement. Une variation Δz plus significative de $0.13A^\circ$ et $0.10A^\circ$ est notée pour les ions Sn_{6c} et O_{3c} vers l'extérieur. Le déplacement des ions O_{s2c} est nul. Ce qui signifie que l'amplitude de la relaxation s'atténue jusqu'à disparition pour les couches atomiques suivantes.

Dans le plan de la surface, on note aucun déplacement suivant la direction x, mais suivant la direction y, seuls les ions O_{3c} ont subi un déplacement d'une manière symétrique par rapport aux ions de l'étain d'une amplitude de $\pm 0.06A^\circ$.

Pour faire une comparaison, nous avons reporté les valeurs des variations des paramètres x et y de quelques travaux antérieurs dans le tableau 4.3.

On remarque que nos résultats sont en bon accord avec le reste des travaux pour le déplacement suivant z et y, mais les valeurs obtenues pour le déplacement suivant x sont plus grandes. Ceci est probablement dû à la méthode de calcul utilisée sachant que pour les travaux cités, la méthode utilisée est la LDA.

	[148]		[149]		[15]	[16]
	$\Delta x(A^\circ)$	$\Delta y(A^\circ)$	$\Delta x(A^\circ)$	$\Delta y(A^\circ)$	$\Delta z(A^\circ)$	$\Delta z(A^\circ)$
Sn_{6c}	+0.15	0	+0.08	0	+0.12	+0.17
Sn_{5c}	-0.15	0	-0.07	0	-0.09	-0.06
O_{2c}	+0.02	0	+0.07	0	+0.03	+0.12
O_{3c}	+0.07	+0.05	+0.04	+0.02	+0.13	+0.21

Tableau4.3 : Paramètres géométriques de la relaxation et la reconstruction de la surface stœchiométrique SnO₂(110) obtenus par d'autres travaux théoriques pour comparaison.

L'énergie de la relaxation de la surface stœchiométrique SnO₂(110) est égale à 9.29eV, ce qui signifie que la surface de l'oxyde d'étain favorise l'état relaxé.

La variation des longueurs et angles de liaison de la dernière période de la surface engendrée par la relaxation de la surface SnO₂(110) est représentée dans le tableau4.4.

		SnO ₂ (110) non relaxée	SnO ₂ (110) relaxée
Longueurs des liaisons	O_{3c}----Sn_{5c}	2.05	2.03
	O_{3c}----Sn_{6c}	2.04	2.10
	O_{v3c}----Sn_{5c}	2.03	1.97
	O_{s2c}----Sn_{6c}	2.05	2.14
	O_{2c}----Sn_{6c}	2.05	1.96
Angles de liaison	Sn_{5c}—O_{3c}—Sn_{5c}	101.37	103.37
	Sn_{5c}—O_{3c}—Sn_{6c}	129.31	127.87
	O_{3c}—Sn_{5c}—O_{v3c}	90	95
	O_{2c}—Sn_{6c}—O_{2c}	101.30	108.40
	O_{s2c}—Sn_{6c}—O_{s2c}	101.48	96.02
	O_{3c}—Sn_{6c}—O_{2c}	90	90.45
	O_{3c}—Sn_{6c}—O_{s2c}	90	90.45

Tableau4.4 : Longueurs et angles de liaisons de la surface SnO₂(110) avant et après relaxation.

La comparaison entre les valeurs montre que la relaxation a affecté les paramètres géométriques de la surface $\text{SnO}_2(110)$; ceci apparaît clairement d'après le tableau 4.4, où on note des variations des longueurs de liaison de l'ordre de ($\sim 9\%$), liées aux déplacements des ions suivant la direction z soit vers l'extérieur ou vers l'intérieur ou contre une importante distorsion représentée par les angles de liaison.

La relaxation des ions Sn_{6c} a causé une augmentation de la distance avec O_{s2c} et une diminution de la distance avec O_{2c} . Le déplacement symétrique des ions O_{3c} dans le plan de la surface, a provoqué une diminution de la distance avec Sn_{5c} et une augmentation de la distance avec Sn_{6c} . Les variations des longueurs des liaisons dans les deux directions parallèle et perpendiculaire à la surface ont conduit à une variation intéressante des angles entre proches voisins qui varie entre 2° et 7° .

La comparaison de la relaxation de la surface $\text{SnO}_2(110)$ stœchiométrique avec celle de la surface de l'oxyde de magnésium $\text{MgO}(001)$ et de l'oxyde d'étain $\text{TiO}_2(110)$ obtenue par d'autres travaux [147], montre que celle de $\text{SnO}_2(110)$ est plus large que la relaxation de $\text{MgO}(001)$ mais du même ordre de grandeur avec le $\text{TiO}_2(110)$.

4.5. Energie de surface et paramètre de maille

L'optimisation de l'énergie totale et du paramètre de maille de la surface $\text{SnO}_2(110)$ est basée essentiellement sur le bon choix des paramètres de calcul. Ce choix est jugé par une bonne convergence de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur vers celle du volume SnO_2 . De ce fait, nous avons considéré un slab avec un nombre n de couches atomiques qui varie entre $n=1$ à 6. Nous avons calculé aussi l'énergie totale du volume $\text{SnO}_2(110)$.

En plus, l'absence des bases atomiques adaptées aux atomes dans un système périodique comme slab (2d), nous a conduits à optimiser ces bases dans ce système. On considère qu'une base atomique est convenable si elle vérifie :

- a- La convergence du paramètre de maille et de l'énergie totale de la surface vers ceux du volume.
- b- Une énergie de surface proche de la valeur expérimentale, ou celle d'un calcul antérieur.

L'énergie de la surface est calculée à partir de l'expression suivante utilisée dans le programme CRYSTAL et proposée par Boettger et al. [159]:

$$E_S = \left[\frac{E_{slab}^n - nE_{bulk}^{unit}}{2A} \right] \quad (4.2)$$

Où : E_{slab}^n et E_{bulk}^{unit} représentent, respectivement, l'énergie totale du slab à n couches atomiques et l'énergie du volume pour une unité (2SnO_2).

$2A$: la surface des deux faces du slab, supérieure et inférieure.

L'énergie du volume est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_{bulk} = E_{slab}^n - E_{slab}^{n-1} \quad \text{avec } n \rightarrow \infty \quad (4.3)$$

L'énergie totale et le paramètre de maille de la surface $\text{SnO}_2(110)$ sont calculés pour chacune des valeurs de n, et à la fin, comparées à ceux du volume. Les valeurs optimales présentent une bonne convergence et vérifient ainsi la condition (a).

De même, il résulte du calcul de l'énergie de la surface, des valeurs proches de celles des autres références (tableau4.5).

N	Paramètre de maille c (Å°)	$E_{tot}(\text{a.u})$	$E_{tot}/\text{cell}(\text{a.u})$
1	2.61	-567.4218	-70.9277
2	5.95	-1137.2408	-71.0775
3	9.30	-1706.3652	-71.0985
4	12.64	-2275.7440	-71.1170
5	15.98	-2845.0135	-71.1253
6	19.34	-3414.3404	-71.1309
<i>Bulk</i>		-2277.1940	-71.1623

Tableau4.5 : Nombre de couches atomiques, paramètre de maille suivant la direction oz, énergie totale pour chaque n et énergie totale par cellule unitaire (2SnO_2) correspondante à n.

L'énergie de surface calculée est de 1.29J.m^{-2} , elle est convenable si on la compare à d'autres travaux comme le mentionne le tableau4.6. Ceci signifie que nos conditions de calcul sont convenables.

Méthode de calcul	Nos calculs	LDA[53]	GGA[64]	Exp. [54]
$E_s(\text{J.m}^{-2})$	1.29	1.30	1.16	1.21

Tableau 4.6 : Energie de surface E_s de $\text{SnO}_2(110)$ obtenue par nos calculs et par d'autres travaux théoriques.

4.6. Propriétés électroniques de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxée

4.6.1. Analyse de la structure de bande d'énergie et de la densité d'états

La structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique relaxée $\text{SnO}_2(110)$ est représentée dans la figure 4.5. Nous avons représenté cette structure pour les points et les directions de haute symétrie (Γ , X et M) et (ΓX , XM , $M\Gamma$), respectivement, de la première zone de Brillouin FBZ. Cette structure présente une énergie de gap de 2.81 eV [151].

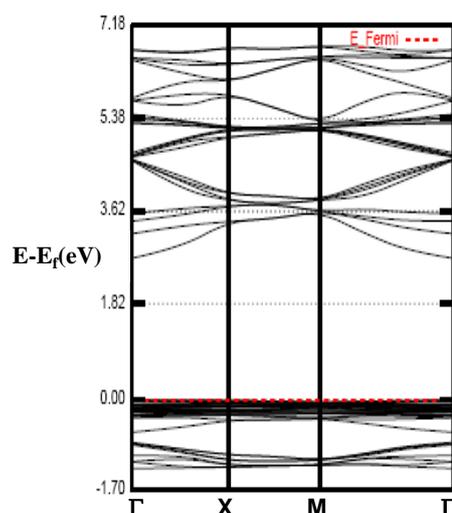


Figure 4.5 : Structure de bande d'énergie de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$.

D'après la figure 4.5, on remarque que la surface $\text{SnO}_2(110)$ est à gap direct. La bande de valence est formée des bandes d'énergie plates contrairement à la bande de conduction qui est formée de bandes d'énergie fortement dispersées.

La composition en OAs du haut de la bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM) est déterminée à partir des diagrammes de la densité d'état.

En premier, nous avons représenté dans la même figure 4.6.a. la densité d'états totale (DOS) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ avant et après relaxation, et ceci pour voir l'influence de la relaxation sur les (VBM) et (CBM). On note un faible décalage entre les deux cas, entrainant une variation de l'énergie de gap, toutefois non considérable. Dans la figure 4.6.b. nous avons représenté la projection de la densité d'état sur les OAs (PDOS).

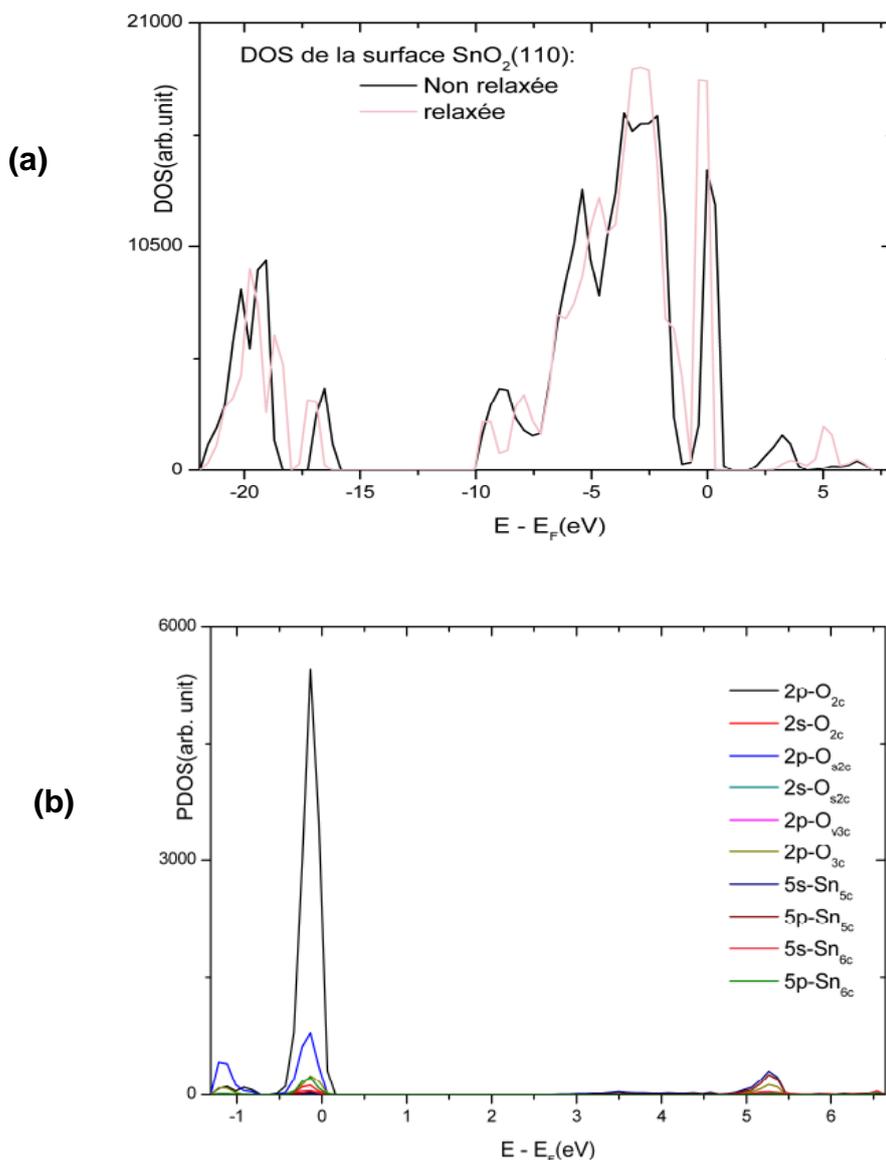


Figure 4.6 : Diagrammes de (a) la densité d'états totale (DOS) avant et après relaxation, (b) La densité d'états projetée sur les OAs (PDOS) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ stoechiométrique.

Il est clair d'après le diagramme de la densité d'état projetée sur les OAs représentée dans la figure 4.6.c. que la présence des OAs « 2p » des ions d'Oxygènes O_{2c} est prédominante dans le haut de la bande de valence suivie par les OAs « 2p » des ions O_{s2c} . La contribution du reste des OAs « 2p » est faible.

Le bas de la bande de conduction est composé par les OAs « 5s » des ions d'étain Sn_{5c} .

Cette analyse est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres travaux théoriques [50, 51, 52, 53] et expérimentaux tels que XPS [160].

4.6.2. L'Analyse de la population de Mulliken

Les résultats obtenus de l'analyse de la structure de bande d'énergie et de la densité d'état totale et projetée, ont montré que la bande de valence est plate contrairement à la bande de conduction qui, elle est fortement dispersée. Ce résultat donne une idée sur la nature iono-covalente de la liaison entre les ions de la surface $SnO_2(110)$. Pour confirmer ce résultat, nous avons utilisé l'analyse de la population de Mulliken obtenue par le mot clé (**PPAN**), qui représente une étude quantitative de la nature de liaison. Nous avons donc calculé la charge de recouvrement et l'état d'oxydation. A la fin de cette analyse, nous avons représentés la densité charge différentielle.

L'état d'oxydation est calculé par la relation suivante : $\Delta x = Q_{vr} - Q_{vnr}$

Où : Q_{vr} et Q_{vnr} représentent, respectivement, la charge de valence des ions de la surface avant et après relaxation.

Comme nous l'avons déjà cité auparavant, la relaxation a affecté les paramètres géométriques de la surface $SnO_2(110)$, d'où une augmentation ou une diminution de la longueur de liaison entre les proches voisins qui provoque une redistribution de la charge (charge totale et charge de recouvrement) au niveau de ces derniers.

Pour cela, nous avons choisi de représenter cette redistribution pour l'environnement des ions d'étain Sn_{5c} et Sn_{6c} . Dans le tableau 4.7, nous avons reporté les valeurs des charges de recouvrement.

	$\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{3c}$	$\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{s2c}$	$\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{2c}$	$\text{Sn}_{5c} - \text{O}_{3c}$	$\text{Sn}_{5c} - \text{O}_{v3c}$
$Q_{A-B}(e^-)$	0.06	0.10	0.24	0.16	0.15

Tableau 4.7 : Charges de recouvrement entre les ions Sn_{5c} et Sn_{6c} et ses proches voisins des ions d'oxygènes.

Par comparaison entre les valeurs des longueurs de liaison entre ces mêmes ions et les valeurs de la charge de recouvrement, on remarque que l'augmentation de la longueur de liaison provoquée par la relaxation, a diminué la valeur de la charge de recouvrement et inversement. Ceci signifie que la nature de liaison n'est pas la même entre les ions de l'étain et de l'oxygène.

La charge de recouvrement entre $\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{s2c}$ est plus faible devant celle entre $\text{Sn}_{6c} - \text{O}_{2c}$. La charge de recouvrement entre $\text{Sn}_{5c} - \text{O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{5c} - \text{O}_{v3c}$ est de même ordre. Ainsi, pour le même environnement, nous constatons qu'il y a différents recouvrements, signifiant la présence de différents types de liaisons.

Nous avons donné dans le tableau 4.8 l'état d'oxydation des ions Sn et O de même environnement pour confirmer nos résultats sur la nature de la liaison. Les charges de valence des ions Sn et O initiales sont celles données dans la configuration électronique de la base des OAs.

Ions	Sn_{6c}	Sn_{5c}	O_{3c}	O_{2c}	O_{s2c}
$\Delta x (e^-)$	+2.34	+2.32	-1.19	-1.06	-1.25

Tableau4.8 : Etat d'oxydation des ions Sn et O de la dernière période atomique de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$.

D'après le tableau 4.8, on remarque que les ions Sn sont caractérisés par une oxydation supérieure à $(+2|e^-|)$, par contre les ions O ont une oxydation inférieure à $(-2|e^-|)$. Nous constatons donc, d'une part, l'apparition du caractère covalent de la liaison Sn-O à la surface et d'autre part, le caractère ionique vers l'intérieur de la surface entre Sn et O_{s2c} . Il est nécessaire de signaler que ce changement de type de liaison est apparent uniquement au niveau de la surface, et plus précisément dans la troisième période de la surface $\text{SnO}_2(110)$.

Finalement, nous avons représenté l'analyse de la densité de charge différentielle, qui représente également une étude qualitative de la nature de liaison au niveau de la surface. En effet, on peut déterminer à travers la densité de charge différentielle, le type des OAs qui intervient dans la formation de la liaison.

Nous avons choisi de représenter la densité de charge différentielle de l'avant dernière couche atomique composée des ions Sn et O (parallèle au plan (xoy)) et les deux plans parallèles à la direction [110] de la surface SnO₂(110) et contenant, respectivement, les ions (Sn_{6c}, O_{2c}) et (Sn_{5c}, O_{s2c}).

Les maps obtenus sont représentés dans la figure 4.7. La couleur bleue dans nos figures représente la charge négative, la couleur rouge représente la charge positive et la couleur blanche une charge nulle. L'échelle de la charge varie entre -0.02|e⁻| jusqu'à +0.02|e⁻|.

D'après les représentations de la densité de charge différentielle dans le plan de la surface (figure 4.7.a), il est clair que les orbitales atomiques intervenants dans la liaison sont les OAs « p » des oxygènes O_{3c}, où les lobes rouges (charge positive) sont orientés vers les ions de Sn_{6c} représentés par les OAs « s » de forme sphérique et de couleur bleue (charge négative). Nous constatons donc, que la symétrie qui caractérise les OAs de ce plan indique qu'il n'y a pas de chevauchement entre ces derniers, ce qui signifie que la nature de liaison entre Sn_{6c} et O_{3c} est ionique. Cette liaison est composée d'une hybridation des OAs « 2p » de O_{3c} et « 2s » de Sn_{6c}.

Dans les plans perpendiculaires à la surface (figure 4.7.b et c) et contenant respectivement (Sn_{6c} - O_{s2c}) et (Sn_{5c} - O_{v3c}), on remarque que ce sont les mêmes types d'OAs qui interviennent dans la formation de la liaison, mais elles présentent une déformation avec une rotation des OAs « p » des oxygènes vers les ions Sn. Ce qui traduit l'existence de chevauchement des OAs donc la présence d'une charge commune entre les ions d'oxygène et de l'étain voisins dans le même plan atomique. Cette analyse nous indique que la liaison dominante est de type covalent.

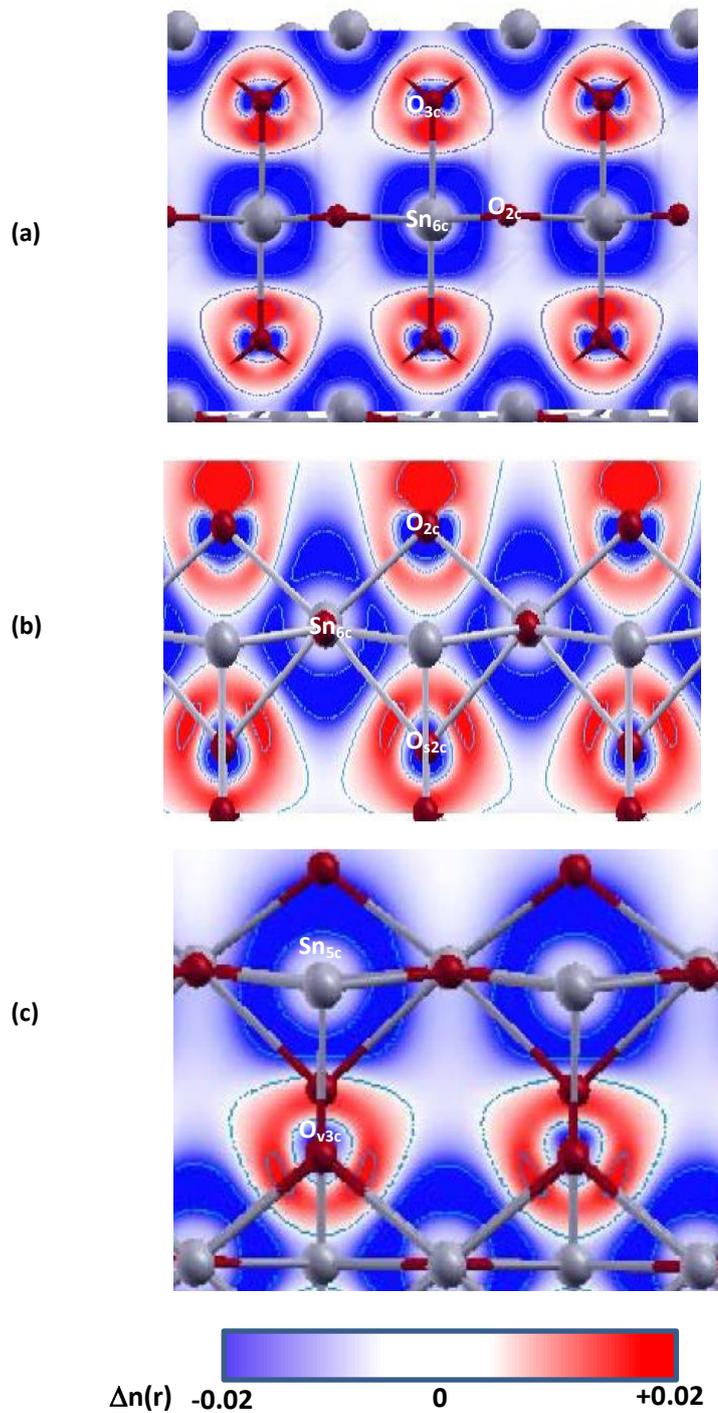


Figure 4.7 : Densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ de **(a)** plan parallèle la surface, **(b)** et **(c)** plans perpendiculaire à la surface $\text{SnO}_2(110)$ et contenant les ions (Sn_{6c} , O_{2c}) et (Sn_{5c} , O_{v3c}) respectivement.

4.7. Conclusion

L'étude menée sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ nous a permis de déterminer les conditions optimale de calcul. Nous avons ainsi, montré que la relaxation a affecté les paramètres géométriques et donc les propriétés électroniques telles que l'énergie de surface et de gap. Celui-ci a influencé directement la nature de liaison entre les ions de la surface. L'optimisation de la différence entre les électrons alpha et bêta qui représentent l'état de spin à travers lequel on peut déterminer le moment magnétique de la surface et sa distribution, nous a montré que l'état stable est l'état antiferromagnétique (ie : $n_\alpha - n_\beta=0$). Ce résultat est confirmé par des travaux ultérieurs qui ont montré que le magnétisme de ce type de surface (TCO) est présent dans deux cas, soit la création des déficits en oxygène (i) et ceci nécessite l'utilisation des supercellules assez grandes, soit la présence d'un dopant magnétique (ii) ; ce deuxième point pouvant représenter une suite de notre travail.

Notons au passage que l'aperçu accordé à la surface réductrice était uniquement fait afin de montrer que la surface $\text{SnO}_2(110)$ existe sous différentes phases. L'étude de cette surface nécessite des supercellules plus grandes que la nôtre donc des calculateurs plus puissants.

CHAPITRE 5

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DES NANOPARTICULES Rh_n ($n=2-13$) LIBRES

Dans ce chapitre nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanoparticules (NPs) de Rhodium Rh_n avec n varie entre 2 et 13. Nous présentons ainsi les différentes structures géométriques possibles pour chaque cas, leur énergie de cohésion et leur groupe de symétrie. Un choix des isomères les plus stables est basé sur l'énergie totale minimale. Une fois le choix est fait, nous calculons les énergies de liaison et de gap et nous présentons l'analyse de la population de Mulliken. A la fin, nous présentons les valeurs obtenues du moment magnétique par atome. A chaque fois nous effectuons une comparaison avec d'autres travaux théorique et expérimentaux s'ils existent.

5.1. Description des NPs métalliques

En général, les nanoparticules sont caractérisées par un environnement qui diffère du massif. En effet, la plupart d'atomes appartenant au NP sont situés à la surface, parce que le passage d'un cristal macroscopique à l'agrégat nanoscopique conduit à la réduction de la coordinence d'où la perte de la périodicité. A cet effet, la morphologie de ces derniers dépend des énergies de surface.

Les formes géométriques fréquentes et adoptées par les NPs sont proches de la forme sphérique, on trouve par exemple les formes icosaédriques qui représentent un assemblage de 20 tétraèdres de sommet commun au centre et qui sont connectés entre eux par une face adjacente (figure 5.1.a). Par contre, les structures cuboctaédriques sont constituées de 14 faces régulières, dont huit sont des triangles équilatéraux et six sont des carrés (Figure 5.1.b), obtenues par troncature de morceaux d'un cristal CFC.

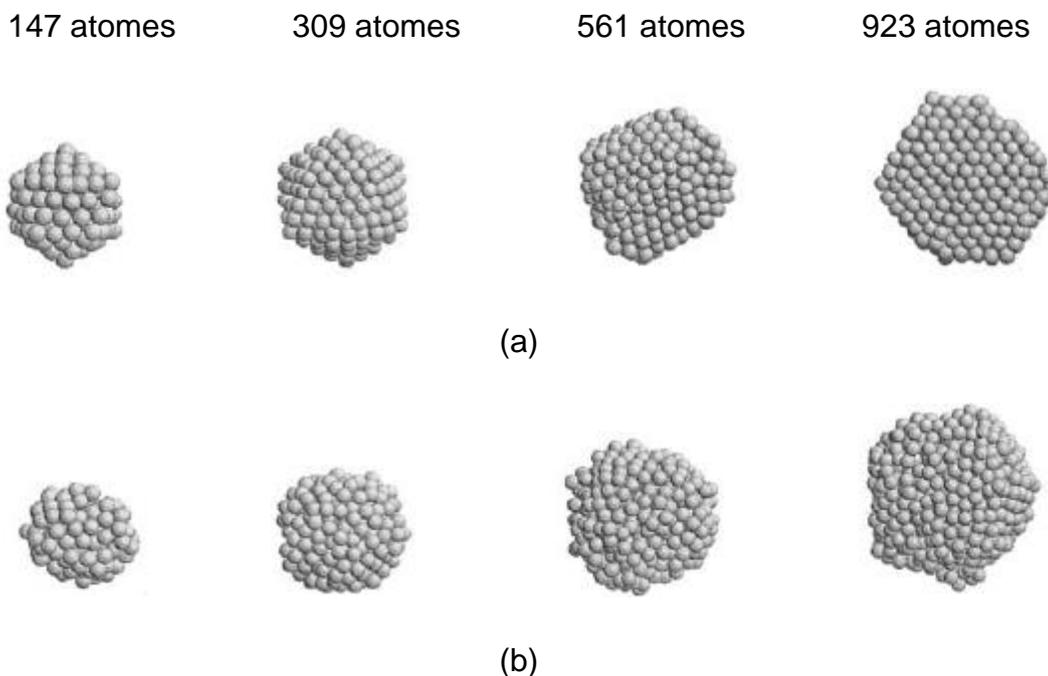


Figure 5.1. Structures des nanoparticules de l'Argent d'après [154].

(a): Structures icosaédriques, 147, 309, 561 et 923, respectivement.

(b): Structures cuboctaédriques, pour 147 et 309 atomes la forme est icosaédrique, pour 561 atomes la structure est décaédrique avec un îlot d'empilement hcp. Quand le nombre atteint 923 atomes, la structure devient polyédrique CFC.

5.2. Méthodologie

5.2.1. Choix de la fonctionnelle et de la base

Toutes les études théoriques qui utilisent la théorie de la DFT ont un point délicat c'est celui du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation avec une base d'orbitales atomiques convenable, qui assurent à la fois des résultats précis proches de l'expérimental, avec une énergie minimale du système et un faible coût de calcul. Cet objectif nécessite l'utilisation des grandes bases.

La majorité des travaux théoriques réalisés pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats de rhodium pur, ont montré qu'il est nécessaire de traiter les électrons $4sp$, $4d$ et $5s$ de l'atome de rhodium comme des

électrons de valence actifs, pour mieux décrire la structure électronique du système. Par conséquent, nous avons utilisé une base ou nous avons remplacé les 28 électrons de cœur par un pseudo-potentiel. La base utilisée pour étudier les agrégats Rh_n est une base pseudo-potentielle libre (*INPUT*). Nous avons testé aussi d'autres bases de la bibliothèque du programme CRYSTAL: *HAY* and *WIDTH* et la base de *Barthe*. La base libre donne une meilleure valeur d'énergie totale.

Plusieurs tests ont été réalisés pour le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous avons trouvé que la fonctionnelle B3LYP donne les meilleurs résultats.

Une fois la base des OAs et la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été choisies ; nous avons basé sur les deux voies d'optimisation : (i) géométrique et (ii) magnétique.

L'optimisation géométrique a été réalisée à l'aide du programme Hessien intégré dans le programme CRYSTAL et qui porte sur l'optimisation des paramètres géométriques des agrégats. L'optimisation magnétique concerne essentiellement l'état de spin ($n_\alpha - n_\beta$) de chaque structure réalisée manuellement. Ou nous avons commencés par un choix de référence basé sur la valeur du moment de spin calculé pour l'atome isolé de Rh. Pour chaque cas et après une relaxation totale des agrégats, nous obtiendrons l'énergie totale qui représente notre critère de convergence principal. La comparaison entre les valeurs d'énergies obtenues nous permet de choisir l'isomère stable avec un état de spin convenable.

5.2.2. Programme de calculs et interfaces de visualisation

Tous les calculs effectués pour les différentes structures présentés dans ce chapitre ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide du programme CRYSTAL03 avec le formalisme de Kohn-Sham, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base INPUT. Le programme de visualisation utilisé est le XCRYSDEN [153].

5.3. Agrégats de rhodium purs et neutres Rh_n (n=2-13)

Dans cette partie nous présentons les différents isomères stables obtenus pour les agrégats de rhodium. Pour les structures les plus stables, nous avons représenté les paramètres structuraux : la forme géométrique, distance entre atomes et le groupe de symétrie ponctuel. Les paramètres électroniques : énergie de liaison par atome et le gap énergétique qui représente la différence entre la plus haute OA occupée et la plus basse OA non occupée (HOMO-LUMO), ainsi leurs évolutions en fonction de la taille. Finalement, nous présentons le moment magnétique par atome et son évolution en fonction de la taille. Nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

5.3.1. Propriétés Structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Rh_n libres

5.3.1.1. Structures géométriques, distances interatomiques, énergie de liaison et énergie de gap

Les isomères étudiés dans notre travail ont été obtenus de la littérature. Un processus d'optimisation a été suivi dans notre travail, ou on a effectué un grand nombre de tests d'isomères, le meilleur choix est celui qui correspond à une énergie minimale avec un temps de calcul le plus court. Notre choix est jugé par l'énergie totale minimale et le temps de calcul le plus court.

Nos structures de Rh_n ont été construites à partir des structures Rh_{n-1} en ajoutant à chaque fois un atome Rh sur les sites possibles.

Dans le tableau 5.1, nous avons représenté les différentes structures géométriques des isomères Rh_n (n=2-9) plans et tridimensionnels rentrant dans le cadre de notre travail.

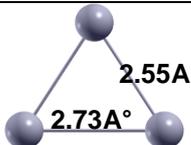
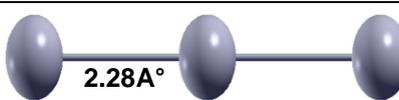
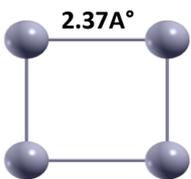
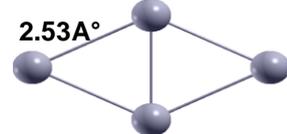
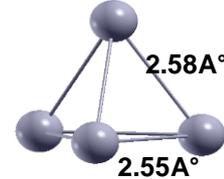
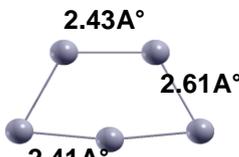
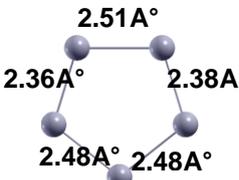
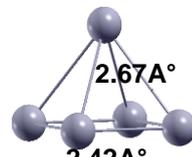
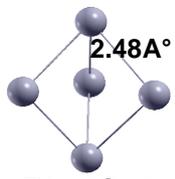
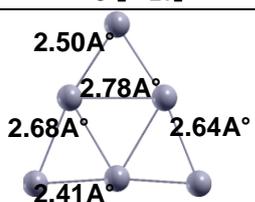
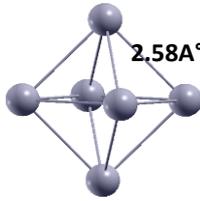
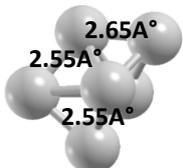
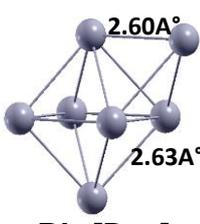
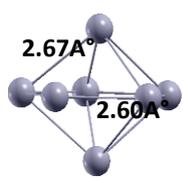
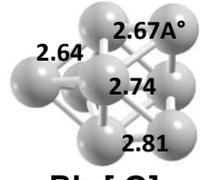
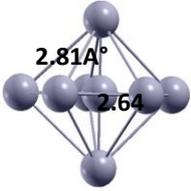
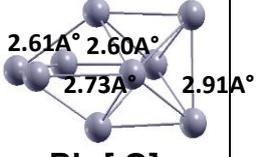
Isomers plans		Isomers tridimensionnels	
 2.31Å°			
 2.55Å° 2.73Å° Rh₃ [C_{2v}]	 2.28Å° Rh₃ [m_x]		
 2.37Å° Rh₄ [C_{4v}]	 2.53Å° Rh₄ [D_{2h}]	 2.58Å° 2.55Å° Rh₄ [C_{3v}]	
 2.43Å° 2.61Å° 2.41Å° Rh₅ [C_{2v}]	 2.51Å° 2.36Å° 2.38Å° 2.48Å° Rh₅ [m_z]	 2.67Å° 2.42Å° Rh₅ [C_{4v}]	 2.48Å° Rh₅ [C_{3v}]
 2.50Å° 2.78Å° 2.68Å° 2.64Å° 2.41Å° Rh₆ [D_{4h}]		 2.58Å° Rh₆ [D_{4h}]	 2.65Å° 2.55Å° 2.55Å° Rh₆ [D_{3h}]
		 2.60Å° 2.63Å° Rh₇ [D_{4h}]	 2.67Å° 2.60Å° Rh₇ [m]
		 2.67Å° 2.64Å° 2.74Å° 2.81Å° Rh₈ [O]	 2.81Å° 2.64Å° Rh₈ [m]
		 2.61Å° 2.60Å° 2.73Å° 2.91Å° Rh₉ [O]	

Tableau 5.1 : Structures géométriques fondamentales des isomères Rh_n ($n=2-9$) planes et tridimensionnelles, distance interatomique et groupe de symétrie ponctuel.

Clusters	Structures	Energie de liaison E_b (eV)
Rh_2	Linéaire	0.86
Rh_3	Isocèles	1.37
	linéaire	0.40
Rh_4	Carrée	1.44
	Oblique	1.30
	Tétraèdre	1.61
Rh_5	Trapèze	1.52
	Pentagone	1.50
	Bipyramide triangulaire	1.58
	Pyramide carrée	1.90
Rh_6	Triangle plan	1.57
	Octaèdre	1.95
Rh_7	Octaèdre chapeauté	2.15
	Décaèdre	2.12
Rh_8	Octaèdre chapeauté deux fois	2.23
Rh_9	Octaèdre chapeauté trois fois	2.19

Tableau 5.2. : Structures géométriques et énergie de liaison des clusters Rh_n ($n=2 \rightarrow 9$).

L'énergie de liaison, apelée aussi énergie de cohésion, calculée à l'aide de la relation suivante :

$$E_b = - \frac{[E(Rh_n) - nE(Rh)]}{n} \quad (5.1)$$

Où : $E(Rh_n)$ et $E(Rh)$ représentent respectivement l'énergie totale de l'agrégat Rh_n et l'énergie de l'atome Rh calculé avec les mêmes conditions que le calcul de l'énergie totale des agrégats. A l'état fondamental l'énergie atomique est égale à :

$$E(Rh) = -109.53 \text{ ua}$$

Par définition, l'énergie de liaison correspond à l'énergie nécessaire pour dissocier le système. Le choix des clusters les plus stables est basé sur la valeur maximale de cette dernière (énergie de liaison en valeur absolue). Les résultats finaux sont représentés dans le tableau 5.3.

La comparaison entre les énergies des isomères de chaque agrégat représentées dans le tableau 5.2, nous a permis de tirer les structures géométriques les plus stables (tableau 5.3).

Clusters	Structures	Distance inter-atomique (Å)
Rh ₂	Linéaire	2.31
Rh ₃	isocèles	2.55, 2.55, 2.73
Rh ₄	Pyramide	2.58, 2.55
Rh ₅	Pyramide carré	2.42, 2.67
Rh ₆	Octaèdre	2.58
Rh ₇	Octaèdre chapeauté	2.62
Rh ₈	Octaèdre chapeauté deux fois	2.67, 2.64, 2.74, 2.81
Rh ₉	Octaèdre chapeauté trois fois	2.60, 2.61, 2.73, 2.91

Tableau 5.3 : Clusters plus stables, structures, distances interatomiques et énergie de liaison par atome des différentes structures géométriques Rh_n (n=2 – 9).

Théoriquement[71-77] et expérimentalement[69,70] il a été démontré que les clusters Rh₁₃ représentent des propriétés particulières par rapport aux clusters Pd₁₃ et Ru₁₃. Le Rh₁₃ représente une valeur maximale du moment magnétique à partir de laquelle le moment magnétique commence à diminuer, par contre pour le Pd ou Ru on trouve la valeur maximale du moment magnétique pour une vingtaine d'atome [70]. De ce fait, un intérêt particulier a été accordé au cluster Rh₁₃.

Nous avons réalisé une optimisation géométrique des agrégats Rh₁₃ avec différentes structures géométriques. Le tableau 5.4 regroupe les structures géométriques optimisées et le groupe de symétrie correspondant.

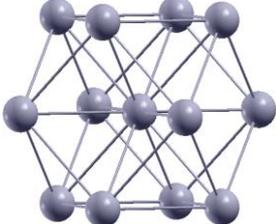
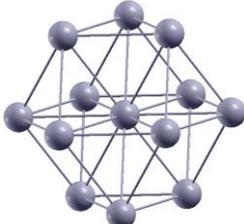
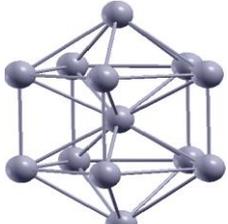
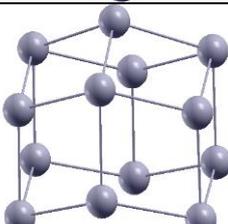
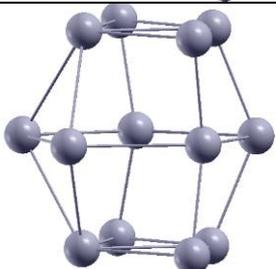
	Structures géométrique	Groupe de symétrie	E_b (eV)
Rh_{13}^a		[O]	2.33
		[T]	2.52
		[T _h]	2.33
Rh_{13}^b		[O]	2.09
Rh_{13}^c		[m]	2.18
Rh_{13}^d		[C ₃]	2.01
Rh_{13}^e		[m]	1.99

Tableau 5.4. : Structures géométrique des agrégats Rh_{13} avec leur groupe de symétrie et énergie de liaison correspondante.

La comparaison entre les valeurs de l'énergie de liaison obtenues nous montre que parmi les isomères de Rh_{13} étudiés, la structure la plus stable est la structure cubique et de groupe de symétrie « **T** ».

Après le choix de la structure stable de Rh₁₃, nous avons représenté sur la figure 5.2 la variation de la distance moyenne des liaisons, l'énergie de liaison et l'énergie de gap (HOMO-LUMO) en fonction de la taille n des agrégats de rhodium.

La distance interatomique moyenne est définie par la relation suivante :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_i d_i \quad (5.2)$$

Où : n et i représentent respectivement le nombre d'atomes et le nombre de liaisons dans le même cluster.

La courbe de variation de la distance moyenne en fonction de la taille (figure 5.2.a) montre que cette distance est en bon accord avec la distance interatomique du volume Rh qui est égale à 2.69Å° [139].

La figure 5.2.b montre que l'énergie de liaison augmente avec la taille en présentant quelques fois des variations faibles pour $n=5, 6$ et $n=7 \rightarrow 9$. En plus, les valeurs des agrégats Rh_n ($n=2 \rightarrow 13$) qui varient entre 0.86eV/atome pour Rh₂ jusqu'à 2.52eV/atome pour Rh₁₃ sont très éloignées de celles des structures cristallines du rhodium qui est de 5.47 eV/atome pour la structure BCC et 5.75 eV/atome pour la structure CFC. Ceci vient du fait que tous les atomes de nos agrégats sont situés à la surface, à l'exception du Rh₁₃ qui possède un seul atome central.

La courbe de variation de l'énergie de gap (HOMO-LUMO) en fonction de la taille n présentée sur la figure 5.2.c, montre que la valeur du gap est très faible pour $n=2 \rightarrow 4$ ($E_g=0.99$ eV) et pour $n=12 \rightarrow 13$ ($E_g=1$ eV). La valeur maximale du gap $E_g=2.72$ eV est calculée pour $n=6$, les faibles valeurs de E_g traduisent le caractère métallique des clusters. Le pic qui représente la valeur maximale de E_g signifie qu'il y a une forte corrélation dans ce cluster.

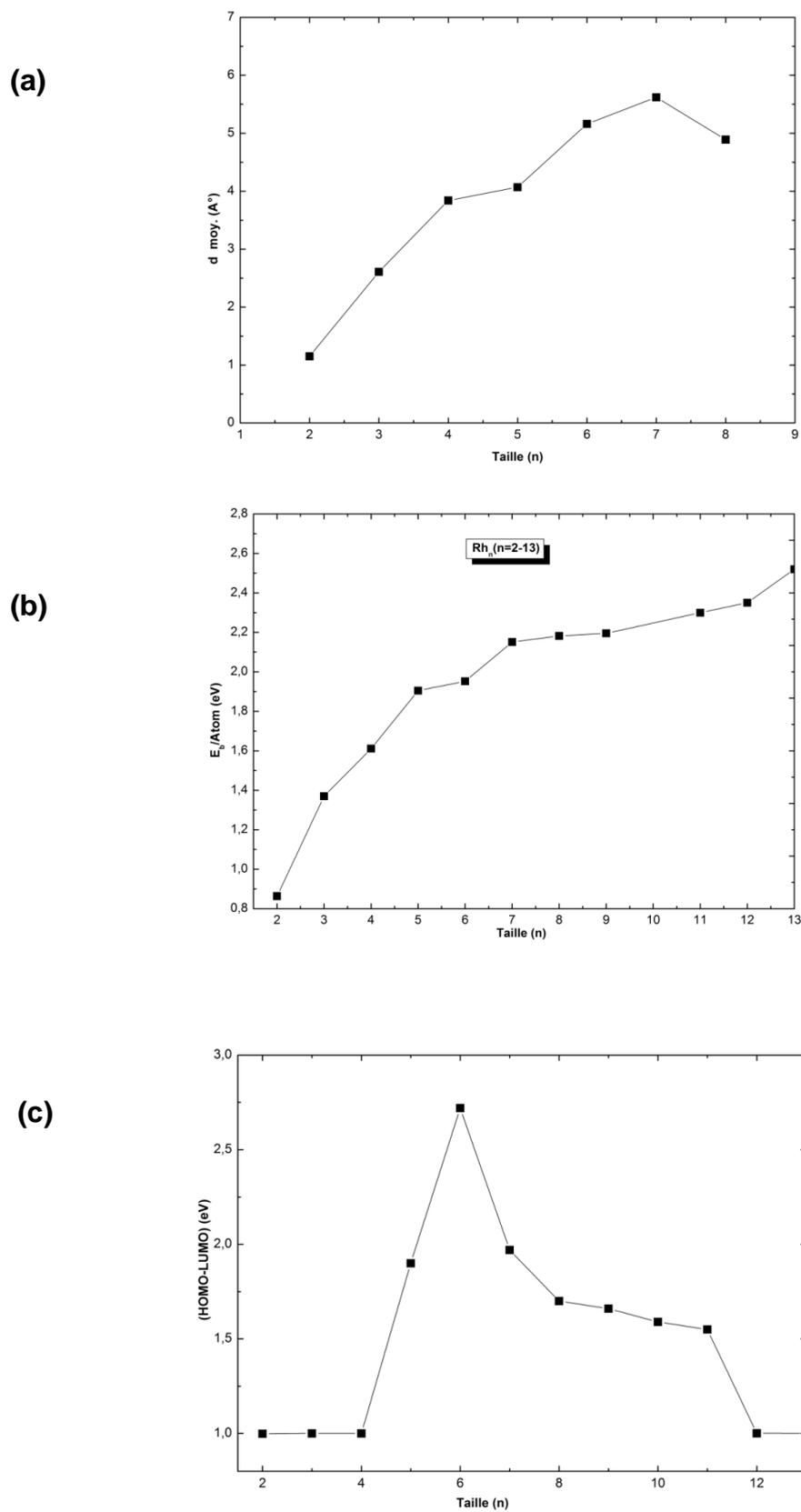


Figure 5.2 : Evolution de (a) la distance moyenne des liaisons, (b) l'énergie de liaison par atome et (c) l'énergie de gap (HOMO-LUMO) en fonction de n pour Rh_n ($n=2 \rightarrow 13$).

Pour comparer, nous avons représenté sur la figure 5.3 les courbes de variation de la distance interatomique moyenne, l'énergie de liaison et de l'énergie de gap obtenus par d'autres travaux théoriques.

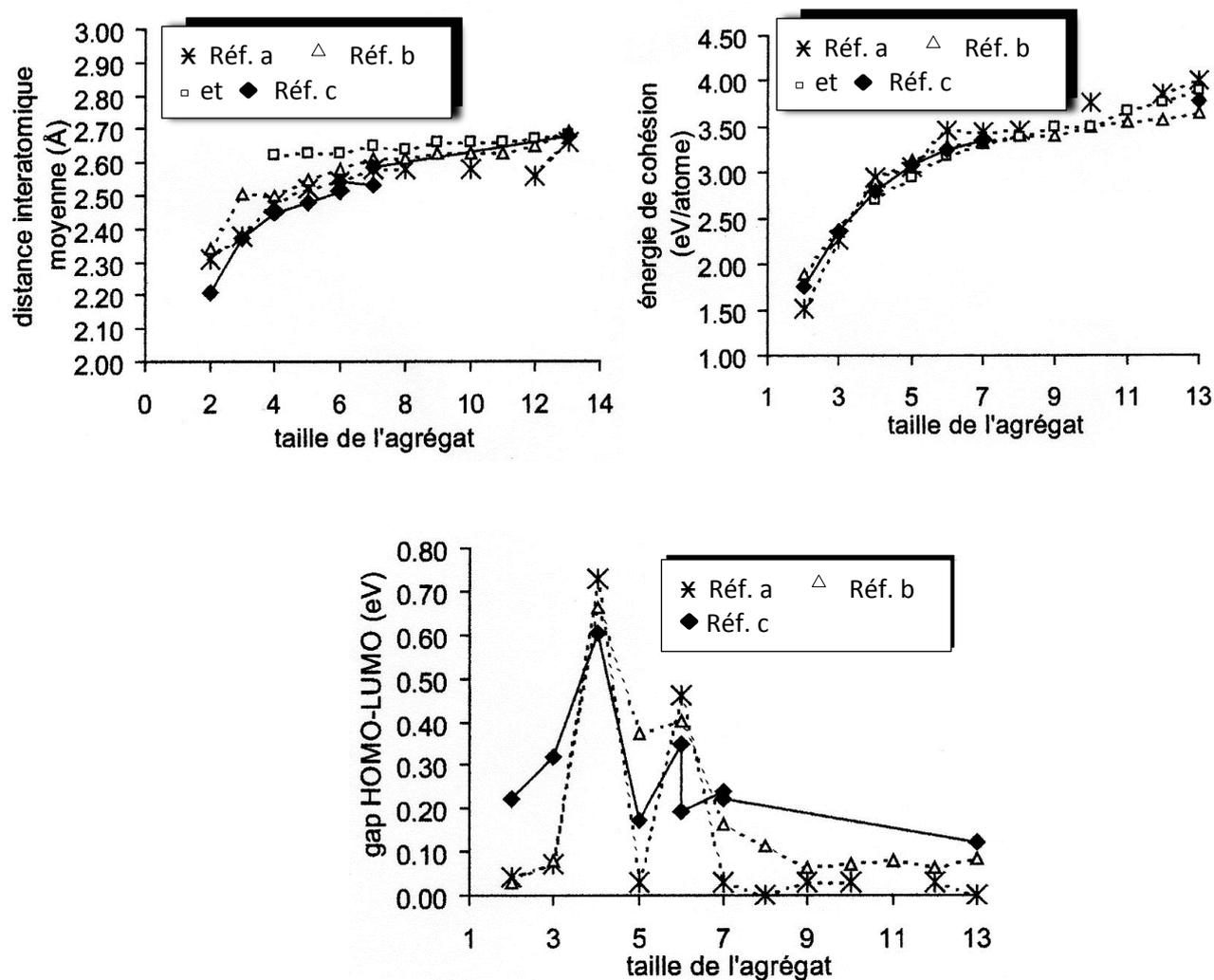


Figure 5.3. : Distance interatomique, énergie de cohésion et énergie de gap obtenues par d'autres travaux théoriques. Réf. a [68], Réf. b [73], Réf. c [71].

Le tableau 5.5 regroupe les résultats issus de la littérature. On constate que nos résultats obtenus par la méthode DFT-B3LYP sont en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode GGA.

Clusters	Méthode	Symétrie	$E_b(\text{eV/atome})$	\bar{d}_{Rh-Rh} ($\text{Å}/\text{atome}$)	Réf.
Rh ₂	GGA	/	2.04	2.20	[152]
	GGA (DMOL)		1.88	2.34	[73]
	GGA		1.51	2.26	[77]
	GGA (PW91)		1.74	2.21	[71]
	Exp.		1.46	2.28	[77]
Rh ₃	GGA	C _{2v}	2.37	2.50	[73]
		C _{2v}	2.48	1.94	[77]
		D _{3h}	2.42	1.99	
	GGA(PW91)	Equilatérale	2.35	2.37	[71]
Rh ₄	GGA	D _{2d}	2.91	2.50	[73]
		D _{2h}	2.79	2.40	
		D _{2d}	2.41	2.49	[77]
		D _{2h}	2.37	2.39	
		T _d	2.80	2.45	[71]
		D _{4h}	2.77	2.33	[152]
Oblique	3.12	2.41			
Rh ₅	GGA	Pyra. Carré	3.11	2.51	[77]
		Bipy. Trian.	3.13	2.58	
		D _{4h}	3.07	2.48	[71]
		Pyra. Carré	3.40	2.48	[152]
Rh ₆	GGA	D _{4h}	3.28	2.58	[73]
		D _{4h}	3.24	2.51	[71]
		D _{4h} déformé	3.24	2.54	
		Prisme	3.57	2.43	[152]
Rh ₇	GGA	Bipy. Penta.	3.33	2.59	[73]
		D _{5h}	3.34	2.58	[71]
		Octaèdre	3.34	2.53	
		Prisme plafonné	3.71	2.50	[152]
Rh ₈	GGA	D _{2h}	3.4	2.6	[73]
		O _h	3.96	2.40	[152]
Rh ₉	GGA	Icosaèdre	3.4	2.61	[73]
		Capped cube	3.97	2.47	[152]
Rh ₁₃	GGA	I _h	3.65	2.69	[73]
		Cage	4.16	2.57	[152]
		Icosaèdre	3.78	2.67	[71]

Tableau 5.5 : Energie de liaison, distance interatomique moyenne et symétrie des clusters Rh_n issus de la littérature.

5.3.1.2. Analyse de la population de Mulliken

Pour comprendre l'interaction entre les atomes de rhodium, nous avons effectué une analyse de la population de Mulliken PPAN.

Sur la figure 5.4. nous avons représenté les charges totales sur chaque atome dans chaque cluster et les charges de recouvrement entre atomes de rhodium, respectivement.

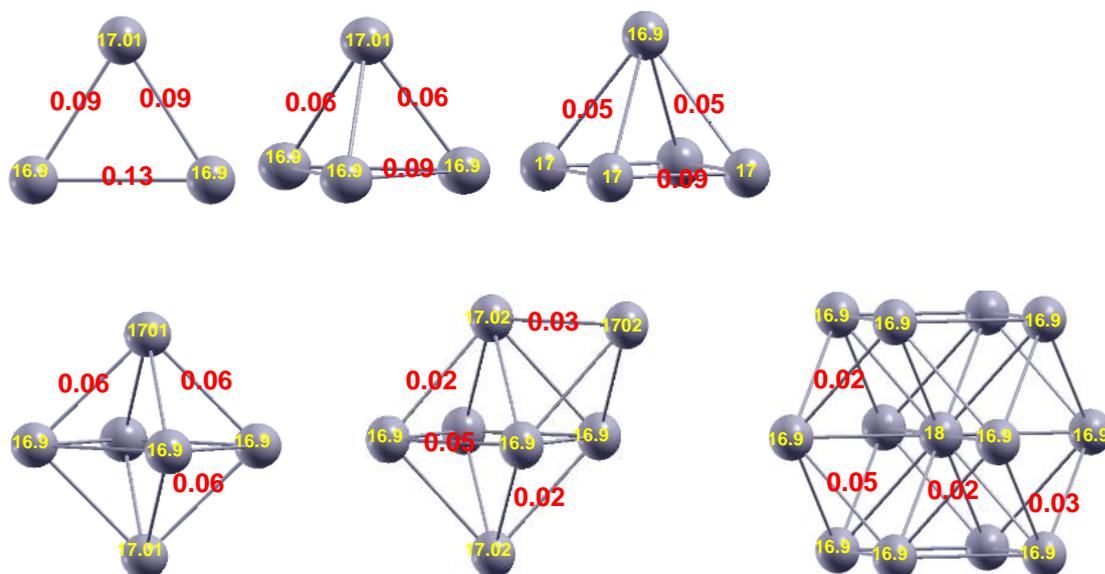


Figure 5.4 : Charges totales et de recouvrements pour quelques clusters Rh_n obtenus par PPAN.

On remarque que pratiquement tous les atomes des clusters ont gardé la même charge totale de départ utilisée dans la base d'OA ($17|e^-|$), sauf l'atome central de Rh_{13} ou on a trouvé $18|e^-|$, ceci est justifié par le transfert de charge des atomes qui entourent ce dernier. Le transfert de charge électronique est du même ordre de grandeur qui varie entre $0.02|e^-|$ à $0.13|e^-|$.

L'analyse de la population de Mulliken montre qu'il y a une redistribution de charge sur les OAs de rhodium, cette redistribution est presque équivalente pour tous les atomes de tous les clusters. Par exemple, la nouvelle configuration électronique est $(sp)^{-0.45}(sp)^{6.48}(sp)^{0.84}s^{1.86}d^{6.97}d^{1.27}$ au lieu de la configuration de départ $(sp)^0(sp)^8(sp)^0s^1d^8d^0$. Ou on remarque un transfert de charge des OAs occupées aux OAs virtuelles.

5.3.1.3. Moment magnétique des nanoparticules Rh_n ($n=2-13$)

La seule grandeur magnétique que nous avons optimisée pour les clusters Rh_n est le moment magnétique de spin « S » correspondant à la différence entre les électrons de spin \uparrow et les électrons de spin \downarrow .

Nous avons procédé par une optimisation manuelle de cette différence représentée par le mot clé **SPINLOCK**, et à chaque fois on prend la valeur correspondante à l'énergie totale minimale. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 5.6 avec d'autres résultats de la littérature. Le calcul de la multiplicité de spin ($2S+1$) montre que les clusters de taille paire sont dans un état singlets tandis que les clusters de taille impaire sont dans un état triplet

Méthode	Nos calculs	GGA(PW91) [71]	GGA [73]	GGA [152]	GGA [77]	Exp. [152]
Rh₂	2	2	2.5	2	2.5	2.5
Rh₃	2.5	1	2	/	2(C _{2v}) 1.3(D _{3h})	/
Rh₄	2	0 (T _d) 1(D _{4h})	0.25(D _{2d}) 1.25(D _{2h})	1.5	0.25(D _{2d}) 1.25(D _{2h})	/
Rh₅	1	1.4(D _{4h})	/	1(Pyramide carré)	1.2 (Pyramide carré) 1.6(bipyramide triangulaire)	/
Rh₆	1.16	0 (D _{4h}) 1(D _{4h} déformé)	1 (D _{4h})	1 (prisme)	/	/
Rh₇	1.85	1.86 (D _{5h}) 0.71 (O _h)	1.42	1.57	/	/
Rh₈	1.50	/	0.8	1.5	/	/
Rh₉	1.58	/	1	1.44	/	/
Rh₁₃	1.46	1.62	1.15	1.30	1.2	0.57 [70]

Tableau 5.6 : Moment magnétique par atome (μ_B /atome) des clusters Rh_n ($n=2 \rightarrow 13$).

La comparaison entre nos résultats et les résultats obtenus par d'autres travaux sont généralement en bon accord pour $n=2 \rightarrow 9$. Sauf pour le Rh_{13} ou on remarque que les résultats théoriques surestiment la valeur du moment magnétique, ceci est due, d'après Cox et al. au choix du groupe de symétrie du cluster. Parce que tous les travaux ont choisi la structure optimale en se basant sur l'énergie totale minimale.

La variation du moment magnétique en fonction de la taille est représentée sur la figure 5.5.a, tandis que la variation du moment magnétique en fonction de la taille obtenu par d'autres travaux théorique et expérimentaux est représentée sur la figure 5.5.b.

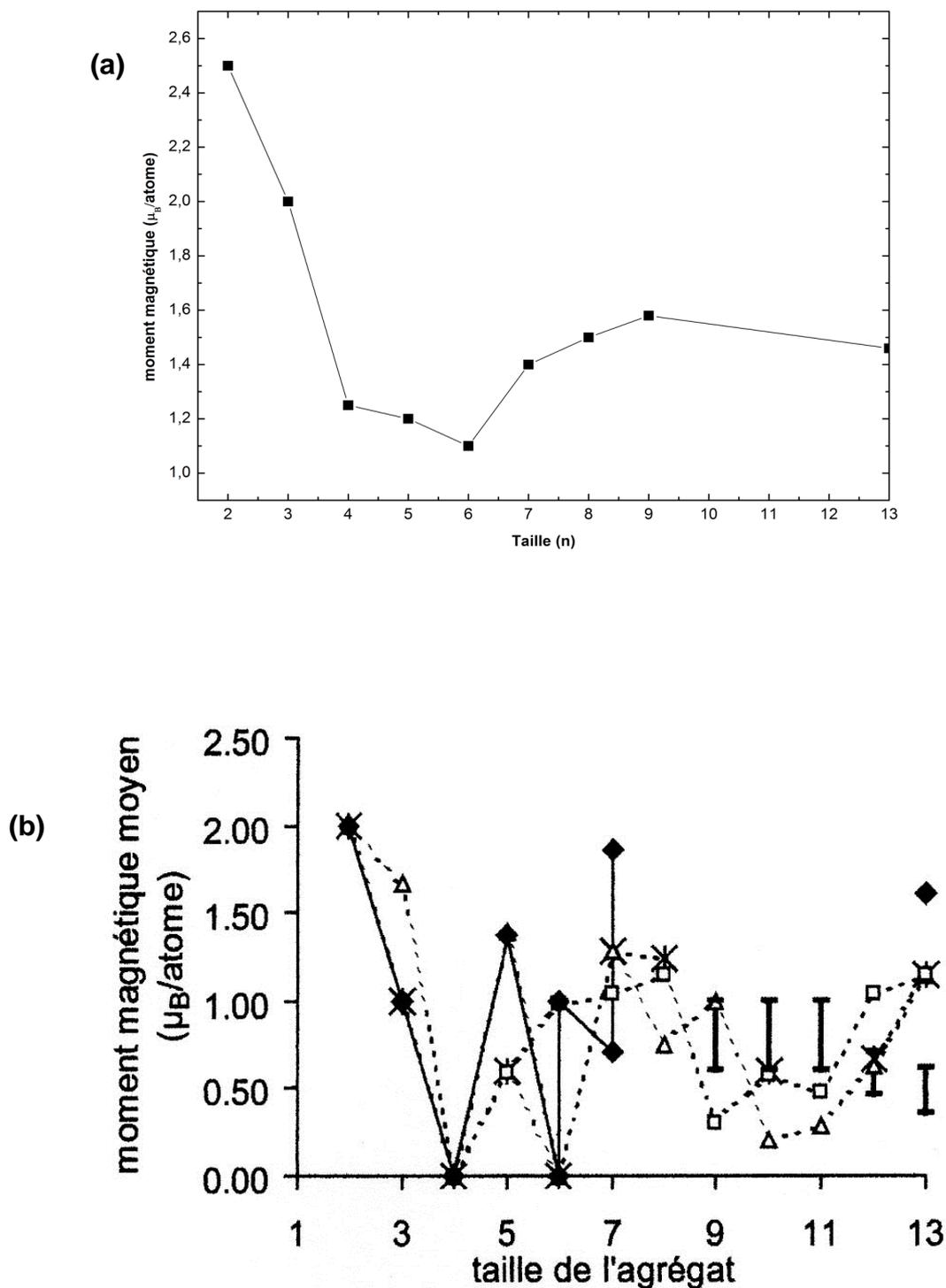


Figure 5.5. : Le moment magnétique moyen par atome de Rh en fonction de la taille n , (a) nos résultats et (b) résultats obtenus par d'autres travaux [68].

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters métalliques Rh_n avec $n=2 \rightarrow 13$ dans le cadre de la méthode DFT – B3LYP.

Ce chapitre à plusieurs objectifs, il a permis de préciser les conditions de calcul utilisées par la suite dans nos systèmes. Nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables à partir de la détermination de l'état fondamental de chaque taille. Nous avons calculé l'état de spin et donc nous avons déterminé le moment magnétique total de spin. A la fin nous avons comparé nos résultats aux résultats obtenus dans la littérature précisément avec la méthode GGA, ou nous avons trouvé que nos résultats sont en bon accord soit pour les propriétés structurales ou électroniques ou magnétiques.

En plus, il faut noter que le rhodium (^{45}Rh), le Palladium (^{46}Pd) et le Ruthinium (^{44}Ru) sont des métaux de transition de la même série du tableau périodique, mais ils présentent des propriétés magnétiques différentes. Parce que, d'après les résultats des travaux expérimentaux de Cox et al. les moments magnétiques des clusters des métaux Pd_{13} et Ru_{10} sont inférieurs à $0.4 \mu_B$ et $0.32\mu_B$, respectivement.

Ceci justifie notre choix du métal de rhodium, parce que le but de notre étude est d'améliorer les propriétés magnétiques de la surface de l'oxyde d'étain $SnO_2(110)$.

CHAPITRE 6

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DE LA SURFACE

SnO₂(110)- DOPEE Rh

Nous présentons dans ce chapitre une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface SnO₂(110) - dopée Rh.

La détermination des paramètres de relaxation (longueurs et angles de liaison), le calcul des énergies de relaxation, totale, de surfaces et de gap et le calcul du moment magnétique et l'intégrale d'échange constituent l'essentiel des commentaires descriptifs des structures de SnO₂(110)- dopées Rh.

L'analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie, de la densité d'états totale (DOS), de la densité projetée sur l'environnement des atomes (LDOS) et sur les orbitales atomiques (PDOS) et l'analyse de la population de Mulliken sont également discutés pour conclure sur la nature de la liaison au niveau de la surface. Enfin, et devant l'absence de résultats expérimentaux, nous essayerons de donner des explications de la variation en fonction de la concentration Rh de l'état ferromagnétique en surface de SnO₂ en couche mince.

6.1. Détails de calcul et modèle géométrique

Comme pour les agrégats libres Rh_n (Chapitre 4) et la surface stœchiométrique SnO₂(110)(Chapitre 5), nous avons procédé par une série de tests préliminaires d'optimisation afin d'établir les meilleures conditions de calcul. Pour cela, plusieurs points ont été pris en considération :

- Les conditions de calcul optimales préliminaires de la surface SnO₂(110) oxydante ont été utilisées pour l'étude de la surface en présence des atomes de rhodium.

- L'existence d'un grand nombre d'ions d'étain au niveau de la surface conduit à plusieurs combinaisons possibles pour l'atome de rhodium ; pour cette raison les sites Sn choisis pour la substitution sont ceux qui répondent à deux facteurs nécessaires, (i) la symétrie du système qui assure le bon déroulement du programme et (ii) l'énergie totale optimale minimale.
- Le point le plus délicat dans un calcul SCF-LCAO-DFT périodique réside dans le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation avec la base d'orbitales atomiques la plus adaptée au système à étudier. Le choix de la base devant donc, répondre à un compromis entre la précision et le coût du calcul.

6.2. Procédure d'optimisation

- Les paramètres de maille sont ceux utilisés pour l'étude de la surface $\text{SnO}_2(110)$ obtenus des résultats expérimentaux, $a=3.186\text{\AA}$ et $b=6.69\text{\AA}$.
- Les bases d'orbitales atomiques des ions O, Sn sont celles utilisées pour la surface stœchiométrique et qui ont été choisies parmi celles de la bibliothèque du programme Crystal et optimisées pour la surface. Les ions O et Sn sont représentés par des pseudo-potentiels de *Durand* et *Barthelat*: [DB]-41G et [DB]-21G*, respectivement. Les configurations électroniques correspondantes sont les suivantes: Sn= [Kr]5s²5p², O= [He]2s²2p⁴. Une série d'optimisation des exposants des couches de valence des bases a été réalisée dans le cas du système et qui a montré qu'il n'y a pas de changement des valeurs des exposants.
- Pour l'atome Rh, la base libre « *INPUT* » utilisée pour l'étude des agrégats n'a pas répondu à nos conditions de calcul. Nous avons rencontré un problème de convergence, où l'utilisation de la base sans optimisation des exposants nous donne une énergie positive, qui nous ne conduit pas au calcul à converger, indiquant ainsi, que simplement, le système n'existe pas. Lorsqu'on optimise les exposants, nous obtenons des bases linéairement dépendantes. De ce fait, nous avons changé cette base par une pseudo-potentielle de Hay and Wadt à petit cœur (**HAYWSC**) et la configuration électronique convenable utilisée est Rh=[Kr]4(s²p⁶)5(s¹p⁰)4(d⁸). La base d'orbitales atomiques de HW a répondu aux conditions de calculs exigées telles que, le temps de calcul convenable et l'énergie totale minimale.

La fonctionnelle d'échange-corrélation choisie est **B3LYP**. Cette fonctionnelle nous a accordé à la fois un temps de calcul plus au moins réduit et une énergie totale minimale.

- La tolérance d'intégration représentée par le mot clé (**TOLINTEG**) composé de cinq paramètres ($ITOL1 \rightarrow ITOL5$) qui représentent les seuils de calcul des intégrales de Coulomb et d'échange intervenant dans la formule de l'énergie totale et la matrice de Fock, sont pris à des valeurs égales à 6, 6, 6, 6 et 12 respectivement.
- Pour vérifier l'existence de l'ordre magnétique dans un système, il est nécessaire de réaliser une optimisation de spin. En commençant par la valeur zéro qui représente l'ordre antiferromagnétique à d'autres valeurs, on utilise dans le cas du programme Crystal le mot clé (**SPINLOCK**), qui représente le nombre des électrons alpha (\uparrow) moins le nombre des électrons bêta (\downarrow). En tenant compte des critères de convergence, nous précisons la valeur convenable. Ainsi, l'obtention de la valeur optimale de spinlock signifie l'obtention d'un moment magnétique optimale en unité de (μ_B). Le calcul de l'énergie totale optimale de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique conduit au calcul de la différence entre les deux états, d'où la possibilité de déterminer le paramètre d'échange d'Heisenberg « J ».
- Le taux de mixage entre les matrices de Fock et de KS représenté par le mot clé (**FMIXING**) a été optimisé et on a obtenu la valeur 30%.
- Le nombre des points spéciaux pour l'intégration dans FBZ représenté par les facteurs de Shrinking (**S₁, S₂, S₃**)=(4, 4, 1) ont été maintenus (ceux de la surface SnO₂(110) stœchiométrique).

6.3. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface SnO₂(110)- dopée Rh

6.3.1. Propriétés structurales

6.3.1.1. Structure géométrique de la surface SnO₂(110)-dopée Rh

Dans le but de réaliser des pourcentages proches de l'expérimental et pour pouvoir étudier l'ordre magnétique dans la surface SnO₂(110) -dopée Rh, des supercellules $(4 \times 2 \times 1)_p$ ont été considérées, modélisées par le model **SLAB** périodique. Les surfaces considérées sont infinies dans les directions ox et oy et finies le long de l'axe oz . Dans nos calcul, et comme il a été mentionné précédemment pour la surface SnO₂(110) non dopée, chaque slab est constitué de trois périodes et chaque période est composée de trois couches atomiques, nous avons donc en total, un slab de 9 couches atomiques.

Le mode de dopage choisi est par substitution et les ions concernés par cette substitution sont les ions (Sn_{5c} et Sn_{6c}) de l'avant dernière couche atomique. Nous avons choisi de substituer les atomes Sn ($Z=50$) aux atomes Rh ($Z=45$) parce qu'ils ont des rayons atomiques proches. Les structures obtenues sont de la forme suivante : **Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x}** (**x=2, 3, 4, 5**). Ces structures correspondent aux concentrations respectives de 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%. Ces valeurs de concentrations sont proches des valeurs des concentrations étudiées expérimentalement pour les éléments de même espèce tels que par exemple le Sb, Fe, Zn et Co.

Les figures 6.1.(a-b-c-d) représentent les différentes supercellules en présence des atomes de rhodium.

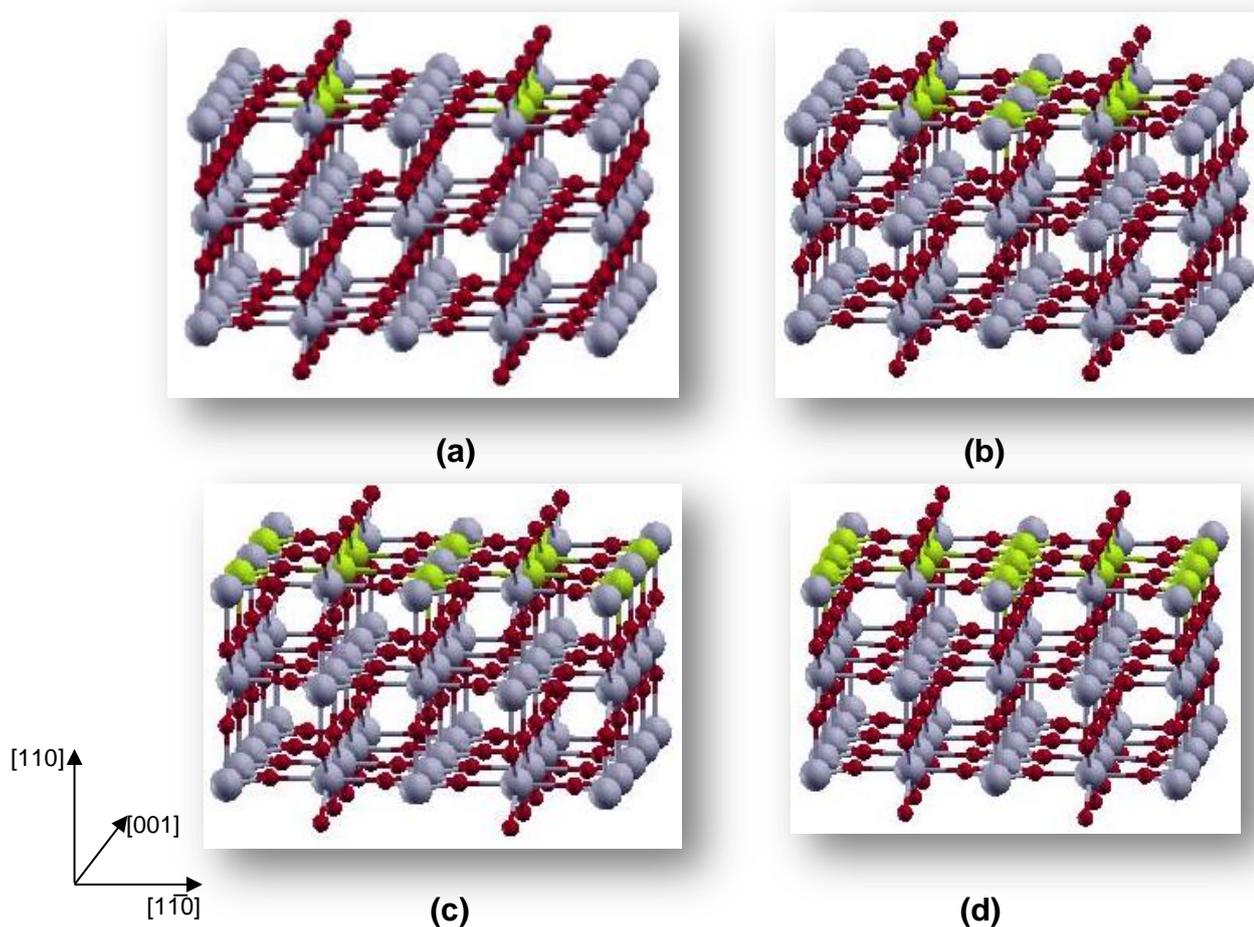


Figure 6.1 : Structures cristallographiques des supercellules des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$). **(a)** 9.09%, **(b)** 14.28%, **(c)** 20% et **(d)** 26.31%. Les sphères rouge, grise et verte représentent respectivement les atomes d'oxygène, d'étain et de rhodium.

6.3.1.2. Etude de la relaxation et de la reconstruction des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$)

La structure cristalline des systèmes est rectangulaire de groupe de symétrie P_{mm2} , la même structure que la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée, avec les paramètres de maille $a=3.186\text{Å}$ et $b=6.69\text{Å}$

Les structures relaxées ont été obtenues après une optimisation géométrique totale effectuée à l'aide du programme CRYSTAL en utilisant le mot clés « **OPTGEOM** ».

En se basant sur les mêmes définitions du §4.3.2 du chapitre 4, nous avons regroupé dans le tableau 6.1 les amplitudes des déplacements Δx , Δy et Δz .

Sur la figure 4.5 du Chapitre 4 qui représente une vue perspective de la surface relaxée totalement, nous avons représenté les déplacements Δz .

- On remarque d'après ces valeurs que les déplacements suivant les directions parallèles à la surface Δx et Δy sont pratiquement nuls, c'est le cas de la surface non dopée $\text{SnO}_2(110)$. A l'exception de quelques fluctuations faibles qui varient entre 0.01Å et 0.07Å pour les différents pourcentages. Ainsi, la substitution des ions Sn aux ions Rh ne conduit pas à une reconstruction de la surface, ceci est expliqué par le fait que les rayons atomiques des deux ions Sn et Rh sont proches.
- Pour la relaxation, on constate que l'ordre de grandeur des déplacements Δz dans tous les cas est comparable à celui de la surface non dopée. La relaxation qui se manifeste au niveau de la dernière période est d'amplitude faible pour les atomes Rh_{5c} , variant entre 0.01Å et 0.06Å , il en est de même pour les ions O_{2c} et O_{s2c} . Contrairement aux ions O_{3c} qui ont subi des déplacements significatifs de 0.10Å à 0.15Å pour les différents pourcentages. Les atomes Rh_{6c} subissent un déplacement de 0.02Å pour 20% et 0.06Å pour 26.31%, mais aucun déplacement n'a été relevé pour 9.09% et 14.28%. Suite à cette interprétation, nous pouvons dire que nos systèmes sont relaxés et non reconstruits.

		Sn_{5c}	Rh_{5c}	Sn_{6c}	Rh_{6c}	O_{3c}	O_{2c}	O_{s2c}
0%	Δx	0	-	0	-	0	0	0
	Δy	0	-	0	-	± 0.06	0	0
	Δz	-0.08	-	+0.13	-	+0.10	-0.02	0
9.09%	Δx	0	-	± 0.01	0	0	0	-0.07
	Δy	0	-	0	0	± 0.06	0	0
	Δz	-0.07 0.09	-	0.13	0	± 0.13 ± 0.10	0.03	0.01
14.28%	Δx	0.01	0	-0.01	0	0.02 -0.03 0.03	0	-0.06
	Δy	0	0	0.02	0.02	-0.05 0.03	0	± 0.04 ± 0.03
	Δz	-0.04 -0.10	-0.02	0.05	0	0.15 0.12	0.03 0.07	-0.03 -0.01
20%	Δx	0	0	0.02	0.02	0.02 0.04	0	0.04
	Δy	0	0	0	0	± 0.02	0	0
	Δz	-0.04	-0.01	0	-0.02	0.11 0.09	0.08	0.07
26.31%	Δx	0	0	0.02	0.01	0.02 -0.01	0	-0.05
	Δy	0	0	0	0	0.03	0	0
	Δz	-0.04	-0.02 -0.06	0.01	-0.06	0.12	0.06 0.11	-0.06 -0.01

Tableau 6.1 : les paramètres géométrique de la relaxation (Δz) et de la reconstruction (Δx , Δy) des structures $Sn_{48-2x}O_{96}Rh_{2x}$ ($x=2, 3, 4$ et 5).

Une autre grandeur intéressante relative à la relaxation c'est l'énergie de relaxation E_r , calculée à l'aide de la relation suivante :

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

Où : E_{totnr} et E_{totr} représente, respectivement, l'énergie totale de la surface

$\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ non relaxée et l'énergie totale de la surface $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ relaxée.

Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 6.2, où nous avons regroupé les valeurs des énergies de relaxation des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ pour x variant de 0% à 26.31%.

Toutes les valeurs de l'énergie de relaxation sont positives, ce qui indique que les structures optimales sont des structures relaxées.

x%	0	9.09	14.28	20	26.31
$E_{\text{totnr}}(\text{u.a}) \times 10^3$	-1.7060237	-2.1296054	-2.3414341	-2.5532316	-2.7650289
$E_{\text{totr}}(\text{u.a}) \times 10^3$	-1.7063652	-2.1299274	-2.3417803	-2.5535378	-2.7653259
E_r (eV)	9.29	8.76	9.42	8.33	8.08

Tableau 6.2 : Energie totale de la surface non relaxée, Energie totale de la surface relaxée et énergie de relaxation pour $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0 \rightarrow 5$).

6.3.2. L'effet de la relaxation sur les longueurs de liaison

D'après les résultats de la relaxation, nous avons remarqué qu'elle a affecté les distances, modifiant ainsi, leurs longueurs entre les différents ions de la surface, comme par exemple O_{3c} et Sn_{5c} et entre O_{3c} et Sn_{6c} .

Les oxygènes O_{s2c} de la couche atomique interne ont aussi été influencés par la relaxation. La relaxation et la reconstruction entraînent des variations des angles entre proches voisins.

Pour résumer ces modifications géométriques, nous avons représenté sur les figures 6.2 et 6.3 des cellules primitives représentatives qui mentionnent les paramètres géométriques de la relaxation : longueurs de liaisons et les angles entre liaisons des proches voisins, où nous constatons des variations importantes des angles par rapport aux distances entre proches voisins.

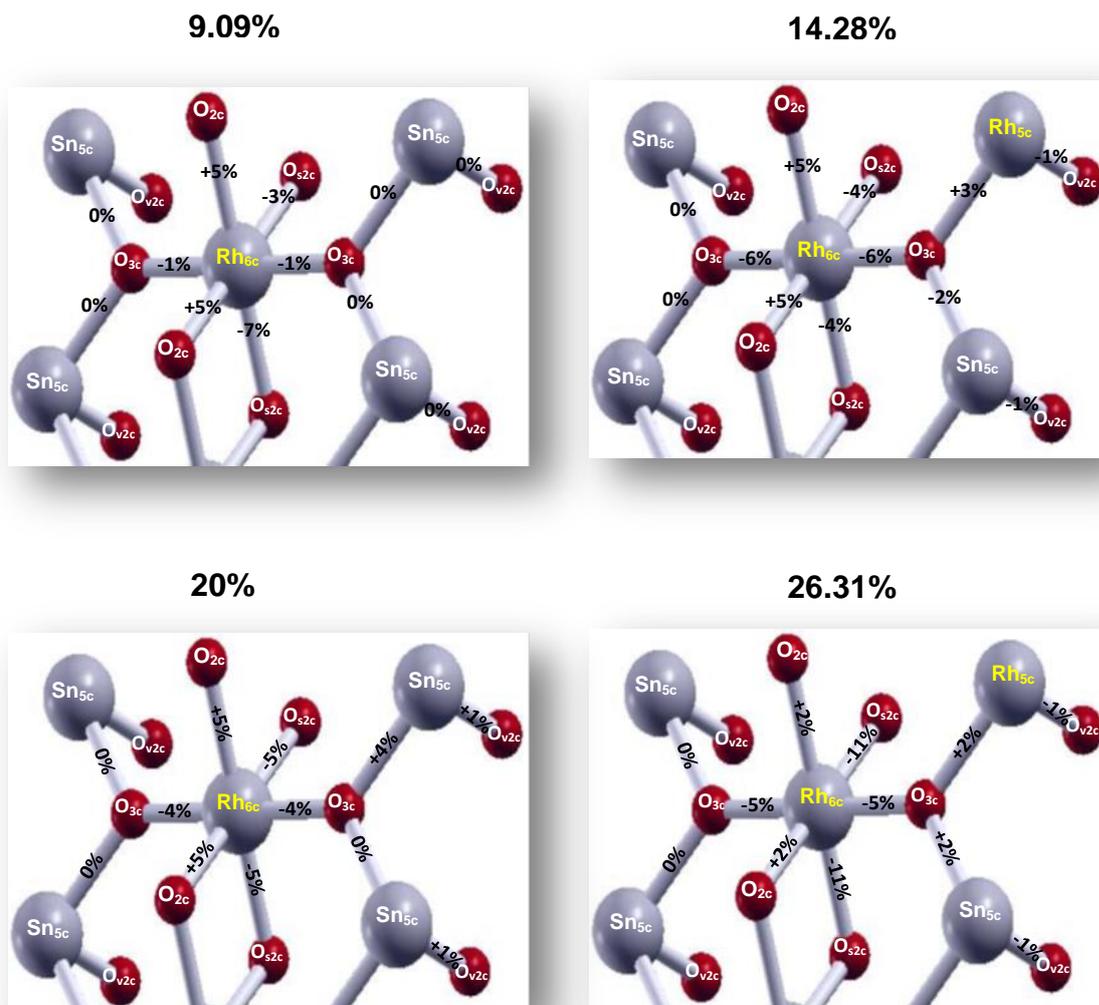


Figure 6.2 : Variation des longueurs de liaisons entre proches voisins dans une maille primitive des surfaces $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ relaxées.

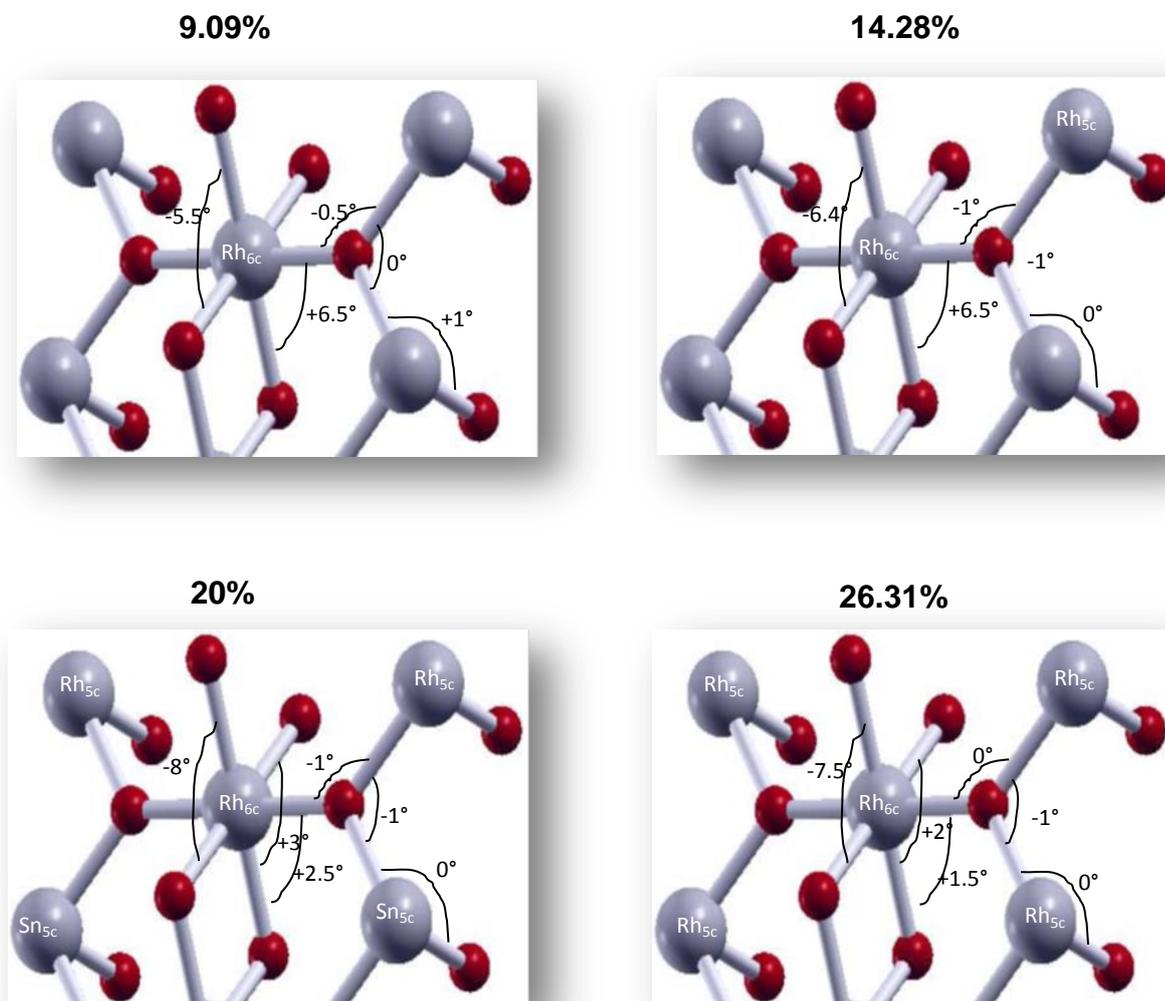


Figure 6.3 : Variation des angles entre liaisons des proches voisins des systèmes relaxés.

6.4. Propriétés électroniques des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$)

6.4.1. Systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$) ferromagnétique.

6.4.1.1. Analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états

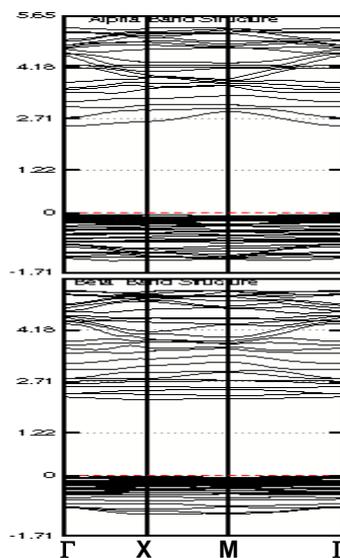
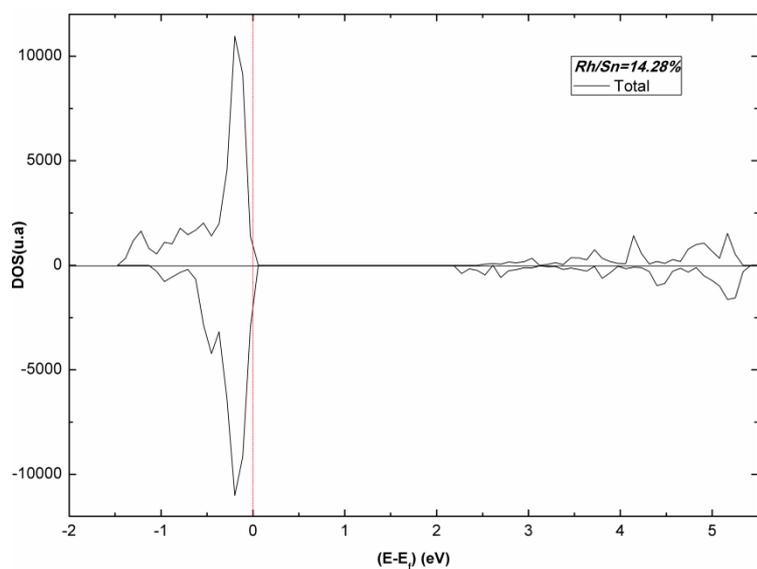
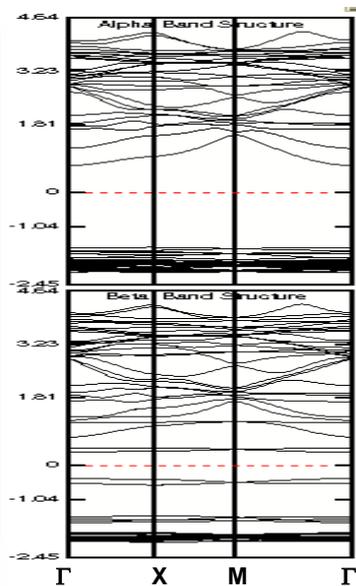
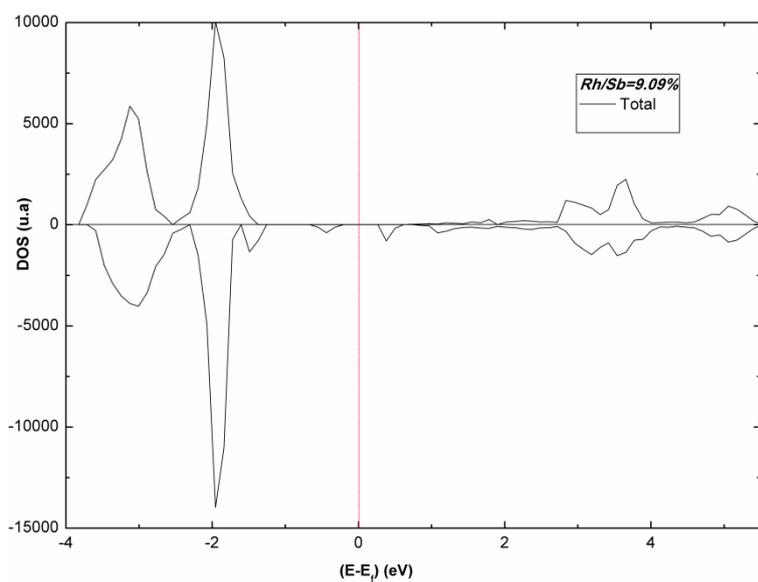
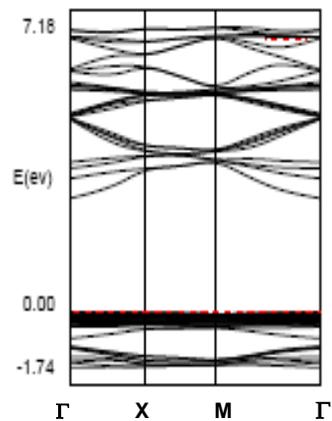
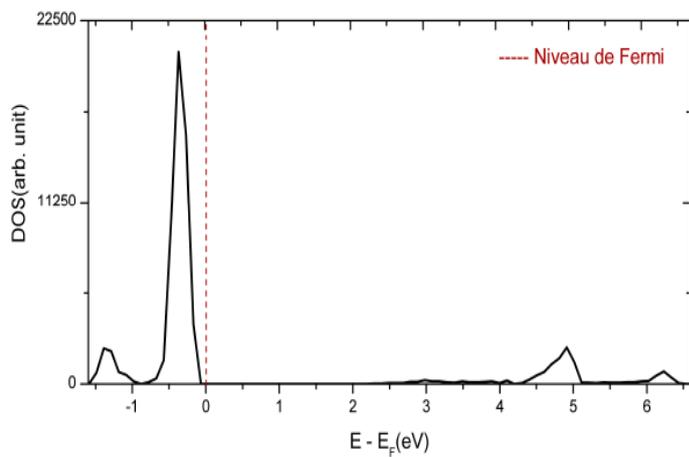
Devant l'absence de travaux théoriques et expérimentaux sur les propriétés électroniques de la surface $\text{SnO}_2(110)$ - dopée Rh, nous avons procédé à l'étude théorique de ses propriétés dans le but d'enrichir les résultats concernant le dopage de la surface d'oxyde d'étain au rhodium.

Pour cette raison, nous présentons dans cette partie une étude qualitative des résultats obtenus. Cette investigation est consacrée à l'analyse de la structure de bandes d'énergie, la densité d'états totale (DOS), projetées sur l'environnement des atomes Rh (LDOS) et sur les OAs (PDOS) des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$).

L'étude quantitative est réalisée en utilisant les résultats de l'analyse de la population de Mulliken obtenus par le mot clé (**PPAM**). Cette analyse nous a permis de calculer les charges totales sur chaque atome et de déterminer la charge de recouvrement entre proches voisins. De plus, on a déterminé l'état d'oxydation des atomes en surface.

L'évolution en fonction du rapport Rh/Sn de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états totale (DOS) des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$), est représentée sur la figure 6.4.

Les diagrammes de la structure de bandes d'énergie pour les quatre concentrations montrent que nos structures sont caractérisées par un gap direct où le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM), se trouvent tous les deux au point Γ . De plus, la bande de valence est constituée des bandes plates et la bande de conduction est constituée de bandes fortement dispersées.



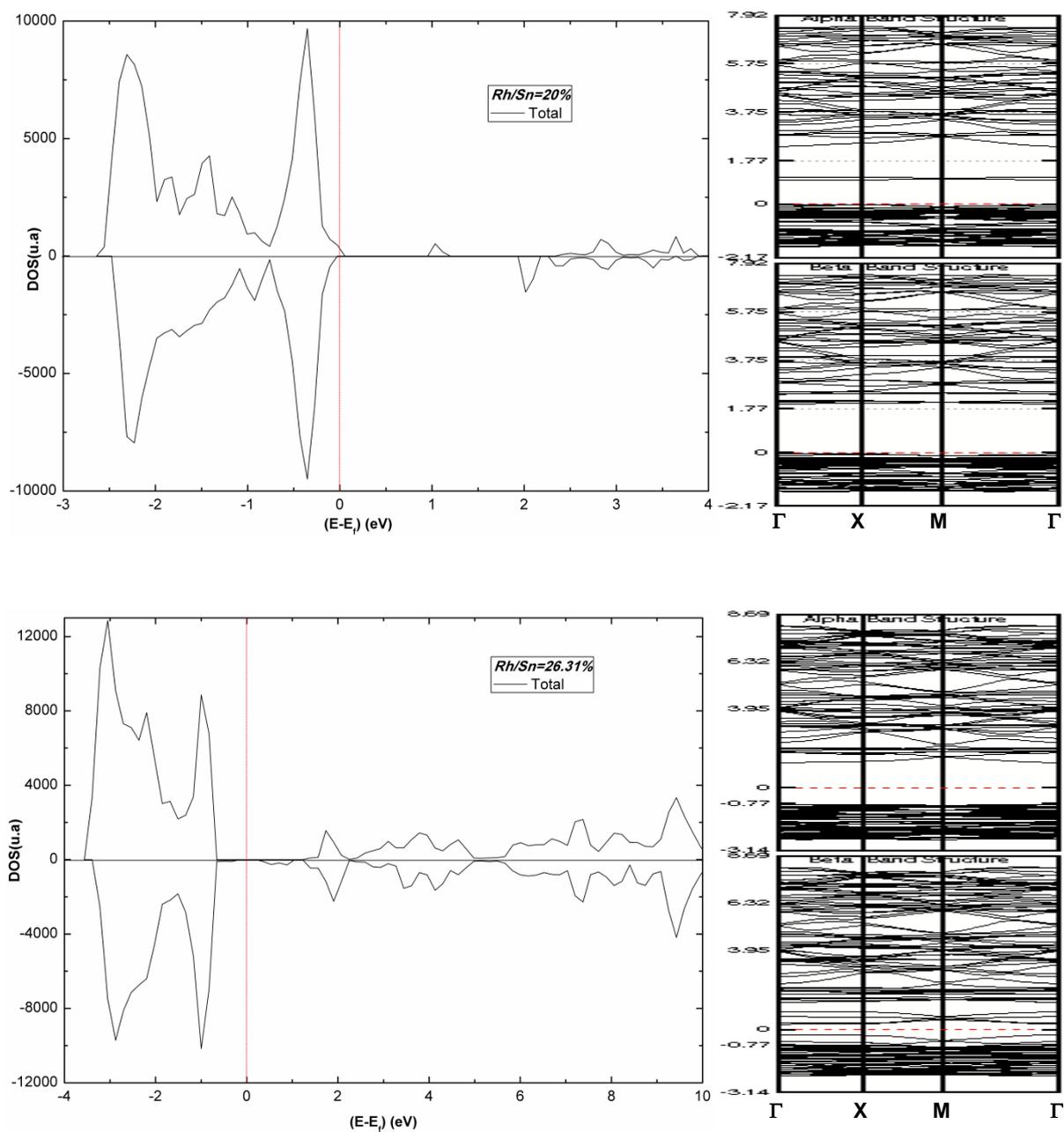


Figure 6.4 : Diagrammes de densité d'états totale (DOS) à gauche et de la structure de bandes d'énergie à droite des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$).

Les valeurs de l'énergie de la bande interdite calculée de ces diagrammes au point Γ sont représentées dans le tableau 6.3.

	0%	9.09%	14.28%	20%	26.31%
$E_g(\text{eV})$	2.81	2.68	2.88	2.65	2.17

Tableau 6.3 : Valeurs de l'énergie de gap des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$)

La variation de l'énergie de gap en fonction du dopage est représentée sur la figure 6.5.

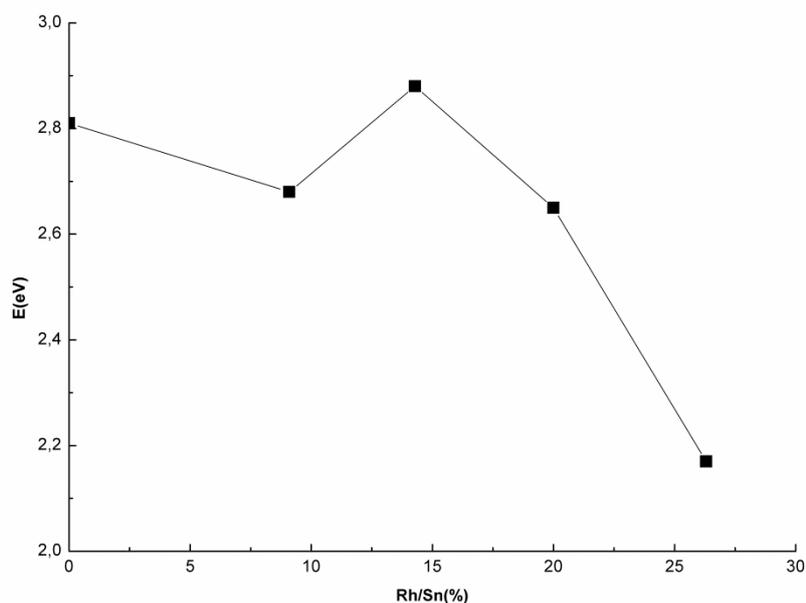


Figure 6.5 : Variation en fonction du dopage des énergies de gap des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=0, 2, 3, 4, 5$).

Cette variation montre que la présence des atomes de rhodium dans la matrice $\text{SnO}_2(110)$ a affecté son énergie de gap. Un seuil de concentration est présent pour $\text{Rh}/\text{Sn}=14.28\%$, où la valeur de gap est plus élevée que celle de $\text{SnO}_2(110)$ non dopée. On peut dire que notre système a une tendance vers l'état céramique. Pour des valeurs de concentration supérieures à 14.28% , l'énergie de gap a diminué jusqu'à la valeur 2.17eV pour 26.31% .

Pour déterminer la composition en orbitales atomiques du haut de la bande de valence (VBM) et du bas de la bande de conduction (CBM) nous avons représenté en premier la densité d'états projetée sur l'environnement des atomes des deux dernières couches atomiques où les atomes Rh sont présents (LDOS) figure 6.6. Ces figures nous ont permis de sélectionner parmi les atomes ceux qui contribuent dans la densité d'états.

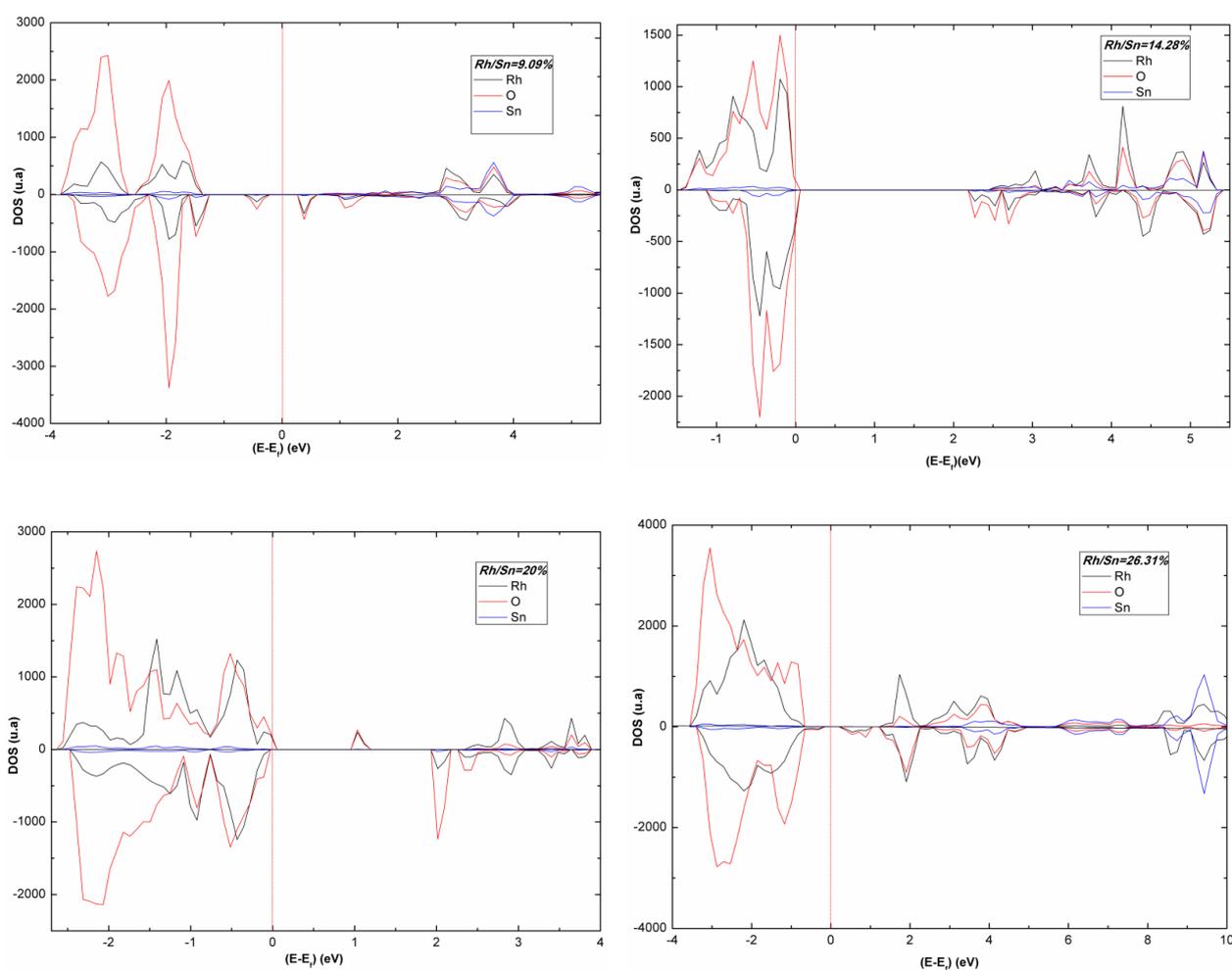


Figure 6.6 : Diagrammes de densité d'état projetée sur l'environnement local des atomes de rhodium (LDOS) de l'avant dernière couche atomique des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$).

D'après les figures de LDOS, nous constatons que la contribution dans la formation des VBM et CBM est due essentiellement aux atomes d'oxygène suivis par les atomes de Rh. La contribution des atomes de l'étain est négligeable devant l'O et le Rh. Pour le bas de la bande de conduction (CBM), la contribution est moins intense que la (VBM), mais dans cette partie la contribution des atomes d'oxygène est plus faible que les atomes de Rh et de Sn.

La composition en orbitales atomiques est vérifiée par la représentation des diagrammes de la densité d'états projetée sur les OAs des différents atomes intervenant dans la constitution de la (VBM) et la (CBM), figure 6.7.

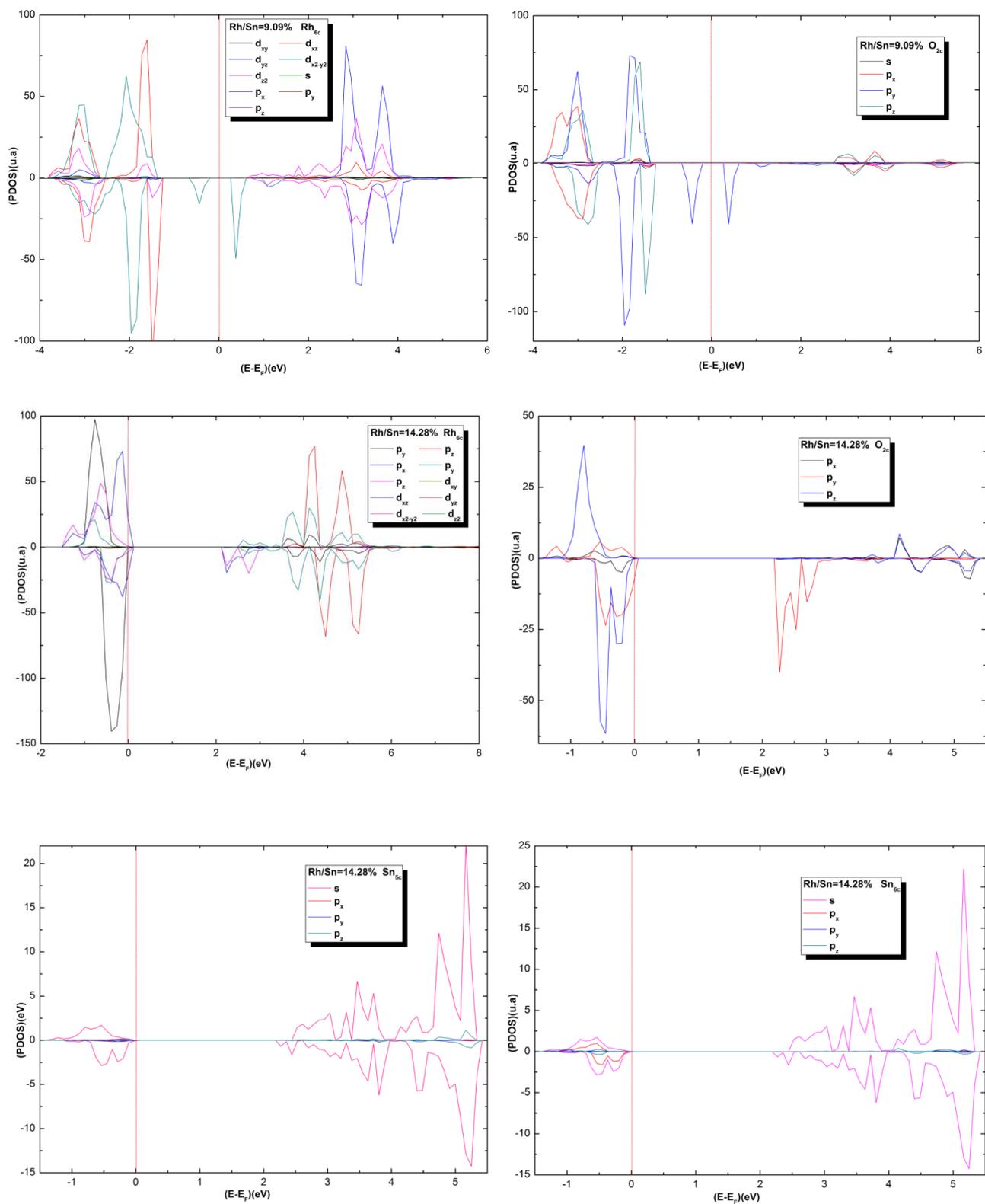
Dans l'analyse de ces diagrammes, nous avons pris en considération l'intensité de la densité d'états.

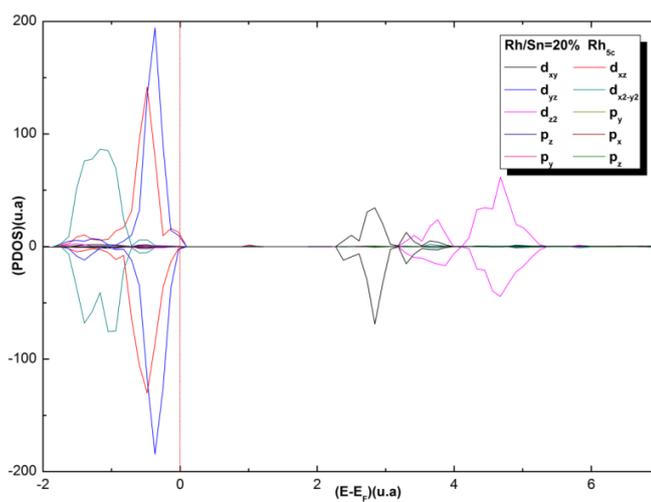
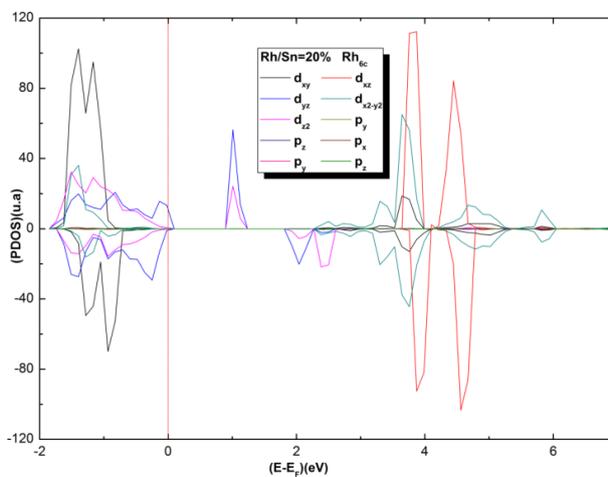
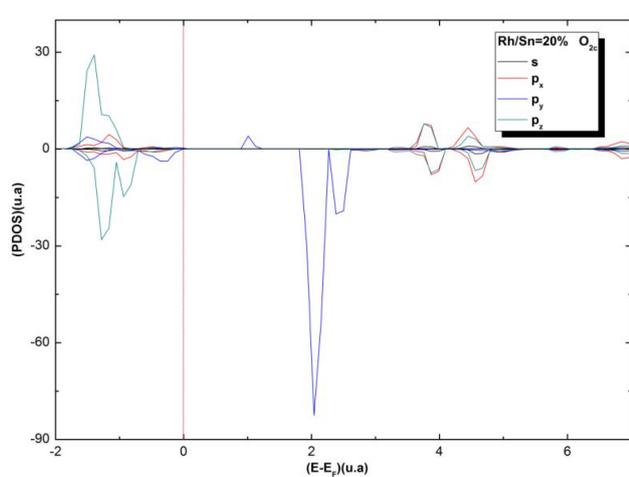
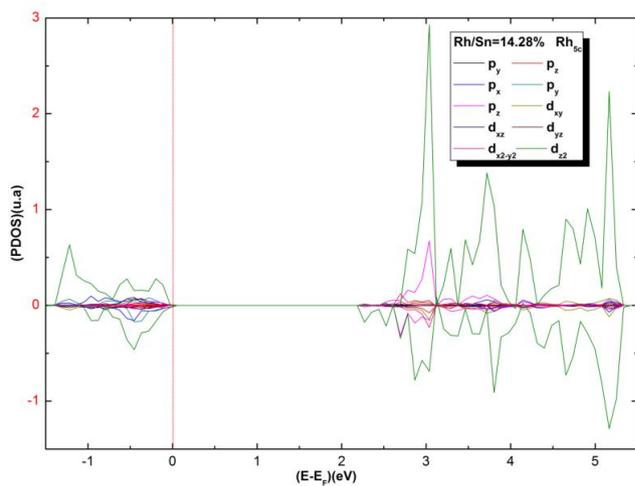
- Pour 9.09%, l'intensité de la PDOS est du même ordre pour l'oxygène et le rhodium, on constate alors que la (VBM) est constituée d'un mixage entre les OAs (d_{xz} et $d_{x^2-y^2}$) de Rh et les OAs (p_y , p_z) de O. Au voisinage de niveau de Fermi, des deux côtés, on remarque la présence des deux pics d'électrons beta résultant d'un mixage entre les OAs (d) de Rh et les OAs (p) de O. La (CBM) est composée des OAs (d_z^2 et d_{yz}) de Rh et une très faible contribution des atomes de O. La présence des OAs des atomes de Sn est négligeable.

- Pour 14.28%, la contribution des OAs des atomes de Rh a augmenté par rapport à l'oxygène et l'étain. On trouve que la (VBM) est composée d'un mixage entre les OAs (p , d) de Rh et (p) de O. Dans la (CBM), il y a contribution des OAs (s) de l'étain faible. Le bas de la bande de conduction est formé des OAs (p) de Rh. Nous avons également tracé la (PDOS) des Sn pour montrer que sa contribution est d'intensité négligeable de l'ordre de (3 u.a).

- Pour les pourcentages 20% et 26.31%, on trouve la même composition avec des rétrécissements de la largeur de la bande interdite causée par la présence des états dans la bande interdite ; ces états représentent les OAs (d) de Rh.

Cette analyse est confirmée par les figures de la charge différentielle représentées dans le tableau 6.4.





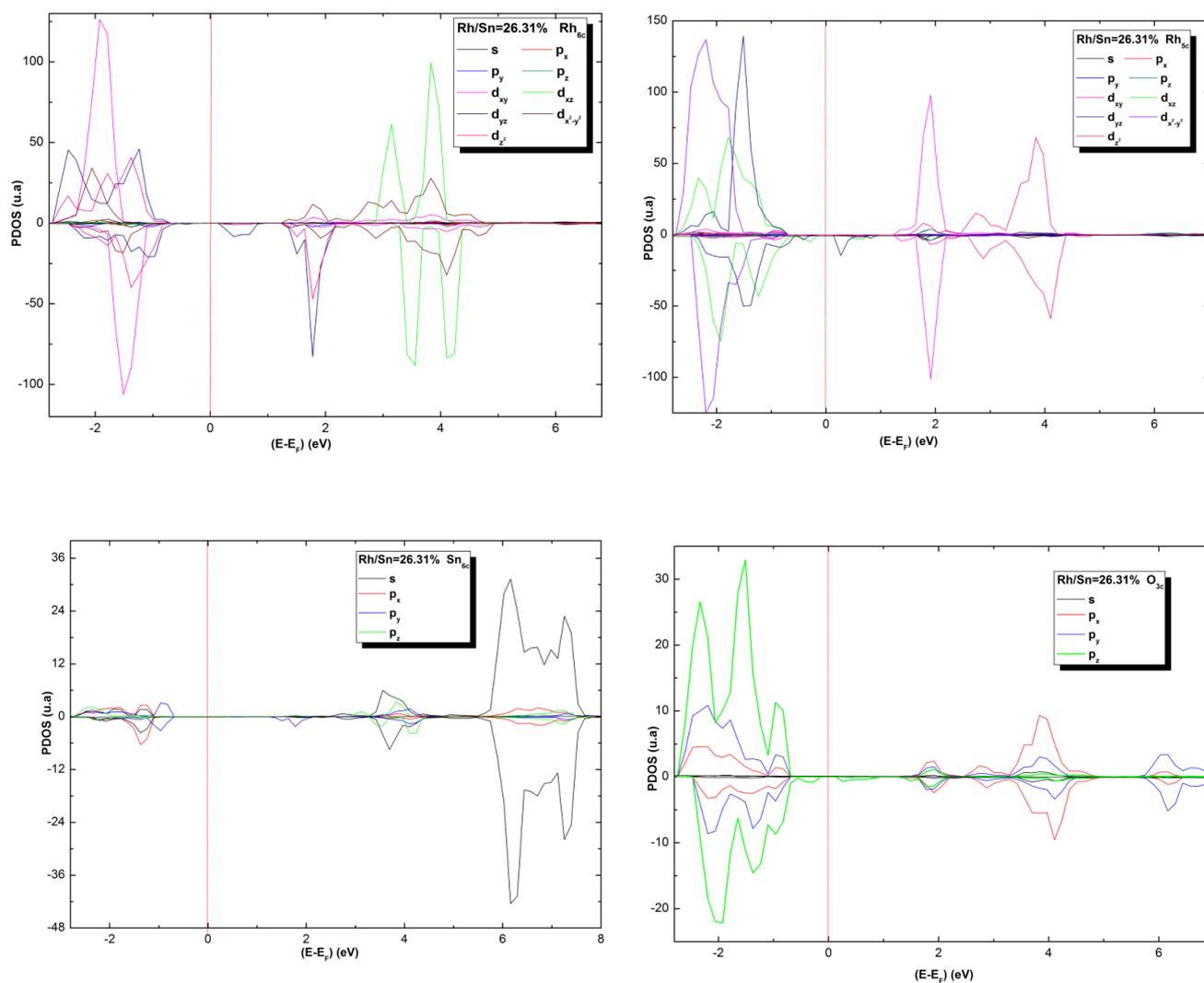


Figure 6.7 : Densité d'état projetée sur les OAs des ions Rh_{6c} , Rh_{5c} , O_{2c} , O_{3c} et Sn_{6c} (PDOS) au niveau des surfaces pour $Rh/Sn=9.09\%$, 14.28% , 20% et 26.31% .

	Plan (110)	Plan ($\bar{1}\bar{1}0$) (P1)	Plan ($\bar{1}\bar{1}0$) (P2)
0%			
9.09%			
14.28%			

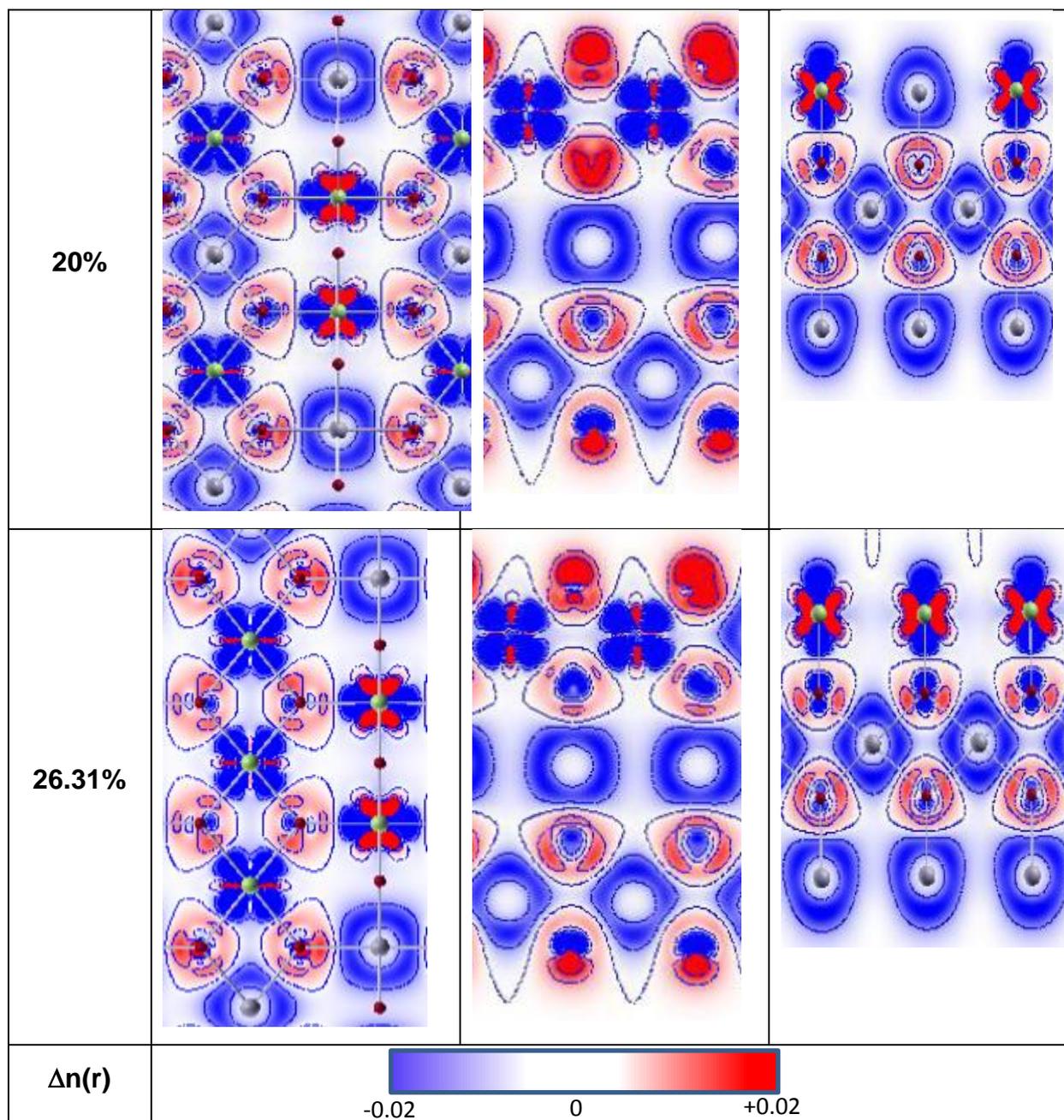


Tableau 6.4 : Densité de charge différentielle $\Delta n(r)=n(\text{SnO}_2(110)\text{-dopé Rh})-n[(\text{SnO}_2(110))\text{-}n(\text{Rh})]$, la charge différentielle varie entre -0.02 et +0.02. Les charges positive et négative sont représentées par les couleurs rouge et bleue respectivement, la couleur blanche signifie une charge nulle. (P1) et (P2) sont les plans \perp à la surface d'extrémité $\text{Sn}_{5c}(\text{Rh}_{5c})$ et O_{2c} , respectivement.

Les figures du tableau 6.4, représentent la densité de charge différentielle de l'avant dernière couche atomique composée des ions Sn, Rh et O (parallèle au plan (xoy)) contenant les ions (Sn_{6c} , Sn_{5c} , Rh_{6c} , Rh_{5c} , O_{3c}) et les deux plans parallèles à la direction [110] de la surface $\text{SnO}_2(110)$ et contenant, respectivement, les ions (Sn_{6c} , Rh_{6c} , O_{2c} , O_{s2c}) et (Sn_{5c} , Rh_{5c} , O_{s2c}).

Nous avons représenté la densité de charge différentielle de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée pour la comparaison. La densité de charge différentielle pour les systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopée Rh est tracée à l'aide du programme de visualisation XCrysDen.

L'analyse de la densité de charge différentielle des électrons $n_\alpha+n_\beta$ montre clairement que pour **9.09%**, les OAs intervenant dans la liaison au niveau du plan de la surface sont « $3p_y$ » et « $3d_{xy}$ » de l'ion Rh_{6c} en hybridation avec les OAs « p_y » des O_{3c} . Un transfert de charge intéressant est noté entre les OAs de O_{3c} (absence totale de la couleur bleue) et Rh_{6c} (augmentation des tailles des lobes des OAs « p_y »).

Pour le plan (P1), le transfert de charge était entre « p_z » de O_{2c} et « $3d_{xz}$ » de Rh_{6c} tandis que le plan (P2) est semblable à celui de 0%. Pour le reste des dopages **14.28%**, **20%** et **26.31%**, on remarque que la liaison est assurée par les OAs de « $3d_{xy}$ » et « $3p_y$ » de Rh_{6c} en hybridation avec les OAs « p_z » des O_{2c} pour le plan de la surface.

Dans le plan (P1), qui englobe les OAs « p_z » de O_{2c} et « $3d_{xz}$ » de Rh_{6c} , le transfert de charge se produit de l'oxygène vers les Rh. Par contre dans le plan (P2), les OAs intervenant sont « p_z » et « $3d_{xz}$ » de Rh_{5c} et « p_z » de O_{s2c} et le transfert se fait de Rh vers les O_{s2c} .

L'intervention des OAs e_g (d_{xy} et d_{xy}) dans la liaison signifie que l'entourage des ions Rh dans le système est un environnement octaédrique donneur formé par les ions d'oxygène. Et comme il est connu que le champ cristallin dans ce cas est faible, par conséquent l'état de spin est élevé.

6.4.1.2. L'analyse de la population de Mulliken (PPAN)

Les variations des longueurs de liaisons apportées par la relaxation, ont une influence directe sur la distribution de charge des ions de la surface. Ceci est vérifié par l'analyse de la population de Mulliken. Les résultats obtenus de la population de Mulliken sont représentés sur la figure 6.8, où nous avons choisi une cellule primitive représentative de la matrice $\text{SnO}_2(110)$.

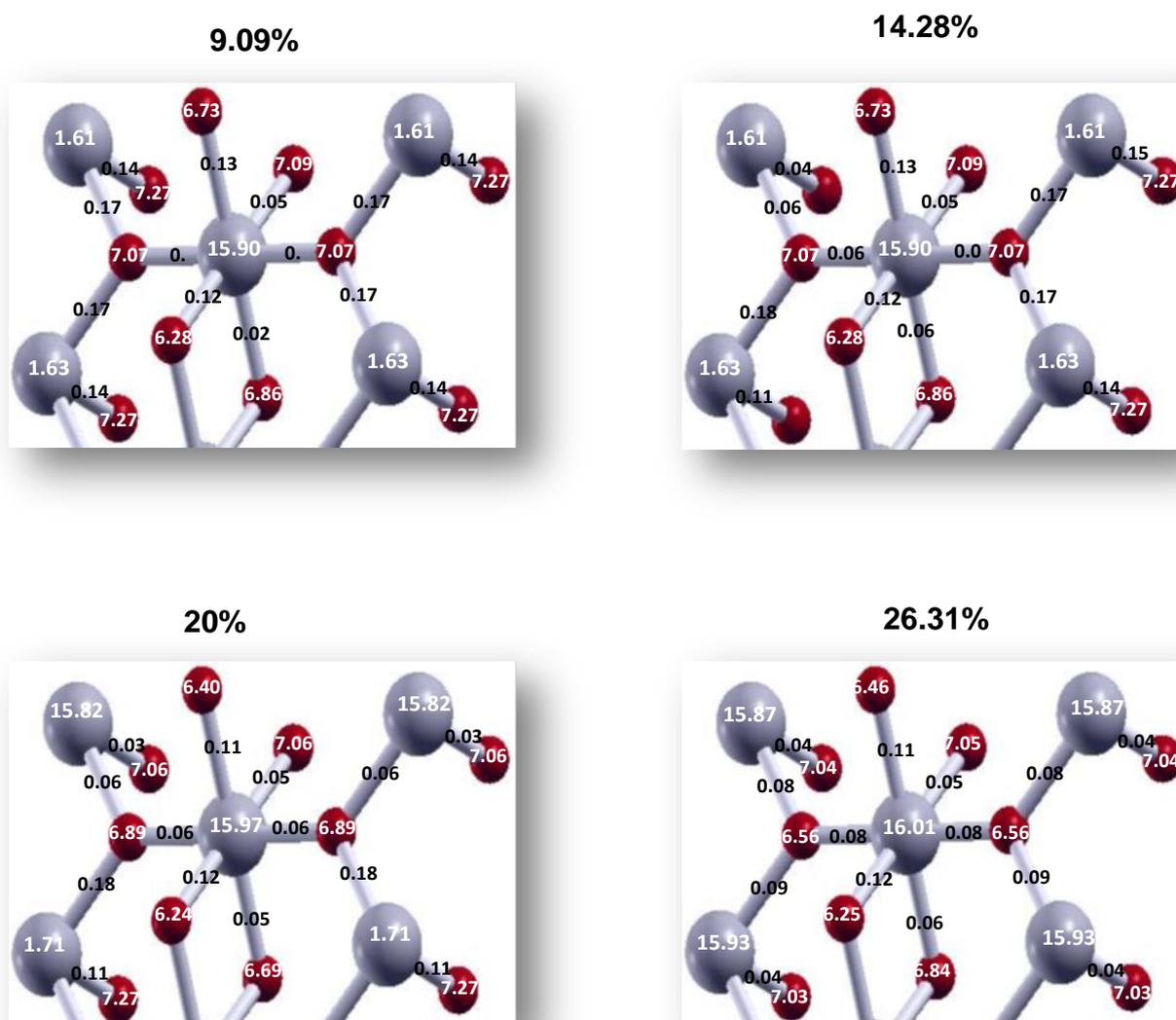


Figure 6.8 : La charge totale et la charge de recouvrement entre les proches voisins de Rh dans la cellule primitive des systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2,3,4,5$).

La figure 6.8 montre que la charge de recouvrement entre O_{3c} et Sn_{5c} de ($\sim 0.17|e^-|$) est plus consistante qu'avec Sn_{6c} ($0.06|e^-|$) et Rh_{6c} ($\sim 0.008|e^-|$). De plus, nous constatons que les valeurs des charges de recouvrement sont plus importantes entre O_{2c} et Sn_{6c} ou Rh_{6c} , elles varient entre $0.12|e^-|$ et $0.241|e^-|$.

En outre, la charge totale des ions de la surface a été atténuée. Pour les ions Rh, la charge totale est passée de $17|e^-|$ donnée dans la base des orbitales atomiques de départ à $15.90|e^-|$ pour 9.09% et 14.28%, et à $15.97|e^-|$ pour 20% et à $16.01|e^-|$ pour 26.31%. Les oxygènes O_{3c} et O_{s2c} ont aussi subi des variations de la charge totale ($\sim 7|e^-|$), plus grande que celle des O_{2c} ($\sim 6.5|e^-|$). Ces valeurs des charges sur et autour des ions de la surface nous a renseigné sur la nature de liaison au niveau de la surface.

Ainsi, si on revient au tableau des figures de la charge différentielle, on remarque que la symétrie des OAs dans le plan parallèle à la surface n'est pas maintenue dans le plan perpendiculaire à la surface. Le premier indique qu'il n'y a pas de charge commune entre les atomes de la surface d'où le caractère ionique de liaison. Alors que le deuxième indique l'existence d'un chevauchement entre les OAs donc la présence d'une charge au niveau des liaisons. On peut dire dans ce cas, que le caractère covalent est mis en jeu entre les atomes de la couche externe et la couche interne.

En conclusion, on peut dire que la nature de liaison dans nos systèmes est de type iono-covalent.

L'état d'oxydation calculé et représenté dans le tableau 6.5 montre que les configurations électroniques des ions Sn^{+2} et O^{-2} utilisées dans les BSs ont été modifiées. On note ainsi, une augmentation pour Sn et une diminution pour O. Par contre, pour les Rh il y a diminution de l'état d'oxydation.

Comme les Rh ont remplacé les ions Sn dans la cellule, on constate alors une diminution de charge au niveau de la surface, signifiant clairement une tendance vers l'état céramique.

Ce résultat est très intéressant de point de vue expérimental, car la substitution de Sn au Sb [151] a augmenté la conductivité de la surface, par contre le Rh [150] a diminué cette dernière.

	Rh _{6c}	Rh _{5c}	O _{s2c}	O _{2c}	O _{3c}	Sn _{5c}	Sn _{6c}
0%	/	/	-1.24	-1.06	-1.20	+2.39	+2.33
9.09%	+1.09	/	-1.09	-0.73	-1.19	+2.36	+2.32
14.28%	+1.07	+1.18	-1.08	-0.53	-1.18	+2.30	+2.32
20%	+1.02	+1.17	-1.06	-0.40	-1.06	+2.28	+2.32
26.31%	+0.99	+1.13	-1.05	-0.46	-1.04	/	+2.32

Tableau 6.5: Etat d'oxydation de Sn, O et Rh pour les systèmes SnO₂(110) –dopés Rh avec Rh/Sn=0 – 26.31%.

6.4.1.3. Propriétés magnétiques des systèmes Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x}(x=2,3,4,5)

Nous avons optimisé manuellement l'état de spin de chaque système, et calculé le moment magnétique par unité de magnéton de Bohr (μ_B).

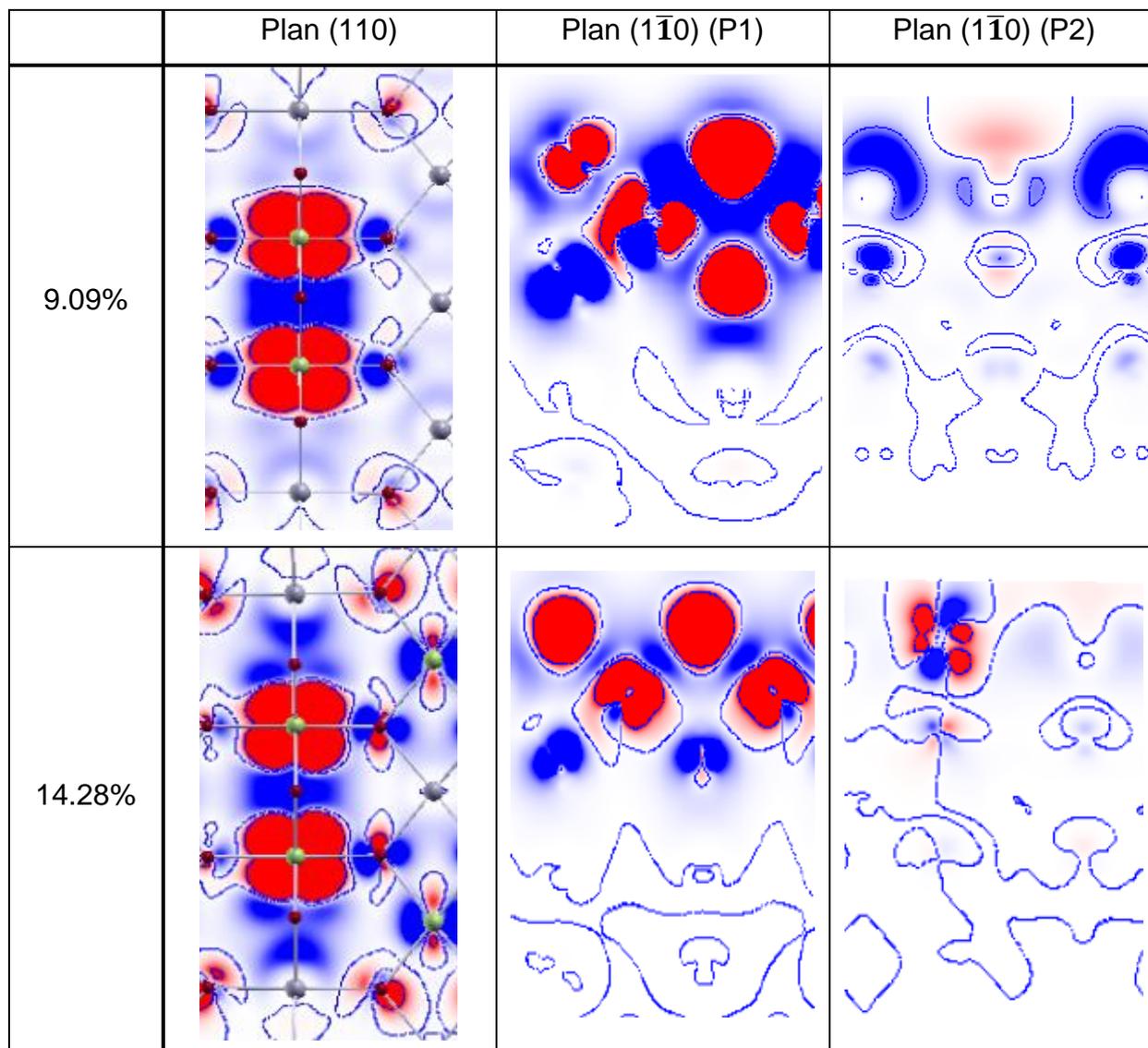
L'ordre ferromagnétique est vérifié dans notre étude en calculant la différence ΔE entre les énergies de l'état ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) du même système. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 6.6.

	0%	9.09%	14.28%	20%	26.31%
μ (μ_B)	0	4	6	4	10

Tableau 6.6: moment magnétique des systèmes SnO₂(110) –dopés Rh avec Rh/Sn=0 – 26.31%.

Les figures de la densité de charge différentielle confirment l'état magnétique de nos systèmes. La localisation du moment magnétique est possible et ceci par la représentation de la densité de charge différentielle des électrons n_α - n_β (tableau 6.7).

Les figures de la charge différentielle des électrons $n_{\alpha}-n_{\beta}$ nous montrent que cette charge est cumulée sur les ions Rh entourés par les oxygènes O_{2c} , O_{s2c} et O_{3c} qui forment un octaèdre déformé selon la direction $[1\bar{1}0]$ reconnue par l'effet de Jahn-Teller.



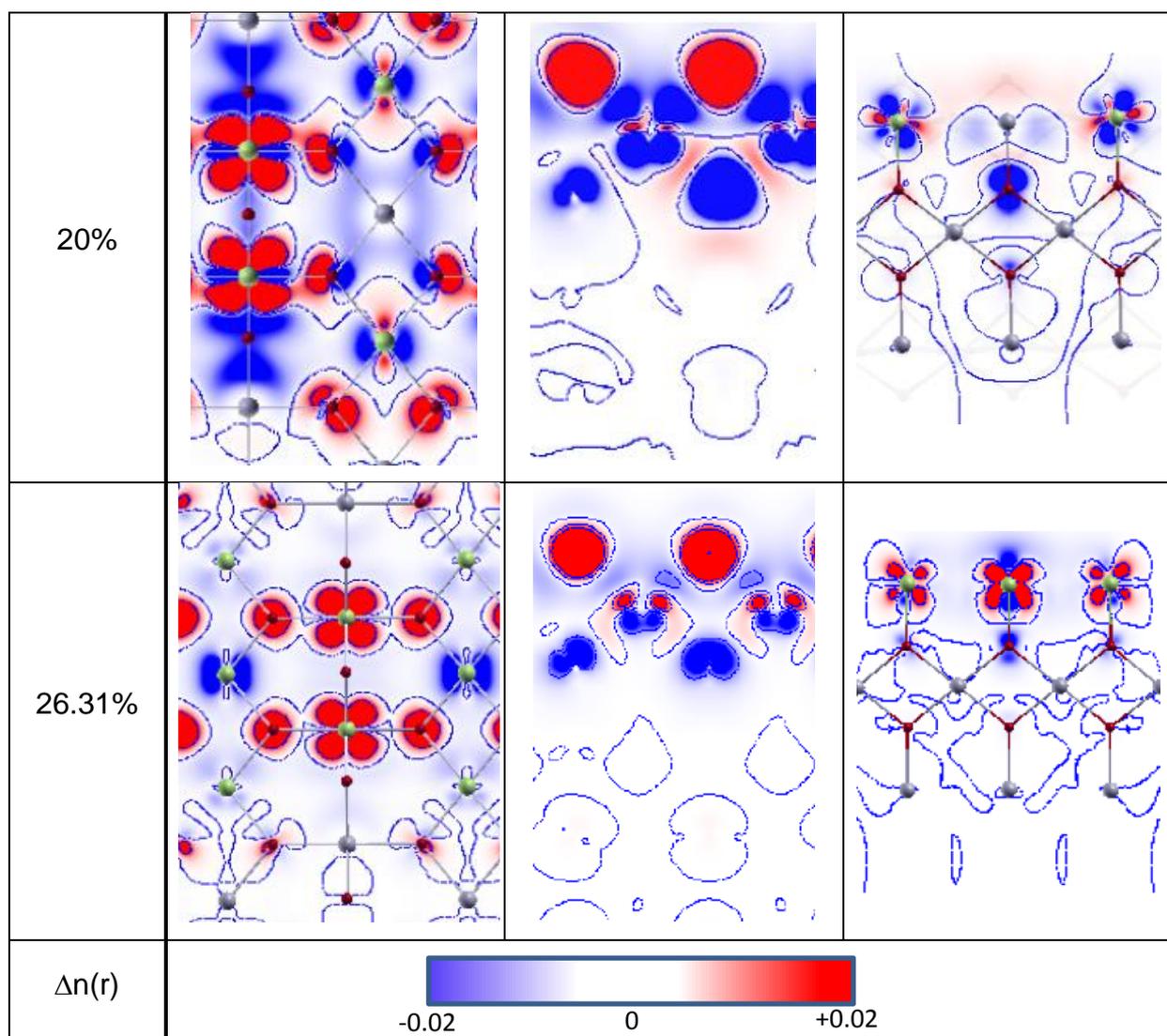


Tableau 6.7 : Densité de charge différentielle des électrons $n_\alpha - n_\beta$ pour Rh/Sn=0 \rightarrow 26.31%.

La comparaison entre nos résultats obtenus pour le dopage de la surface $\text{SnO}_2(110)$ à l'antimoine Sb [151] et Rh [150], nous permet de constater que l'antimoine a amélioré les propriétés électroniques de la surface telles que la résistance et la conductivité sans aucune modification des propriétés magnétiques de la surface. Par contre, le Rh a affecté à la fois les propriétés électroniques et magnétiques de la même surface.

6.4.2. Systèmes $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}$ ($x=2, 3, 4, 5$) antiferromagnétiques

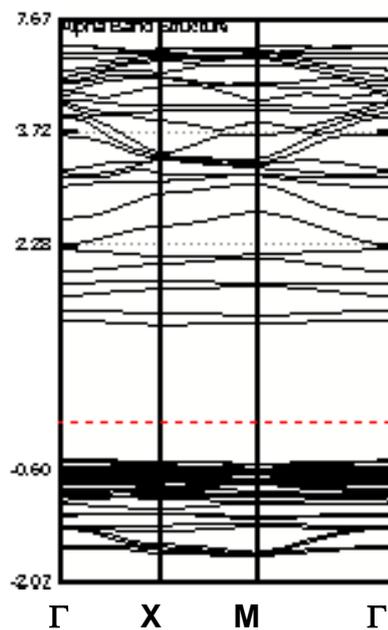
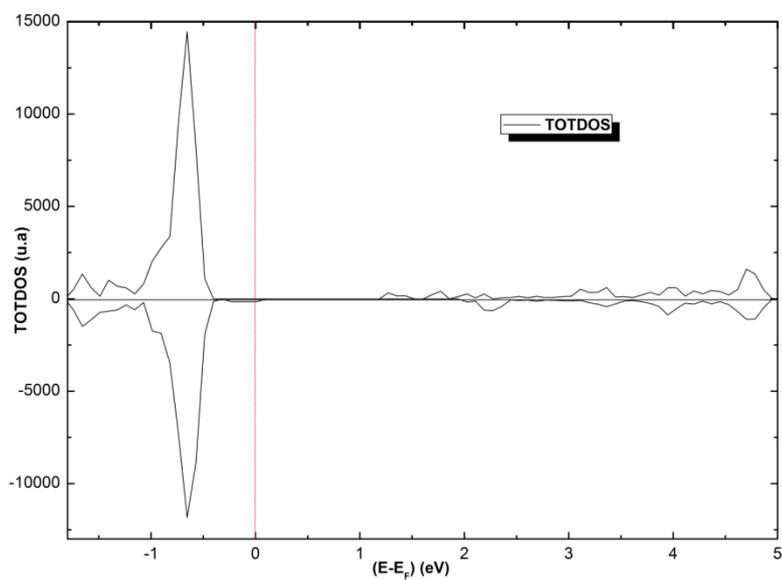
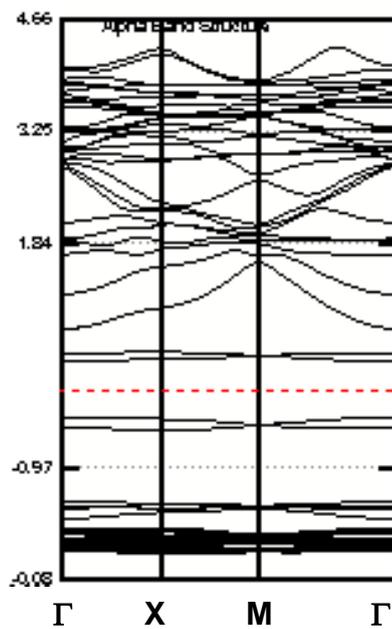
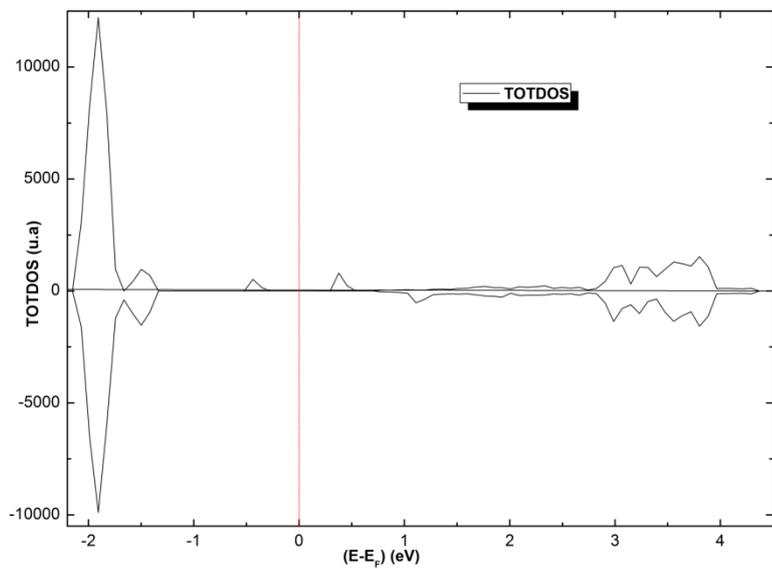
L'état antiferromagnétique de la surface $\text{SnO}_2(110)$ – dopée Rh représente une partie très intéressante de notre travail de thèse pour compléter l'étude des propriétés magnétiques de ces systèmes. Notre but est de vérifier que ces systèmes favorisent l'état ferromagnétique ou antiferromagnétique. Pour cette raison, on s'intéresse dans cette partie uniquement aux structures de bandes d'énergie et les densités d'états.

Dans cette optique, nous avons maintenu les mêmes conditions de calculs précédentes. Avec le programme Crystal, l'état antiferromagnétique est vérifié si le programme converge avec une valeur nulle de Spinlock. Une fois l'énergie totale de l'état antiferromagnétique est obtenue, nous calculons la différence $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$, et sur la base des valeurs obtenues de cette différence, nous discuterons l'ordre magnétique dans nos systèmes.

6.4.2.1. Analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états

La figure 6.9 représente les structures de bandes d'énergie des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopés Rh antiferromagnétique. Nous avons présenté les structures des bandes d'énergie pour les électrons alpha parce que pour l'état antiferromagnétique les deux structures sont équivalentes.

Nous constatons que ces structures sont à gap direct, où les deux bandes (VB) et (CB) ont la même allure que celle de l'état ferromagnétique. La bande (VB) est formée des bandes plates contrairement à la bande (CB) qui est constituée de bandes fortement dispersées.



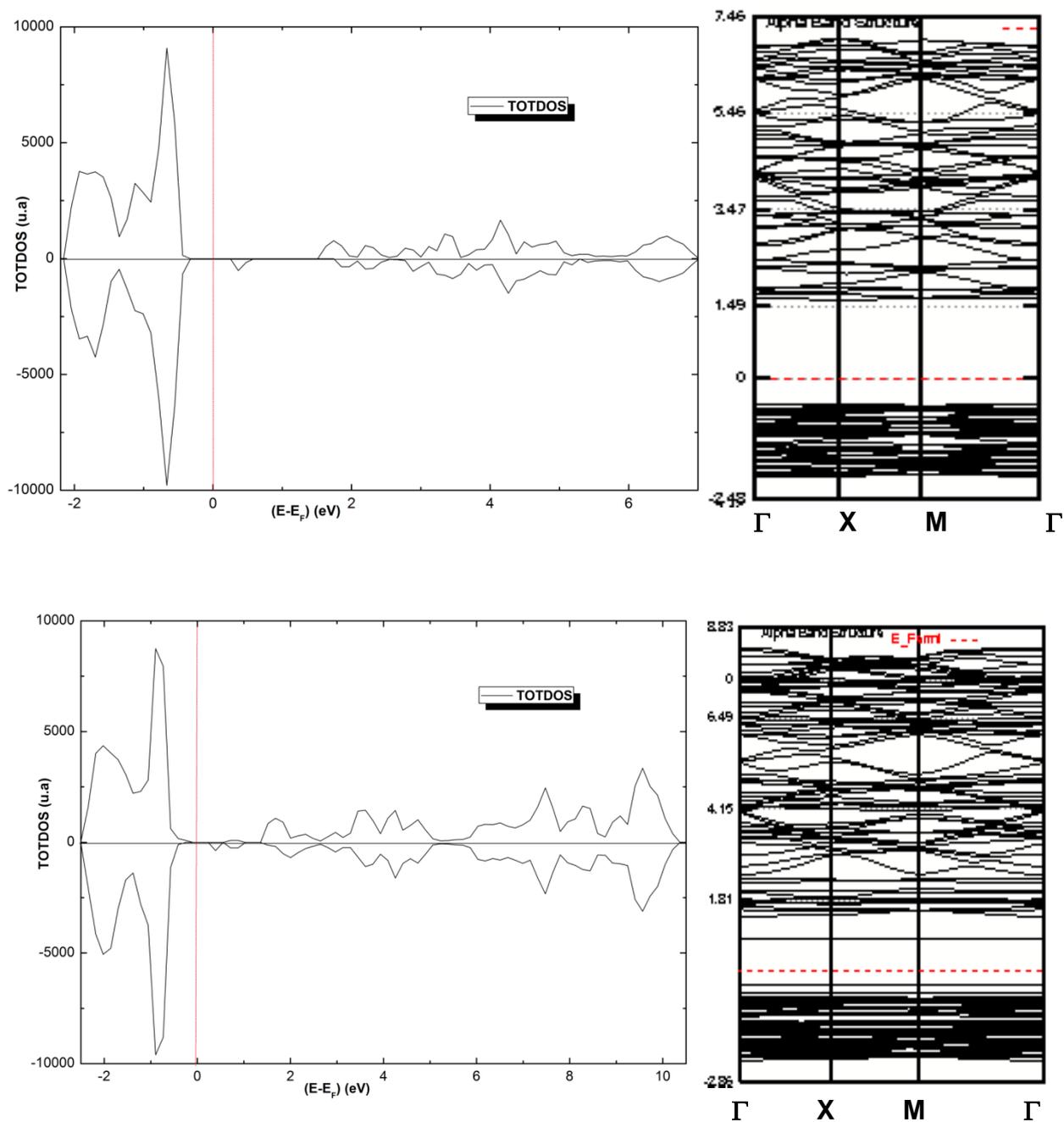


Figure 6.9 : Diagrammes de structure des bandes d'énergie à droite et de la densité d'états totale à gauche de l'état antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopés Rh, Rh/Sn=9.09% \rightarrow 26.31% dans l'ordre.

Les valeurs des énergies de gap retirées de ces structures sont représentées dans le tableau 6.8.

Rh/Sn (%)	9.09%	14.28%	20%	26.31%
E_g (eV)	2.27	1.59	1.83	0.81

Tableau 6.8 : Energie de gap correspondante aux systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopés Rh, Rh/Sn=9.09%-->26.31%.

La variation de l'énergie de gap en fonction du dopage est représentée sur la figure 6.10. Nous avons représenté dans la même figure l'énergie de gap pour l'état ferromagnétique. On remarque que les valeurs des énergies de gap dans les cas antiferromagnétique sont plus petites que celles de l'état ferromagnétique, mais l'allure a conservé la même forme.

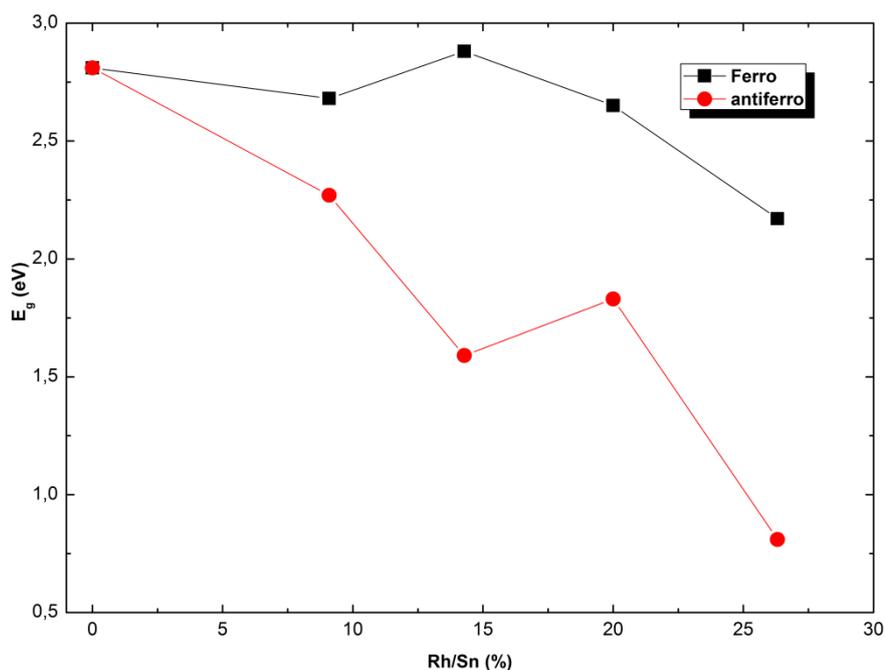
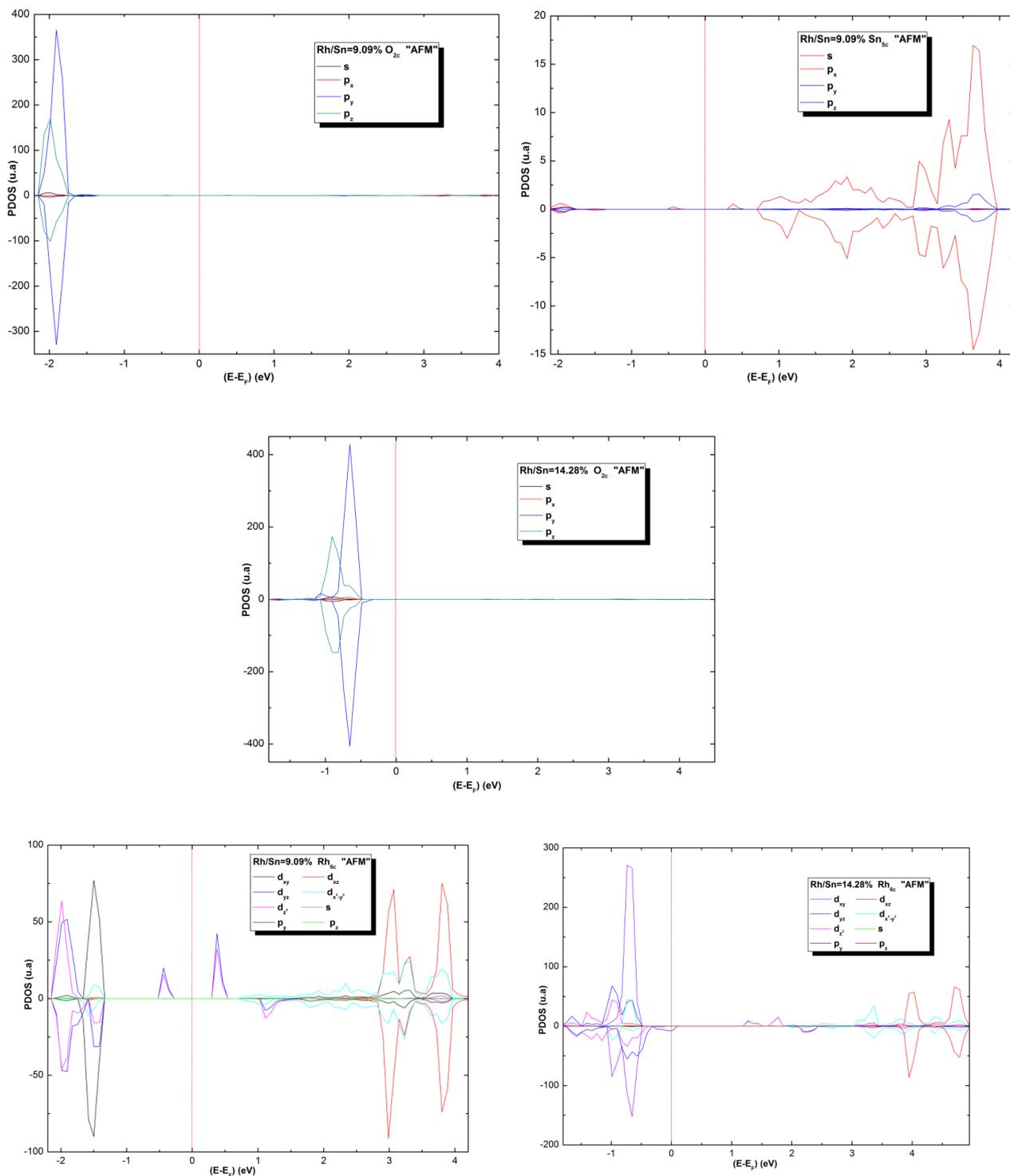
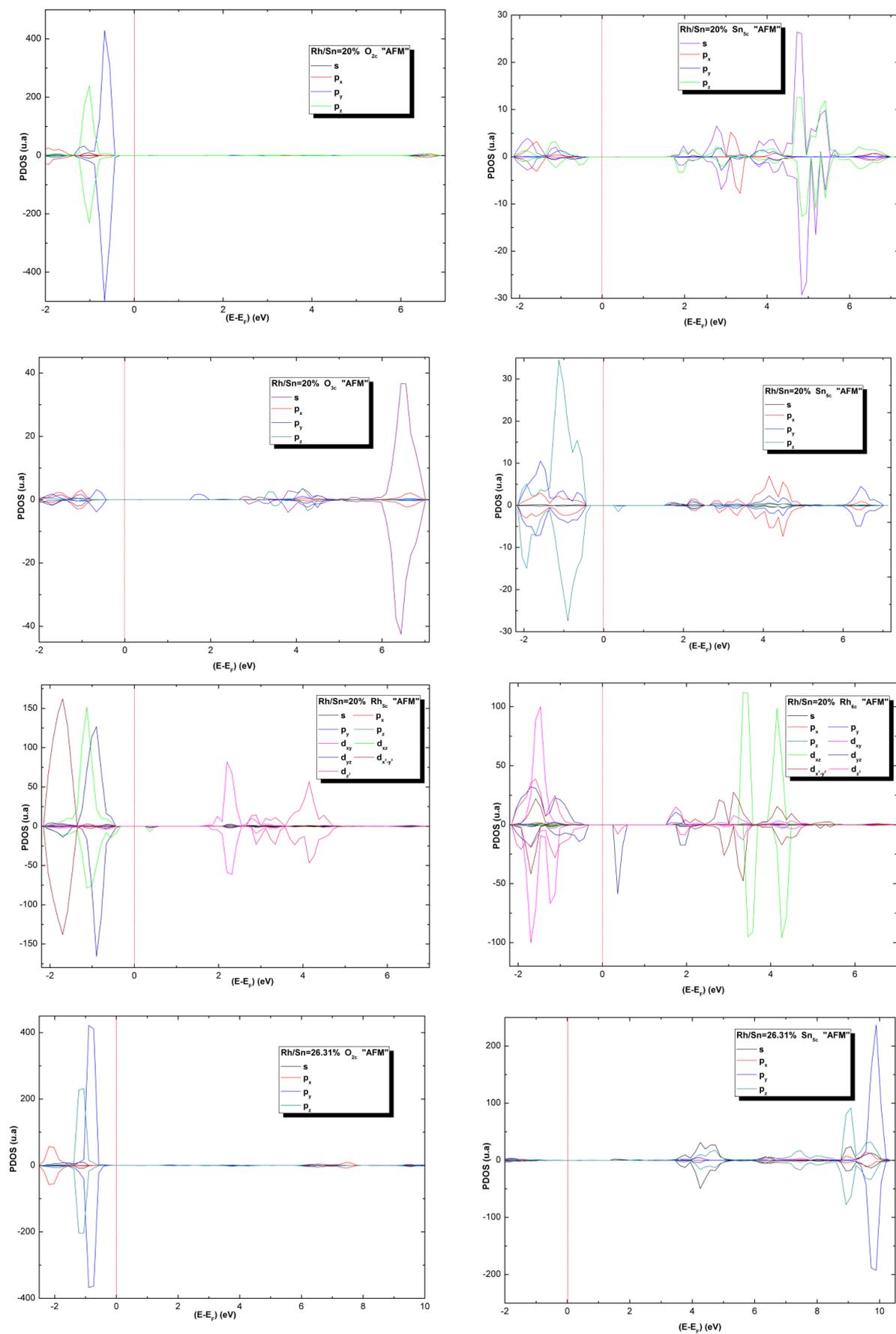


Figure 6.10 : Variation des énergies de gap des états ferromagnétique et antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopés Rh pour Rh/Sn=9.09% → 26.31%.

La composition en OAs du haut de la bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM) est déterminée à travers les densités d'états projetées sur les OAs, représentées sur la figure 6.11.





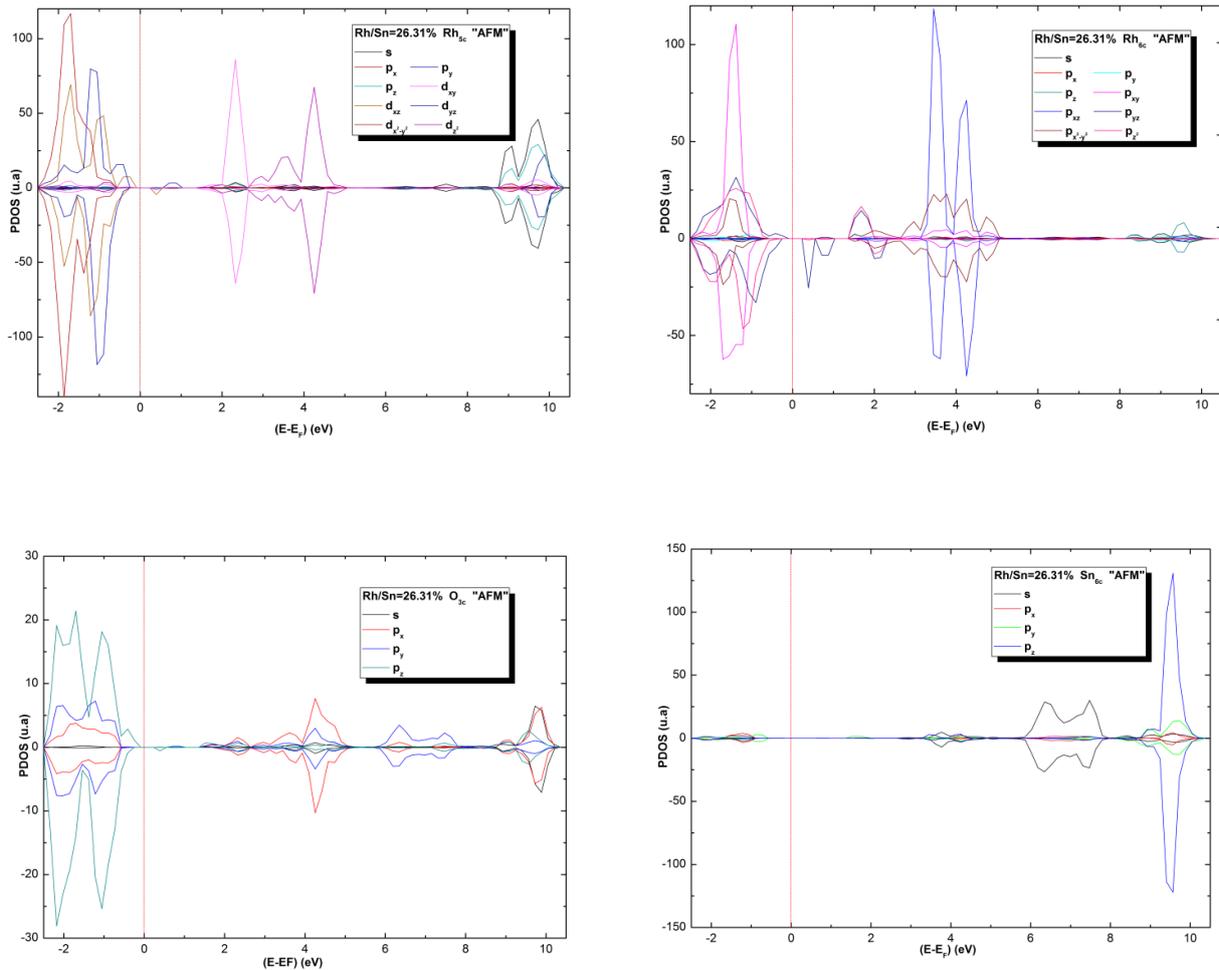


Figure 6.11 : Projection de la densité d'états sur les OAs (PDOS) des atomes de la surface des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopés Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$.

L'analyse de ces diagrammes montre que dans tous les cas la (VBM) est composée d'une hybridation des OAs ($2p$) des oxygènes et les OAs (d) des rhodiums. Par contre la (CBM) est composée des OAs (d) de Rh et un peu plus loin de l'énergie de Fermi où on trouve les OAs (s) des Sn.

Plus précisément, les OAs intervenant dans la (VBM) pour $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\%$ sont les OAs (d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$) des atomes Rh et les OAs (p_y et p_z) de O. et la même composition existe dans tout le reste des cas mais avec des contributions différentes.

Ces contributions nous conduisent à déduire que les OAs des atomes Rh ont subi un éclatement (levée de dégénérescence). Les figures de la densité de charge différentielle représentées dans le tableau 6.9, confirment nos déductions.

Tableau 6.9 : Densité de charge différentielle de l'état antiferromagnétique des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopés Rh, $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% \rightarrow 26.31\%$. Nous avons utilisés la même échelle que les cas précédents.

6.4.2.2. Paramètre d'échange d'Heisenberg J

Pour calculer le terme d'échange d'Heisenberg, nous avons utilisé la formule suivante : $\Delta E = NZJs^2$

Où : ΔE est la différence entre l'énergie de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique (AFM) calculée précédemment.

Z : est le nombre de proches voisins,

N et s : sont respectivement les nombres d'éléments magnétiques et de spin (dans notre cas pour le Rh).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 6.10.

Rh/Sn (%)	9.09%	14.28%	20%	26.31%
ΔE (eV)	1.96	1.88	0.21	0.36
J (eV)	0.03	0.31	0.105	0.018

Tableau 6.10: Différence entre l'énergie de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique ΔE et intégrale d'échange J des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopés Rh avec $\text{Rh}/\text{Sn}=9.09\% - 26.31\%$.

D'après ces résultats, les valeurs de la différence d'énergie $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ est faible et positive, signifiant que l'interaction magnétique est à courte distance et favorise l'ordre ferromagnétique. De même, les valeurs numériques calculées pour le paramètre d'échange d'Heisenberg sont très faibles par rapport aux systèmes ferromagnétiques tels que par exemple La_2NiO_4 et La_2CuO_4 [158], où les valeurs sont égales à 9.2meV et 36.1meV, respectivement. On en conclut que nos systèmes favorisent l'ordre ferromagnétique local.

6.5. Conclusion

En résumé, nous avons étudié à l'aide du programme CRYSTAL03 et en utilisant la méthode SCF-LCAO-DFT avec la fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ – dopés Rh pour plusieurs taux de dopage, 0%, 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%. Des améliorations des propriétés ont été rapportées par les impuretés Rh. Des valeurs de moment magnétiques de spin ont été déterminées au voisinage des atomes de Rh. Les valeurs faibles de la différence des énergies des états ferromagnétique et antiferromagnétique et de paramètre d'échange d'Heisenberg signifient que les systèmes $\text{SnO}_2(110)$ –dopés Rh présentent un ordre ferromagnétique local. Une liaison iono-covalente résultante d'une hybridation au voisinage de niveau de Fermi entre les OAs de Rh et O.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette thèse a permis l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2(110)$ –dopée Rh à l'aide du programme CRYSTAL03, avec des concentrations appropriées. Le mode de dopage choisi est par substitution des ions de Sn aux ions de Rh.

La recherche bibliographique réalisée nous a permis de constater que les travaux théoriques et expérimentaux des systèmes $\text{SnO}_2(110)$ -dopés Rh avec des taux de dopage assez élevés restent un domaine de recherche très faiblement investi voire inexistant. Notre travail s'inscrit directement dans l'optique de contribuer et d'enrichir les études de ce type de systèmes.

Après une brève description des approches théoriques utilisées dans cette étude et une description générale des fondements de la théorie du magnétisme, nous avons commencé nos calculs par l'étude des propriétés des nanoparticules de métal de rhodium pour une taille variant entre 2 et 13. Ayant été démontré que les particules de métal Rh possèdent un moment magnétique intéressant comparable à celui de Fe, Co, Ni (ex : $\mu=3\mu_B$ pour le dimère Rh_2), par contre, à partir de la taille 13, ce moment a tendance à s'affaiblir jusqu'à la valeur 0. Contrairement aux nanoparticules de Pd où la valeur du moment magnétique reste toujours faible par rapport au Rh, nous notons que le cristal de rhodium est caractérisé par un moment magnétique nul.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques.

La surface $\text{SnO}_2(110)$, qui connaît depuis la dernière décennie un intérêt spécial sur le plan technologique et industriel, a fait l'objet d'une bonne partie de cette thèse. Comme les propriétés structurales et électroniques de cette surface ont fait l'objet d'une autre étude parallèlement à la nôtre dans notre équipe de recherche (thèse de doctorat), nous avons de ce fait, focalisé notre attention sur l'état de spin de cette dernière. L'optimisation de la différence entre les électrons alpha et beta ($n_\alpha - n_\beta$) a montré que l'état stable, qui répond au critère que l'énergie totale est minimale, de la surface $\text{SnO}_2(110)$ correspond à $n_\alpha - n_\beta = 0$, signifiant clairement que la surface de l'oxyde d'étain n'est pas magnétique. Ce résultat est en bon accord avec les

résultats expérimentaux et théoriques publiés sur la surface SnO₂(110), et qui ont montré que le magnétisme de la surface est dû aux déficits en oxygène.

A la fin, nous avons largement étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface SnO₂(110) –dopée au Rh avec des pourcentages élevés.

Devant l'absence des résultats expérimentaux concernant le dopage de SnO₂(110) au Rh, nous avons consulté d'autres travaux de dopage de SnO₂(110) aux métaux de transition, tels que le Fe, Co, Cu, Mn, ...etc. pour avoir une idée sur le taux de dopage. Nous avons trouvé que les pourcentages possibles sont 0% (surface stœchiométrique), 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%. La réalisation théorique de ces pourcentages nécessite l'utilisation de la supercellule. La supercellule convenable est (4x2x1) contient 144 atomes, ce qui nécessite l'utilisation de calcul parallèle.

Nous avons montré que la relaxation affecte d'un côté, les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaisons), ce qui nous a permis d'obtenir des structures stables, ceci étant vérifié par le calcul de l'énergie de relaxation. La variation des grandeurs géométriques a influencé directement la distribution de charge totale et de recouvrement. Une analyse de la population de Mulliken est faite pour discuter la nature de liaison en fonction de dopage entre les ions Rh et O. De plus, nous avons vérifié ces résultats par la représentation de la densité de charge différentielle totale ; le caractère iono-covalent de la liaison est donc vérifié.

D'un autre côté, et dans le cadre de l'étude des paramètres électroniques, nous avons représenté les structures de bandes d'énergie de chaque système et nous avons déterminé la valeur de l'énergie de gap. La composition en OAs du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est déterminée à partir de la densité d'états totale (DOS) et projetée sur les atomes (LDOS), et également projetée sur les OAs (PDOS).

La dernière partie, a été consacrée à l'étude des propriétés magnétiques. Le programme CRYSTAL nous a permis de vérifier l'état ferromagnétique (FM), l'état de spin n_{α} - n_{β} qui nous a permis à son tour de déterminer le moment magnétique de spin, qui représente l'état majeur dans ce type de système. Par conséquent, le moment magnétique de spin par atome et l'énergie d'échange calculée par le modèle d'Heisenberg ($\Delta E = NZJ_s^2$) où ΔE est la différence entre l'énergie de l'état ferromagnétique et anti-ferromagnétique (AFM) calculée précédemment, Z est le

nombre de proche voisins, N et s : le nombre d'éléments magnétiques et le spin (dans notre cas c'est le Rh). Nous avons donc représenté et commenté les structures de bandes d'énergie, les (DOS) et les (PDOS) des états (FM) et (AFM). Nous avons trouvé que la contribution en OAs est assurée essentiellement par les OAs « d » de Rh et « sp » de O.

Cette étude nous a permis de montrer que l'incorporation d'un élément de transition avec des pourcentages appropriés affecte non seulement les propriétés structurales et électroniques, mais le plus important c'est la création d'un système magnétique avec des propriétés magnétiques intéressantes et qui peut servir à un système dédié à la fabrication des composants pour le stockage de l'information.

A l'issue de cette étude, de nombreuses perspectives se dégagent, et ce travail peut être poursuivi à travers des études consistant à:

- Doper la même surface avec le reste des métaux de transition (Pd, Ru, ...) et de faire la comparaison entre les résultats obtenus.
- Chercher une méthode pour déterminer la direction de facile aimantation dans ce type de système et donc de calculer l'énergie d'anisotropie magnétique.
- Etudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de diffusion des ions de rhodium dans la surface de l'oxyde d'étain.
- Compléter ce travail théorique par des études expérimentales à. En effet, ces investigations théoriques constituent, à n'en pas douter, une source d'informations précieuse pour améliorer notre compréhension des mécanismes régissant le comportement magnétiques des systèmes cristallins.

REFERENCES

1. L.-B. Shi, G.-Q. Qi, H.-K. Dong, *Mat. Sci. in S.C. Pro.* 16(2013)877-883.
2. H. H. Nguyen, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, *Phys. Rev. B* 73, 132404 (2006).
3. J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, K. M. Reddy, *Phys. Rev. B* 72, 075203 (2005).
4. D.-D. Lee, W.-Y. Chung and B.-K. Sohn, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993), 252-255
5. M. Anton and B. Büdy, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994), 500-501.
6. K.-C. Zhang, Y. Liu, Y.-F. Li, and Y. Zhu, *J. App. Phys.* 113, 053713(2013)
7. H. Wang, Y. Yan, Y. S. Mohammed, X. Du, K. Li, H. Jin, *J Mag. And Mag. Mat.* 321 (2009)3114-3119.
8. W.-Z. Xiao, H. Luo, J.-Y. Yang, and D. Shuang, *Eu. Phys. J. B*, 80,337-341 (2011).
9. R. White. *J. Mag. Mag. Mater.* 209, 1, 2000.
10. S. Chou, P. Krauss et L. Kong. *J. Appl. Phys.* 79, 6101, 1996.
11. P. Sun, X. Zhou, C. Wang, B. Wang, X. Xu, G. Lu, *Sens. And Act. B* 190 (2014) 32-39.
12. V.E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1966
13. F. J. Arlinghaus, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 931
14. R.R.Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. *Physica B* 403 (2008)3724-3729.
15. R. Kaplan and B. Kaplan, *Turk J. Phys.*, 26 (2002) 459-463.
16. C. M. Ghimbeu, R. C. van Landschoot, J. Schoonman, M. Lumbreras, *J. of Eur. Ceramic Soc.* 27 (2007) 207-213.
17. P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Shurma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson and G.A.Gehring, *nat. mat.* Vol2 (2003)673-677.
18. M. Batzill, K. Katsiev, J.M. Burst, and U. diebold, *Phys. Rev. B* 72, 165414(2005).

19. B. W. Licznarski, K. Nitsch, H. Teterycz, K. Wisniewski, *Sen. And Act. B* 79 (2001) 157-162.
20. C. X. HU, Y. S. WU, H. Y. WEI, Y. C. SHI, L. L. WU, *J. Mat. Sci.* 40 (2005) 6301 – 6306.
21. R. V. Shpanchenko, A. S. Mitiaev, V. V. Chernaya, E. V. Antipov, Hiroya Skurai, E. T.-Muromachi, *J. Sol. Stat. Chem.* 178 (2005) 3014 -3019.
22. T. Dietl, *Surf. Sci.* , Vol. 287 (2000) 1019.
23. H.H. Nguyen, N. Poirot, and J. Sakai, *Phys.Rev. B* 77, 033205(2008).
24. J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mat.* 4, 173-6(2005).
25. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* 74, 115307 (2006)
26. J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys. D: Appl. Physics.* 41, 134012 (2008).
27. P.S. Shajira, M. J. Bushiri, B. B. Nair, V. Ganeshchandra Prabhu, *J. Luminescence*, Volume 145 (2014) 425-429.
28. N. Mazumder, A. Bharati, S. Saha, D. Sen, K.K. Chattopadhyay, *Current App. Phys.*, Volume 12, Issue 3(2012)975-982.
29. 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
30. B. Zhou, S. Dong, H. Zhao, Y. Liu, Ping Wu, *J. Mag. and Mag. Mat.*, Volume 362(2014)14-19.
31. P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Sen. and Act. B* 103 (2004) 111–114.
32. K.D. Schierbaum, Thèse PhD, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Tübingen, 1987.
33. W. H. Baur and A. A. Khan, *Acta Crystallog., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27, 2133(1971).
34. V.E. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, 2nd ed., Interscience, New York, 1964.
35. V.E. Henrich, P. A. Cox, *Surf. Sci. of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1966.
36. F. J. Arlinghaus, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974), 931
37. A. Jacquemin and G. Brodure, *J. Phys. Chem. Solids* 12 (1979) 4767.

38. D.S. Ginley, C. Bright, MRS Bull, 25(2000)15.
39. K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt. Phys. Rev. B Vol. 51 N. 20(1995) 13972.
40. A. Sundaresan, R. bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C.N.R. Rao, Phys. Rev. B 74, 161306(R) (2006).
41. N. Hong, N. Poirot, J. Sakai, J. Phys. Rev. B 77 (3) (2008)033205.
42. S.A. Ahmed, Sol., Stat. Communications, Vol.150, Issues 43–44(2010)2190-2193.
43. F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, S.L.M. Brito, D. Gouvêa, R.H.R. Castro *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol.356, Issues 52–54(2010)2960-2964.
44. C. Wang, M. Ge, J. App. Phys. Lett. 97 (2010)042510.
45. A. Rahman and al., Phys; Rev. B 78 (2008) 184404.
46. N. Ozcan and al. Phys. Rev. B 81 (2010)235202.
47. C. Kilic, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 88, (2002) 095501.
48. H. Wang, Phys. Status Sol. B 247 (2010) 444-448.
49. T. J. Godin and John P. LaFemina, Phys. Rev. B 47, 11(1993) 6518-6523
50. J. Oviedo, M.J. Gillan Surface Science 463 (2000) 93–101.
51. T.T. Rantala, T.S. Rantala, V. Lantto, Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 103-107.
52. J. Oviedo, M.J. Gillan, Sur. Sci. 513 (2002) 26–36.
53. Fabricio R. Sensato, r. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andrés, J. R. Sambrano, E. Longo, Surf. Sci. 511 (2002) 408-420.
54. Matthias Batzill, Khabibulakh Katsiev, Ulrike Diebold, Surf. Sci. 529 (2003) 295
55. A. Beltran, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, App. Phys. Lett., Vol. 83, N°4(2003)635-637.
56. Chenghua Sun, A. Du, G. Liu, S. Qiao, G. Lu, S. C. Smith, Solid State Communications 150 (2010) 957-960.
57. P.A. Mulheran, J.H. Harding, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.1 (1992) 39.
58. B. Slater, C.R. Catlow, D.H. Gay, D.E. Williams, V. Dusastre, Study of surface, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10644.
59. W. Bergermayer, I. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 909.

60. M. Batzill, A.M. Chaka, U. Diebold, Euro. phys. Lett. 65 (2004) 61.
61. T. T. Rantala, Tuomo S. Rantala, V. Lantto, Sur. Sci. 420 (1999)103–109.
62. E. De Fresart, J. Darville, J.M. Gilles, Applications Surf. Sci. Vol. 11-12 (1982) 637.
63. C.-W. Zhang, P.-ji Wang, F. Li, Sol. Stat. Scie. 13(2011)1608-1611.
64. S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lofland, S.R. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, and T. Venkatesan, Phys. Rev. Lett., Vol. 91, N°7(2003)077205-1
65. Y. W. Heo et al , Electrochemical and Solid-State Letters, 7(12) G309-G312(2004).
66. J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, and M; Venkatesan, App. Phys. Lett., Vol.8(2004)1332-1334.
67. J. Joseph, V. Mathew, and K.E. Abraham, Chinese J. Phys., Vol.45, N°1(2007)84-97.
68. Thèse de Doctorat, présentée par « Samuel Dennler », à l'Université Paul Sabatier de Toulouse(2008).
69. A.J. Cox, J.G. Louderback, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. Vol. 71, N°6 (1993)923-926.
70. A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B, Vol. 49, N°17 (1994)12295-12298
71. S. Dennler, J.L. Ricardo-Chavez, J. Morillo, and G.M. Pastor, Eur. Phys. J. D 24, (2003) 237-247.
72. J.A. Alonso, Chem. Rev. 100, (2000)637-677.
73. B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, and P. Jena, Phys. Rev. B Vol59, N°7 (1999) 5214-5222.
74. V. Kumar and Y. Kawazoa, Eur. Phys. J. D 24, (2003) 81-84.
75. L. Wang, Q. Ge, Chem. Phys. Lett. 366 (2002) 368-376.
76. R. Robles and S. N. Khanna, Phys. Rev. B 80, 115414 (2009).
77. S. K. Nayak, S.E. Weber and P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, V. S. Stepanyuk and W. Hergert, Phys. Rev. B, Vol 56, N° 14 (1997)8849-8854.

78. Q. Sun, X. G. Gong, Q. Q. Zheng, D. Y. Sun, G. H. Wang, *Phys. Rev. B*, Vol. 54, N° 15 (1996) 10 896.
79. G. L. Gutsev, *Phys. Rev. B*, Vol. 65, 132417.
80. Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin and Z. Manhong, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, N° 10(1994) 7173-7176.
81. G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Elsevier Science (2004) 1-6.
82. V. Kumar, *Computational Mat. Sci.* 35 (2006) 375-381.
83. M. Periero, D. Baldomir, and J. E. Arias, *Phys. Rev. A* 75, 063204 (2007).
84. S. Chou, P. Krauss et L. Kong. *J. Appl. Phys.* 79, 6101, 1996.
85. L.M. Garcia-Cruz and R. Baquero, *Revista Mexicana De Fisica* 49 (4) 317-328(2003).
86. J.-H. Cho and M. Scheffler, Vol. 78, N° 7, *Phys. Rev. Lett.* (1997) 1297-1302.
87. C. Barreteau, R. Guirado-Lopez and D. Spanjaard, M.C. Desjonquères, Andrzej M. Oles, *Phys. Rev. B*, Vol. 61, N° 11(2000) 7781-7794.
88. B. Piveteau and M.-C. Desjonquères, A. M. Oles and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B*, Vol. 53, N° 14(1996) 9251-9266.
89. Y. Jinlong, F. Toigo et W. Kelin. *Phys. Rev. B* 50(11), 7915, 1994.
90. S. Nayak, S. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, V. Stepanyuk et W. Hergert. *Phys. Rev. B* 56, 8849, 1997.
91. Z. Li, J. Yu, K. Ohno et Y. Kawazoe. *J. Phys. : Condens. Matt.* 7, 47, 1995.
92. K. Wildberger, V.S. Stepanyuk, P. Lang, R. Zeller and P.H. Dederichs. *Phys. Rev. Lett.* 75, page 509, 1995.
93. V.S. Stepanyuk, P. Lang, K. Wildberger, R. Zeller and P.H. Dederichs. *Phys. Rev. Lett.* 1, page 477, 1994.
94. Christopher W. M. Castleton, S. Nokbin, K. Hermansson, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1218-1230.
95. M.J. Zhu, D.M. Bylander and L. Kleinman. *Phys. Rev. B* 43, page 4007, 1991.
96. S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.* 68, page 851, 1992.
97. S. Blügel. *Euro. phys. Lett.* 18, page 257, 1992.

98. O. Eriksson, R.C. Albers and A.M. Boring. *Phys. Rev. Lett.* 66, page 1350, 1991.
99. I. Chado, F. Scheurer and J.P. Bucher, *Phys. Rev. B* 64, 09 (2001).
100. M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, *Chem. Phys. Lett.* 449 (2007) 38-43.
101. S. Nigam, S.K. Kulshreshtha, and C. Majumder, *Phys. Rev. B* 77, 075438 (2008).
102. S. Nigam, C. Majumder, and S.K. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* 76, 195430 (2007).
103. V. Dupuis, L. Favre, S. Stanescu, J. Tuillon-Combes, E. Bernstein and A. Perez, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 1-10.
104. J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binnis, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Davila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuillon, Y. Xie, *Sur. Sci. Reports* 56 (2005) 189-275.
105. Y. Kawazoe, Z.Q. Li, J.Z. Yu, H. Mizuseki, M. Ishihara and K. Tanaka, Y. Hashi, N. Ohta, *J. of the Korean Phys. Society*, Vol. 31, N° 3 (1997) 482-485.
106. S. Munnix, M. Schmeits, Electronic structure of tin dioxide surfaces, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 7624.
107. A. Beltran, J. Andre's, J. R. Sambrano, and E. Longo, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 8943–8952.
108. V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL03.
109. C. Pisani, R. Dovesi, and C. Roetti, *Lecture notes in Chemistry*, 48, (Springer-Verlag. Heidelberg).
110. V. Minkin, B. Simkin, R. Miniafv, *Théorie de la structure moléculaire*, (1982).
111. C. F. Ficher, *The Hartree-Fock for atoms*, John Wiley and Sons, In New York (1977).
112. D.R. Hartree, *Phys. Rev. Vol. N° 3* (1958) 109.
113. W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev. Vol. 94, N°5* (1954).
114. P. Löwdin, *Phys. Rev. Vol. 94, N° 6* (1954)
115. D .R. Hartree, F.R.S. and W. Hartree, *Proc. Comb. Phil. Soc. Vol.22* (1935)89-111.

116. D .R. Hartree, F.R.S. and W. Hartree, Proc. Comb. Phil. Soc. Vol.22 (1936)490.
117. J.C. Slater, Phys. Rev. Vol. 36, (1930).
118. J.C. Slater, Phys. Rev. Vol. 81, N°3(1951).
119. C. Moller and M.S. Plesset, Phys; Rev., 46, (1934) 618.
120. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23(1951) 69.
121. W. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev., Vol. 43 (1933) 804-810.
122. W. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev., Vol. 46 (1934) 509-524
123. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140, (1965)1133.
124. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys; Rev. B, 136, (1964) 864.
125. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., Vol 86, (1965)545.
126. Benney G. Johnson, P.M.W. Gill and John A; Pople, J. Chem. Phys;, 98(1993)7.
127. Axel D. Becke, J. Chem. Phys;98 (1993) 7.
128. P.J.Hay and W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, (1985)270.
129. P.J. Hay and W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, (1985)299.
130. P.J. Hay and W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, (1985)284
131. P. Durand and J.C. Barthelat, Theo. Chem. Acta 38 (1975)283.
132. J.C.Barthelat and P.Durand and A. Serafini, Mol. Phys. 33, (1977)159.
133. H.Stoll, G. Igel-Mann and H.Preuss: <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/>
134. R.S.Mulliken **I, II, III, IV**, J. Chem. Phys., Vol. 23, N° 12, (1955).
135. Thèse de Doctorat, « Approche quantique des défauts ponctuels dans les systèmes cristallins : identification et influence sur les propriétés optique non linéaire » E. Amzallag, Université de Pau et des pays de l'Adour(2007).
136. N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders International Editions, new York, 1976.
137. C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, Phys. Rev. Lett. Vol75, N°1, (1995)152-155.

138. O. Hjortstam, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, Phys. Rev. B. Vol. 53, N° 14, (1996) 9204-9213.
139. C. Kittel. Physique de l'état solide, 7ème édition, Dunod, Paris, (1998).
140. A. Aharoni, « Introduction to the theory of ferromagnetism », (2007), 2nd Edition, Oxford Science Publications.
141. Louis Néel, "Magnétisme I – Fondements" Collection Grenoble Sciences, 2000.
142. C. Chatterjee, General Article, (2004)57-66.
143. C. K. Majumdar, Bull. Mater. Sci., Vol. 3, N° 2, (1981)209-216.
144. L.J. DE Jongh, R. Block, Physica 79B (1975)568-593.
145. O. Fruchart, A. Thiaville, C. R. Physique X (y) (2005).
146. P. Bruno, N.-P. Renard, Appl. Phys. A 49, (1989)499-506.
147. Thèse de Doctorat « SnO₂(110) and Nano-SnO₂ : Characterization by Surface Analytical Techniques" , M. Sinner-Hettenbach, (2000).
148. I. Manassidis, J. Goniakowski, L.N. Kantorovich, M.J. Gillan, Sur. Sci., Vol. 339, Issue 3, (1995) 258-27.
149. T. T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto, Sur. Sci., Vol. 420, Issue 1, (1999) 103-109.
150. **F. Bouamra**, A. Boumeddiene, M. Rérat and H. Belkhir, App. Surf. Sci. (2013) 41-44.
151. A. Boumeddiene, **F. Bouamra**, M. Rérat and H. Belkhir, App. Surf. Sci. (2013) 581-587.
152. Y.-C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 70, (2004)195413.
153. A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, **2003**, Vol. 28, p. 155. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
154. F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, J. Chem.Phys. 116(9), (2002) 3856-3863.
155. Thèse de Dctorat, « Modélisation quantique de l'adsorption de molécules sur la surface de semi-conducteurs » MORA Patxi, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2004).

156. R. Zeller, NIC Series, Vol 31, ISBN 3-00-017350-1, (2006) 419-445.
157. "Magnetocrystalline anisotropy", Wikipedia, the free encyclopedia.
158. Y.-S. Su, T.A. Kaplan, and S. D. Mahanti, Phys. Rev. B, Vol. 59, N° 16(1999) 10 521.
159. J. C . Boettger, Phys. Rev., Vol. 49, 23, (1994) 16789.
160. J. M. Themlin, R . Sporken, J. Darville, R. Candano and J. M. Gilles, Phys. Rev. B, Vol. 42, 18, (1990)11914.
161. K. Sun, J. Liu, and N. D. Browning, J. of Cat. 205, (2002) 266-277
162. J. Bruneaux, H. Cachet, G. Folcher, S. Bastide, C. Vard and C. Lévy-Clément, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 12, S. 179-185 (1999).
163. C. Kittel. *Phys. Rev.* 70, page 965, 1946.
164. O. Fruchart, Laboratoire de Louis Néel (CNRS – UJF – INPG), Grenoble.

ANNEXE

- Base d'Orbitales Atomiques libre de Stuttgart-Dresden pour Rh libre :

```
245 6
INPUT
17.      0 2 2 2 2
11.130660 220.444412 0
5.501815 31.574009 0
10.179605 158.564082 0
5.156281 23.976297 0
9.130381 66.548507 0
4.182316 13.161030 0
12.150000 -29.759801 0
6.070000 -5.111233 0
0 0 3 0.0 1.0
7.9177440 -2.4155775
6.8412070 3.0977382
2.89984 0.3061256
0 1 2 8.0 1.0
1.312341 0.4963058 0.7790484
0.60681 0.283 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.0827 1.0 1.0
0 2 4 1.0 1.0
4.066079 -3.3643545
2.876281 3.723744
1.133304 0.7962258
0.646177 0.269883
0 3 4 8.0 1.0
7.0628920 -0.0161604
2.3098190 0.2763987
0.988228 0.4850026
0.417057 0.3930199
0 3 1 0.0 1.0
0.154447 1.0
```

Exemple d'un « INPUT » pour SnO₂(110)-dopée Rh, Rh/Sn=9.09%

Rh/Sn=9.09% : Titre
 SLAB: Modèle géométrique
 23 : Numéro de groupe de symétrie, suite au tableau international
 3.186 6.69: Paramètres de maille
 17: Nombre d'atomes dans la maille conventionnelle

250	0.500	0.000	0.000
250	0.000	0.500	0.000
208	0.500	0.305	0.000
208	0.000	0.000	1.306
208	0.000	0.500	2.043
250	0.000	0.000	3.345
250	0.500	0.500	3.345
208	0.500	0.805	3.345
208	0.500	0.195	3.345
208	0.000	0.000	-1.306
208	0.000	0.500	-2.043
250	0.000	0.000	-3.345
250	0.500	0.500	-3.345
208	0.500	0.805	-3.345
208	0.500	0.195	-3.345
208	0.000	0.500	4.651
208	0.000	0.500	-4.651

Numéro atomique suivi par les
coordonnées en fraction

SUPERCELL: Génération de la supercellule

4 0 0 2

ATOMSUBS: Atomes à substitués

4

61 245

62 245

63 245

64 245

OPTCOORD: Optimisation de la géométrie

TOLDEG

0.002

TOLDEX

0.003

TOLDEE

5

PRINTFORCES

ENDOPT

END

Critères de convergence sur : l'énergie, le
déplacement et le gradient

```

208 2
DURAND
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
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
245 6
HAYWSC
0 1 2 8.0 1.0
4.8092 0.4013 -0.3280
3.7477 -1.1760 0.0280
0 1 1 1.0 1.0
1.4700 1.0000 1.0000
0 1 1 0.0 1.0
0.5695 1.0000 1.0000
0 1 1 0.0 1.0
0.14 1.0000 1.0000
0 3 3 8.0 1.0
21.3170 -0.0170
1.9500 2.6420
0.72 4.5464
0 3 1 0. 1.
0.21 1.0000
99 0
END
SCFDIR
BIESPLIT
END
DFT
B3LYP
SPIN
END
TOLINTEG
6 6 6 6 12
END
4 4 1
LEVSHIFT
10 1
SPINLOCK

```

Bloc des BS

**Générales Informations pour
calculer les propriétés des
systèmes**

```
10 1000  
MAXCYCLE  
1000  
FMIXING  
30  
PPAN  
END
```