

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNVIERSITE DE BLIDA 1



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE LASICOM : Laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces

MEMOIRE DE MASTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Physique des matériaux

**Etude théorique des modes de vibrations IR et Raman des déficits  
en oxygène présents dans les nanostructures SnO<sub>2</sub>**

Par :

**Mlle SOUFI Asma**

Soutenu le 02 novembre à 11H00 devant le jury composé de :

Mr. B. BOUTAHRAOUI	MCB	Président	U. Blida 1
Mr. R. BELAL	PROFESSEUR	Examineur	U. Blida 1
Mme. F. BOUAMRA	MCA	Promotrice	U. Blida 1

*Novembre - 2020*



## Remerciements

*Je tiens à remercier en tout premier Allah tout puissant de m'avoir donné la chance de découvrir ce domaine d'études qui ne cesse de me fasciner jusqu'à présent, ainsi que de m'avoir accordé la santé et la volonté de réaliser de modeste projet.*

*Je remercie vivement mon encadrante Mme Bouamra Faiza pour ses précieux conseils et remarques, ainsi que son partage de connaissances scientifiques qui m'ont permis d'améliorer la construction de ce projet de fin d'études.*

*Aussi je ne peux m'abstenir d'exprimer ma reconnaissance envers mes enseignants pour leurs apports généreux en savoir.*

*Je remercie également le président et les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Enfin je voudrai remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mon évolution personnelle.*





## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes très chers et tendres Parents que dieu me les garde*

*A mon protecteur, mon père chéri, à qui revient mon plus grand et profond*

*Remerciement pour sa disponibilité et son soutien.*

*A ma douce et apaisante mère, celle qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant et  
qui se donne corps et âme pour mon épanouissement et ma réussite.*

*A mes chères sœurs, qui sont ma force Soumia, Sihem et Assia.*

*A mes deux petits rayons de soleil Inès et Ibissi.*

*A toutes mes amies avec qui j'ai partagé tant d'aventures : Serena, Chahrazed,*

*Sarah et Amel.*

*Enfin, j'espère n'avoir oublié personne*



## ملخص :

الفائدة من إنجاز مشروع التخرج هذا هو دراسة بعض الخصائص البنيوية، الإلكترونية والاهتزازية / الطيفية لثنائي أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  في وجود عيوب نقطية بلورية بما في ذلك مواقع الأكسجين الشاغرة (VO) 2. تم تنفيذ ذلك على خلية مركبة  $(2 \times 2 \times 2)_p$  مكونة من 48 ذرات، يشار إليها بـ  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  حيث أزلنا فيها ذرتين من الأكسجين، يشار إليها بـ  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . أجريت هذه الحسابات باستخدام برنامج CRYSTAL17، الذي يتضمن مجموعة من المناهج النظرية، بما في ذلك نظرية LCAO-DFT-B3LYP، نهج ديناميكية الشبكة، ونظرية CPHF / KS. أكدت نتائجنا وجود مواقع شاغرة للأكسجين في ضوء تأثيرها على طبيعة وقيمة فجوة الطاقة، على الروابط وزوايا الروابط الكيميائية للذرات المجاورة للمواقع الشاغرة (VO) 2، وعلى أوضاع الاهتزازات الكمومية عبر أطيف الأشعة تحت الحمراء ورامان التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية:  $\text{SnO}_2$ ، DFT، B3LYP، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، أشباه النواقل، مطيافية رامان، شواغر الأكسجين.

## Abstract :

The interest of this final project is to study structural, electronic, and vibrational/spectroscopic properties of nanostructured  $\text{SnO}_2$  materials. Without and with punctual defects, in particular oxygen vacancies 2(VO) sites. This was performed on a stoichiometric  $(2 \times 2 \times 2)_p$  supercell composed of 48 atoms, denoted  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  on which we removed 2 oxygens atoms, denoted  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . These calculations performed using CRYSTAL17 program, with LCAO-DFT-B3LYP periodic approximation, the lattice dynamics and the CPHF/KS method. Our results confirmed the presence of oxygen vacancies sites in view of their effects on the nature and value of the band gap, on the bonds and bond angles of atoms neighboring the 2(VO) vacancy sites, and on the vibration modes across the obtained IR and Raman spectra.

**Keywords:**  $\text{SnO}_2$  Bulk, DFT, B3LYP, IR Spectroscopy, Semiconductor, Raman Spectroscopy, Oxygen Vacancies

## Résumé :

L'intérêt de ce projet de fin d'études est de traiter quelques propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles/spectroscopiques du  $\text{SnO}_2$  Bulk en présence de défauts ponctuels, notamment des sites vacants d'oxygène 2(VO). Ceci a été effectué sur une supercellule  $(2 \times 2 \times 2)_p$  composée de 48 atomes, notée  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  sur laquelle, nous y avons arraché 2 atomes d'oxygène, notée  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . Ces calculs ont été réalisés à l'aide du programme CRYSTAL17, qui comprend un ensemble d'approches théoriques, notamment l'approximation LCAO-DFT-B3LYP, l'approche de la dynamique du réseau, et la méthode CPHF/KS. Nos résultats ont confirmé la présence des sites vacants d'oxygène en vue de leur effets sur la nature et valeur de la bande interdite, sur les liaisons et angles de liaisons des atomes voisins des sites vacants 2(VO), et sur les modes de vibrations à travers les spectres obtenus IR et Raman.

**Mots clés :**  $\text{SnO}_2$  Bulk, DFT, B3LYP, Spectroscopie IR, Spectroscopie Raman, Sites vacants d'oxygène (VO)

## TABLE DE MATIERES

Résumés

Remerciements

Tables de matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

1	CHAPITRE 1	10
1.1	Echelle des grandeurs dans l'univers :	10
1.1.1	Echelle macroscopique, microscopique, et nanoscopique :	10
1.1.2	Classification des nanomatériaux :	11
1.1.3	Les effets de l'échelle nanométrique :	12
1.1.4	Propriétés des nanomatériaux :	13
1.2	Introduction aux semi-conducteurs :	14
1.2.1	Métaux, isolants, semi-conducteurs :	14
1.3	Les défauts dans les cristaux :	16
1.3.1	Les types de défauts dans les solides cristallins :	17
1.3.1.1	Défauts de points :	17
1.4	Propriétés physiques du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> :	19
1.4.1	Propriétés structurales du dioxyde d'étain <b>SnO<sub>2</sub></b> :	23
1.4.1.1	Réseau direct et Réseau réciproque :	24
1.4.2	Propriétés électroniques/électriques du dioxyde d'étain <b>SnO<sub>2</sub></b> :	27
1.4.3	Conductivité électrique et densité d'états électroniques :	29
1.4.3.1	Matériau Bulk :	30
1.4.3.2	Les nanostructures de faible dimension : 0, 1 et 2 dimensions :	30
1.4.4	Propriétés optiques du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> :	31
1.5	Applications du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> :	35
1.5.1	Catalyse hétérogène :	35
1.5.2	Capteurs de gaz à l'état solide :	36
1.6	Site vacants (lacunes) d'oxygènes dans le dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> :	37
1.7	Phonons dans les solides :	38
1.7.1	Vibrations des réseaux tridimensionnels :	39
1.8	Spectroscopie Vibrationnelle : <i>Infrarouge, Raman</i> :	41
1.8.1	Interaction rayonnement-matière :	42

1.8.2	Loi de Beer-Lambert : .....	44
1.8.3	Processus de la spectroscopie infrarouge IR : .....	44
1.8.4	Processus diffusion Raman : .....	46
1.9	Modes de vibrations du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : .....	48
1.9.1	Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel <b>D4h</b> : .....	49
2	<b>C H A P I T R E 2</b> .....	52
2.1	L'équation de Schrödinger : .....	53
2.2	Problème à plusieurs corps : .....	53
2.3	L'approximation de Born-Oppenheimer : .....	54
2.4	La théorie de Hartree-Fock : .....	55
2.5	Méthodes post-Hartree-Fock : .....	56
2.6	Méthode des perturbations : .....	56
2.7	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT : .....	57
2.8	Théorèmes de Hohenberg-Kohn : .....	58
2.9	Equations de Kohn-Sham : .....	58
2.10	Fonctionnelle hybride B3LYP : .....	59
2.11	Les bases « Effective core pseudo-potentials (ECP) »[108] : .....	60
2.12	Calculs des fréquences de vibration et intensités IR/RAMAN[108] : .....	61
2.13	Présentation du programme CRYSTAL17 : .....	62
3	<b>C H A P I T R E 3</b> .....	63
3.1	Détails de calcul et modèle géométrique : .....	64
3.2	Propriétés structurales de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> Bulk .....	68
3.3	Etudes de la relaxation et de la reconstruction structurales : .....	70
3.4	Analyse des spectres infrarouge IR et spectres Raman du dioxyde d'étain : .....	75
3.4.1	Détails de calcul pour les fréquences de vibration harmonique : .....	75
3.4.2	Analyse des spectres IR des trois cellules du dioxyde d'étain : .....	76
3.4.3	Analyse des spectres Raman des trois cellules du dioxyde d'étain : .....	79

Conclusion générale

Bibliographie

• **LISTE DES TABLEAUX :**

<b>Tableau 1. 1 :</b> Sélection de propriétés et de paramètres des phases SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et SnO[23].	20
<b>Tableau 1. 2 :</b> caractéristiques générales de la Cassitérite (SnO <sub>2</sub> )	22
<b>Tableau 1. 3:</b> Points de haute symétrie pour la zone de Brillouin irréductible IBZ[38]	25
<b>Tableau 1. 4:</b> Directions de haute symétrie pour la zone de Brillouin irréductible IBZ[38]	25
<b>Tableau 1. 5 :</b> Structures cristallographiques des différentes phases de SnO <sub>2</sub> [39]	26
<b>Tableau 1. 6 :</b> Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel <i>D4h</i> [81]	51
<b>Tableau 3. 1:</b> Paramètres géométriques optimisés de : SnO <sub>2</sub> primitive, supercellule Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , et Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> .	68
<b>Tableau 3. 2:</b> Valeurs des énergies totales de la cellule primitive SnO <sub>2</sub> , la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , et supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub>	69
<b>Tableau 3. 3:</b> paramètres de relaxation $\Delta z$ et reconstruction $\Delta x$ , $\Delta y$ dans la cellule primitive SnO <sub>2</sub>	72
<b>Tableau 3. 4:</b> paramètres de relaxation $\Delta z$ et reconstruction $\Delta x$ , $\Delta y$ dans les supercellules (2x2x2) : Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , et Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub>	72
<b>Tableau 3. 5:</b> Longueurs et angles des liaisons dans les supercellules Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> , avant et après relaxation.	74
<b>Tableau 3. 6:</b> Fréquences et intensités des modes de vibration actifs IR des trois cellules étudiées	79
<b>Tableau 3. 7 :</b> Fréquences et intensités des modes de vibration actifs Raman des trois cellules étudiées	82

• **LISTE DES FIGURES :**

<b>Figure 1. 1:</b> Les différentes classes de nanomatériaux selon leurs dimensions [10]	11
<b>Figure 1. 2:</b> Représentation schématique des états excités disponibles des électrons de valence dans un seul atome, les atomes dans un cristal massif et les atomes dans un nanocristal [12]-[13].	12
<b>Figure 1. 3:</b> Différence entre une transition directe et une transition indirecte[20].	15
<b>Figure 1. 4:</b> Schéma illustrant les trois situations décrites précédemment, notons que les isolants et semi-conducteurs diffèrent que par la valeur du gap [20].	15
<b>Figure 1. 5:</b> Diagramme des bandes d'énergie pour un conducteur (à gauche), un semi-conducteur (au centre) et un isolant (à droite). BC : bande de conduction, BV : bande de valence, $\epsilon_F$ : niveau de Fermi et EG : gap [19].	16
<b>Figure 1. 6:</b> Classification des différents types de défauts que l'on peut trouver dans un cristal [21].	17
<b>Figure 1. 7:</b> illustrations des défauts ponctuels abordés précédemment [21].	19
<b>Figure 1. 8:</b> Photos de matériaux laineux synthétisés par la méthode de réduction carbothermique : (A) SnO <sub>2</sub> , (B) Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , et (C) SnO. Les matériaux sont composés de nanobelts d'oxyde d'étain[23].	21
<b>Figure 1. 9:</b> cassitérite (SnO <sub>2</sub> ) : noire, quartz (SiO <sub>2</sub> ) : incolore, Mine de Viloco, province de Loayza, La Paz, Bolivie[33].	21
<b>Figure 1. 10:</b> Structure cristalline de la maille primitive du SnO <sub>2</sub> , où l'atome gris représente l'étain Sn et l'atome rouge représente l'oxygène O[36].	24
<b>Figure 1. 11:</b> Réseau direct (a) et Réseau réciproque (b) tétragonal, vecteurs de base de l'espace-k,...	25
<b>Figure 1. 12:</b> Représentation schématique du diagramme de bande de SnO <sub>2</sub> en présence de cations Sn <sup>2+</sup> [46].	27
<b>Figure 1. 13:</b> Diagramme des niveaux d'énergie du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> [46].	28
<b>Figure 1. 14:</b> Structure de bandes d'énergies du SnO <sub>2</sub> . Le zéro de l'échelle d'énergie est l'énergie de Fermi $E_F$ [54].	29
<b>Figure 1. 15:</b> La densité d'états $D(E)$ (à gauche) pour un semi-conducteur 3D et la distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ (à droite) à différentes températures pour un semi-conducteur intrinsèque[41].	30

<b>Figure 1. 16:</b> La densité d'états (DOS) du SnO <sub>2</sub> . La première colonne indique la densité totale des États. Les colonnes suivantes contiennent les densités projetées et, consécutivement, les PDOS des états : s-, p- et d- Sn et les états s- et p- O[54].	31
<b>Figure 1. 17:</b> l'évolution de la bande interdite directe et l'effet de Burstein-Moss sur les couches minces SnO <sub>x</sub> dopés (Sb, F)[85].	32
<b>Figure 1. 18:</b> Spectre de réflectance pour le SnO <sub>2</sub> [82]	33
<b>Figure 1. 19:</b> Spectre rassemblant la transmittance et la réflectance des couches minces FTO[84].	34
<b>Figure 1. 20:</b> Spectre de transmittance pour les couches ATO soumis à différentes températures[87].	34
<b>Figure 1. 21:</b> Spectre de dispersion des phonons typique pour un réseau diatomique tridimensionnel[67].	41
<b>Figure 1. 22:</b> Diagramme des niveaux d'énergies : $E_{e1}$ , $E_{vib}$ , $E_{rot}$ : $E_{e1} > E_{vib} > E_{rot}$ [70].	43
<b>Figure 1. 23:</b> Quelques phénomènes d'interaction rayonnement-matière[71].	43
<b>Figure 1. 24:</b> Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge[71].	44
<b>Figure 1. 25:</b> Effet du champ électrique oscillant sur les charges +/- du dipôle moléculaire[69].	45
<b>Figure 1. 26:</b> Processus de la diffusion Raman Stokes (a) et diffusion Raman anti-Stokes (b)[72].	47
<b>Figure 1. 27:</b> Représentation des trois processus de désexcitation : Rayleigh, Raman Stokes, Raman anti-Stokes[75].	47
<b>Figure 1. 28:</b> Modes de vibrations Raman-IR actifs dans la structure rutile SnO <sub>2</sub> en projection sur le plan (001)[79].	49
<b>Figure 3. 1:</b> Représentation de la cellule primitive SnO <sub>2</sub> , ainsi que les Labels correspondant aux atomes d'étain Sn (gris) et aux atomes d'oxygène O (rouge).	64
<b>Figure 3. 2:</b> Représentation de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> et les Labels correspondants des atomes.	65
<b>Figure 3. 3:</b> Représentation de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> en présence des sites vacants d'oxygène 2 (VO), et les Labels correspondant des atomes.	66
<b>Figure 3. 4 :</b> Représentation de relaxation [A] et reconstruction [B] de la cellule primitive SnO <sub>2</sub> .	70
<b>Figure 3. 5 :</b> Représentation de relaxation des supercellules (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , et Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> .	71
<b>Figure 3. 6 :</b> Représentation de reconstruction en projection sur le plan (XOY) pour la : [A] supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> , et [B] supercellule (2x2x2) avec sites vacants d'oxygène Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> .	71
<b>Figure 3. 7:</b> Représentation des longueurs de liaisons Sn – O et angles avant [A] et après [B] relaxation dans la supercellule Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> .	73
<b>Figure 3. 8 :</b> Représentation des longueurs de liaisons Sn – O et angles avant [A] et après [B] relaxation dans la supercellule Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> .	73
<b>Figure 3. 9 :</b> Spectre infrarouge de la cellule primitive SnO <sub>2</sub> .	77
<b>Figure 3. 10 :</b> Spectre infrarouge de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> .	77
<b>Figure 3. 11 :</b> Spectre IR de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> en présence des sites vacants d'oxygène 2(VO).	78
<b>Figure 3. 12 :</b> Spectre Raman de la cellule primitive SnO <sub>2</sub> .	80
<b>Figure 3. 13:</b> Spectre Raman de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>32</sub> .	81
<b>Figure 3. 14:</b> Spectre Raman de la supercellule (2x2x2) Sn <sub>16</sub> O <sub>30</sub> en présence des sites vacants d'oxygène 2(V <sub>O</sub> )	81

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des oxydes métalliques qui présentent un compromis entre deux propriétés physiques : une conductivité électrique élevée, et une transmittance optique élevée dans le domaine spectral visible et proche-infrarouge (NIR). Les oxydes métalliques, tels que l' $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ...etc sont intrinsèquement diélectriques, et deviennent conducteurs en présence de défauts cristallins ou en ajoutant des éléments dopants[1]. Parmi ces TCO, nous nous intéressons au dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  qui a l'avantage d'être un oxyde métallique parmi les plus stables thermiquement et chimiquement. On le retrouve par exemple dans le développement de batteries, de cellules solaires, de supports catalytiques, en photocatalyse, ou utilisé comme détecteur de gaz[2]-[3]-[4]-[5]-[6]. Le  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,5-4,0)eV et d'une transmittance d'environ 80% dans le domaine du visible. Sa classification électrique dépend de sa concentration 'x' de déficits en oxygène (VO)  $\text{SnO}_{2-x}$ , qui pour une concentration importante, présente une conductivité d'un semi-conducteur de type n, et pour une faible concentration 'x', présente un comportement d'un isolant[7]. Nous présentons dans ce manuscrit, une étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques des nanostructures du dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . Dans ce travail, nous avons utilisé une supercellule  $(2 \times 2 \times 2) \text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  et une supercellule  $(2 \times 2 \times 2) \text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence de deux sites vacants d'oxygène  $2(\text{VO})$ , notons qu'à chaque fois on fait référence aux résultats obtenus pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$  stœchiométrique. Le but essentiel de cette étude est de pouvoir expliquer les effets résultants de la présence des sites vacants d'oxygène dans le dioxyde d'étain à travers deux méthodes spectroscopiques : spectroscopie IR (Absorbance), et spectroscopie Raman (Diffusion inélastique). Les fréquences identifiées expérimentalement correspondantes aux VO étaient notre objectif essentiel. Ce mémoire est réparti en 3 chapitres dont le premier comprend un ensemble de synthèse des travaux scientifiques sur le  $\text{SnO}_2$  qui nous ont servi de références afin de les comparer à nos propres résultats. Le deuxième chapitre est consacré pour le contexte théorique des approches utilisées dans nos calculs, notamment la DFT-B3LYP, ainsi qu'aux approches correspondantes à la dynamique du réseau et à la spectroscopie IR et Raman. Le troisième chapitre présente à la fois l'exposition et l'interprétation des résultats obtenus dans ce travail. Et on termine ce manuscrit par une conclusion générale qui résume l'étude effectuée et les principaux résultats obtenus, répondant à la problématique de ce projet de fin d'études.

# CHAPITRE 1

## RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1 Echelle des grandeurs dans l'univers :

« A quel point notre univers est-il grand ? », une question qui a effleuré l'esprit de tout être humain sur terre et pourtant dont la réponse reste jusqu'à présent, énigmatique.

Bien que la taille de l'univers ne soit qu'inconnue, les objets qui le composent sont déterminables en vue de l'intérêt qu'a pu porter l'homme à leur égard après avoir été étudiés, mesurés, et comparés constamment. Ceci a permis d'élaborer un vaste intervalle d'échelle de grandeurs sur lequel nous pouvons classer ces objets selon l'ordre de grandeur, ainsi qu'évoquer un certain sens de l'échelle quant à la taille que pourrait avoir l'univers.

Cependant, alors que des astronomes cherchaient à déterminer sa taille réelle, d'autres scientifiques ont emprunté un chemin « inverse » afin d'explorer notre univers sur un territoire à très petite échelle, c.-à-d. qu'au lieu de mesurer ces objets à des échelles macroscopiques (en kilomètres... années-lumière), ils sont mesurés en micromètres et nanomètres, et même à l'échelle atomique [8].

#### 1.1.1 Echelle macroscopique, microscopique, et nanoscopique :

On peut mentionner 3 échelles majeures [8]:

- l'échelle macroscopique, tout ce qui peut être vu à l'œil nu ou tout ce qui est plus grand que ~100 micromètre.
- l'échelle microscopique, 100 micromètres à 100 nanomètres.
- l'échelle nanométrique, 100 nanomètres à 1 nanomètre.

Etant donné que les calculs effectués dans ce-manuscrit sont ceux d'un nano-matériau de la famille des oxydes des métaux transparents (TCO), nous nous sommes intéressés au dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>.

### 1.1.2 Classification des nanomatériaux :

Des nanomatériaux avec diverses nanostructures peuvent être développés à partir des matériaux de base qui sont mesurés à l'échelle nanométrique (aucune dimension n'est supérieure à 100 nm) et sont les suivant [9]-[10]:

- 1- Nanomatériaux à zéro dimension (0D) - Dans ce cas, les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique; (aucune des dimensions n'est supérieure à 100 nm. Ex : points quantiques « quantum dot », nanoparticules.
- 2- Nanomatériaux unidimensionnelle (1D) : Dans ce cas, les deux dimensions sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension reste étendue. Ces structures ont la forme de tiges. Ex : Nano-tubes, Nano-tiges, etc.
- 3- Nanomatériaux bidimensionnels (2D) : Dans ce cas, une seule dimension est à l'échelle nanométrique alors que les autres deux dimensions sont étendues. Exemple : ils sont en forme de plaques et comprennent les nano-films, les nano-couches et les nano-revêtements.
- 4- Nanomatériaux tridimensionnels (3D) : Dans ce cas, les trois dimensions sont en dehors de la gamme de taille nanométrique. Il peut s'agir d'un groupe de nano-fils, de nano-tubes ou d'une distribution différente des nanoparticules.

Dans la figure suivante, nous avons représenté les différentes structures nanométriques avec la répartition des atomes dans ces structures :

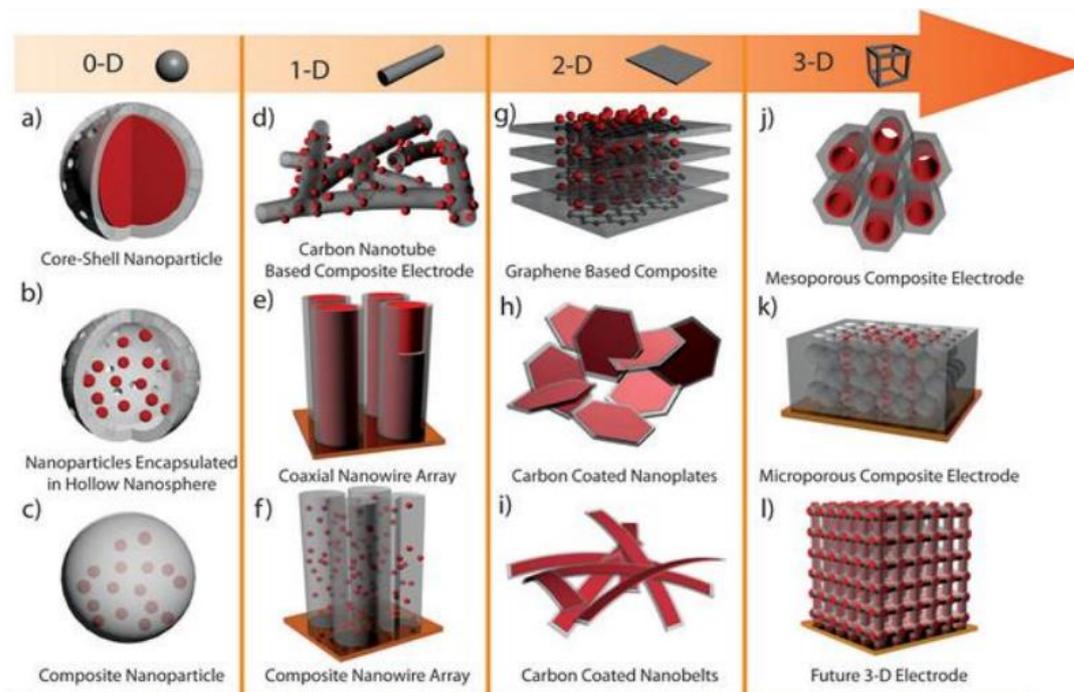
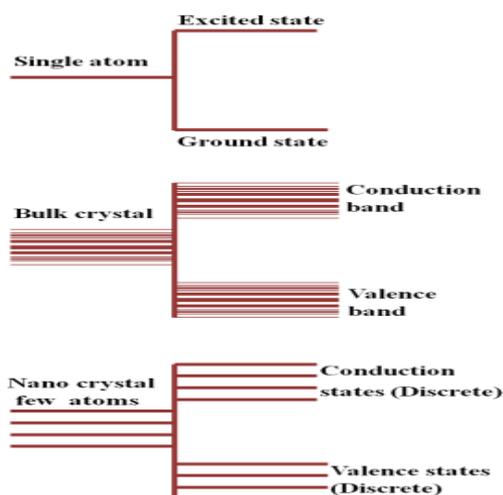


Figure 1. 1: Les différentes classes de nanomatériaux selon leurs dimensions [10]

### 1.1.3 Les effets de l'échelle nanométrique :

En physique, la nature et la force des liaisons chimiques déterminent en grande partie les propriétés de la matière. Les petits atomes ayant peu d'électrons (faible numéro atomique) ont tendance à partager ou à échanger des électrons de manière compétitive avec d'autres atomes pour obtenir un octet stable formant des liaisons covalentes ou ioniques, respectivement.

Pour les atomes ayant un numéro atomique grand, les électrons se regroupent entre eux pour former collectivement leur octet stable, formant ainsi ce que l'on appelle le modèle de "gaz d'électrons libres" des liaisons métalliques. La plupart des matières solides à liaisons ioniques, covalentes ou métalliques existent avec un ordre périodique à longue portée dans l'arrangement des atomes formant des cristaux. L'arrangement exact, qui comprend les distances, la force d'attachement et le nombre d'atomes attachés à un atome dans un réseau particulier, détermine les nombreuses propriétés physiques et chimiques de la matière cristalline. Un morceau de cristal est brisé en deux, augmente légèrement le ratio des liaisons de surface contraintes par rapport aux liaisons d'un Bulk. Si la rupture du cristal est maintenue, il viendra un moment où les liaisons de surface domineront les liaisons du Bulk. La particule devra être très petite pour que cela se produise, mais c'est possible. Des calculs théoriques et des expériences ont montré que ce phénomène de chevauchement se produit lorsque les dimensions de la matière sont inférieures ou égales à cent nanomètres. En physique, on différencie trois types d'interaction dont les électrons sont responsables : l'échange, le transfert de charge, et la dispersion. Pour les clusters ou bien les agrégats et appelés systèmes quantiques confinés, en raison de la présence des liaisons pendantes, les états énergétiques disponibles pour les électrons deviennent discrets et éloignés [11]. L'énergie de la bande interdite et la séparation entre les états disponibles pour un électron excité dans un nanocristal deviennent plus importants à mesure que la taille diminue [12]-[13], ceci illustré dans la Figure suivante :



**Figure 1. 2:** Représentation schématique des états excités disponibles des électrons de valence dans un seul atome, les atomes dans un cristal massif et les atomes dans un nanocristal [12]-[13].

#### 1.1.4 Propriétés des nanomatériaux :

Tous les matériaux sont composés de grains, qui à leur tour sont composés de nombreux atomes. Ces grains sont généralement invisibles à l'œil nu, selon leur taille. Les matériaux conventionnels ont des grains dont la taille varie de quelques centaines de microns ( $\mu\text{m}$ ) à quelques millimètres (mm)[13]. Un matériau nanocristallin a des grains de l'ordre de 1 à 100 nm. La taille moyenne de l'atome est de l'ordre de 1 à 2 Å de rayon. Un nanomètre comprend 10 Å et donc dans un nanomètre (nm), il peut y en avoir 3 - 5 atomes, en fonction des rayons atomiques [14]-[15]. Les caractéristiques élémentaires peuvent changer de manière assez marquée à l'échelle nanométrique, les nanomatériaux sont susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif: certains changent de couleur, d'autres s'améliorent pour conduire la chaleur ou réfléchir la lumière, d'autres encore deviennent plus forts, et d'autres encore modifient ou améliorent les propriétés magnétiques [16]-[17]. Les oxydes métalliques présentent des caractéristiques uniques ce qui en fait une des classes de matériaux les plus diversifiées avec des propriétés qui couvrent tous les aspects de la science des matériaux et de la chimie de l'état solide. Quand ils sont considérés à l'état de nanoparticules, ils présentent des propriétés exacerbées ou complètement nouvelles comparé au « bulk »[12]. Ces matériaux constituent une classe intéressante de matériaux qui font l'objet d'études approfondies de nos jours et qui présentent des propriétés uniques, notamment la tolérance aux contraintes mécaniques, une grande transparence optique, une mobilité exceptionnelle des transporteurs, etc. Ils peuvent adopter plusieurs géométries structurales distinctes avec des structures électroniques qui peuvent présenter des caractères métalliques, semi-conducteurs ou isolants. Les propriétés intrinsèques de ce type de matériau sont directement liées à leur taille et à leurs caractéristiques structurales. Plusieurs matériaux à base d'oxydes métalliques ont été signalés ces dernières années, mais les plus étudiés sont centrés sur leur faible coût, leur non-toxicité, leur abondance, etc. L'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ), les oxydes de cuivre (CuO et  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et les oxydes d'étain (SnO et  $\text{SnO}_2$ ) présentent toutes ces caractéristiques, et certains d'entre eux sont écologiques, faciles à produire (production en solution) et intégrés dans des applications distinctes [18]. C'est pour cela que dans ce mémoire, nous porterons notre intérêt pour l'un de ces oxydes métalliques qui est le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  sous la forme d'un Bulk nanostructuré c.-à-d. un solide 3D avec des microstructures à l'échelle nanométrique ou partiellement nanométrique.

## 1.2 Introduction aux semi-conducteurs :

Il y a longtemps les scientifiques classaient les matériaux en deux catégories selon leur conduction électrique : les conducteurs et les diélectriques (isolants). En 1833 M. Faraday a fait la découverte de l'existence de matériaux qui étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants à l'état pur, et que leurs propriétés électriques varient en fonction de la température, la pression, et la lumière.

Puisque la conductivité de ces matériaux varient entre celles des isolants et conducteurs, ils leur ont attribué le nom de « semi-conducteurs »[19].

### 1.2.1 Métaux, isolants, semi-conducteurs :

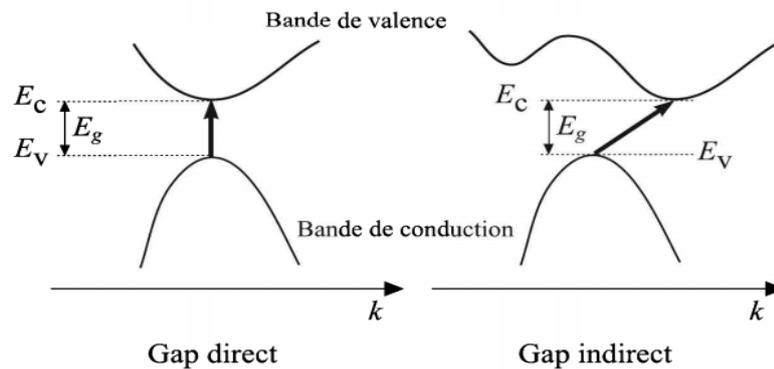
Les discontinuités dans le spectre en énergie des électrons  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$  sont dues à la présence du potentiel périodique dans les cristaux, ce qui est à l'origine de l'existence de bandes interdites, non présentes dans le modèle des électrons libres. Cette notion nous permet de classer les matériaux selon les propriétés électriques en des matériaux conducteurs (métaux), semi-conducteurs, et isolants.

Les propriétés électriques d'un matériau sont déterminées par la distribution des charges dans ce matériau (afin d'aborder la conduction d'un matériau, il faut consulter l'occupation des électrons dans leurs bandes d'énergies dont leur remplissage se fait dans le sens énergétique croissant des cases quantiques). Au zéro absolu de température, le plus haut niveau d'énergie occupé est appelé niveau de Fermi  $\varepsilon_F$ . Au-delà de ce niveau, toutes les cases quantiques sont vides.

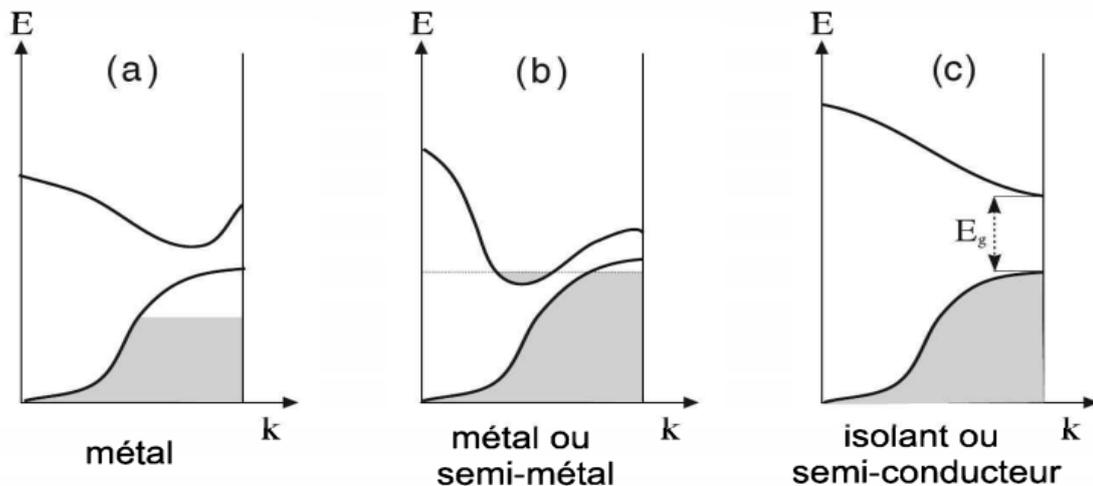
Cependant nous pouvons citer 3 situations différentes (**Figure 1.4**) :

- La bande la plus haute en énergie, contenant des électrons, est partiellement remplie, même à la température  $T = 0$  K. C'est le cas des métaux alcalins.
- Les deux bandes les plus hautes contenant des électrons se chevauchent complètement ou partiellement.
- Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont séparés par une différence d'énergie appelé le gap  $E_{\text{gap}}$  (ce gap peut être *direct* si dans l'espace réciproque, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , et dans le cas contraire, c.-à-d. des

valeurs de  $k$  différentes, le gap est dit *indirect*. Figure 1.3). La bande de valence étant entièrement remplie à  $T = 0$  K [20].



**Figure 1. 3:** Différence entre une transition directe et une transition indirecte [20].



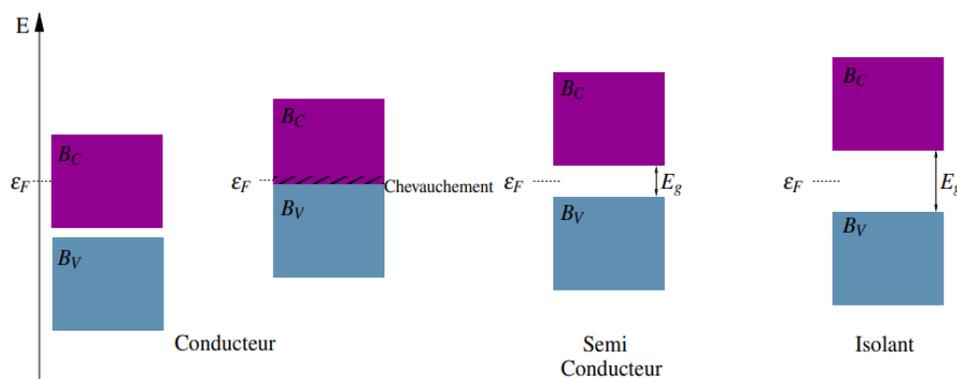
**Figure 1. 4:** Schéma illustrant les trois situations décrites précédemment, notons que les isolants et semi-conducteurs diffèrent que par la valeur du gap [20]

Dans les conducteurs, le niveau de Fermi se trouve approximativement au milieu de la bande de conduction. Donc, même à basse température, les électrons sont libres de se déplacer d'une case quantique à une autre, ce qui en résulte une forte conductivité électrique dans les métaux. Il en est de même dans le cas où la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Leur conductivité  $\sigma$  est supérieure à  $10^5$  S/m.

Quant aux isolants, le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite, entre la bande de valence qui est pleine d'électrons, empêchant la circulation des électrons en vue de la saturation des cases quantiques, et la bande de conduction qui est vide d'électrons.

Même si on augmente la température, le passage des électrons n'est toujours pas possible à cause de l'insuffisance de l'énergie thermique à les promouvoir, et donc empêchera la conduction du courant. Leur conductivité  $\sigma$  est inférieure à  $10^{-6}$  S/m, car les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui demande une énergie importante afin de permettre le passage.

Enfin, les semi-conducteurs, le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite qui est d'une largeur plus petite que celle des isolants. À basse température, ils se comportent comme des isolants, par contre à température ambiante, l'apport d'énergie thermique  $k_B T$  suffit pour que des électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. Plus on augmente la température, plus la conduction augmente chez les semi-conducteurs, ce qui est à l'opposé des métaux, cela nuit à leurs conceptions. Ils ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs :  $10^{-6}$  S/m  $< \sigma < 10^5$  S/m [19]. Nous représentons dans la figure suivante, figure 1.5, le diagramme de bandes d'énergie pour les trois classes de matériaux, l'équivalent de la figure 1.4 mais en y définissant le niveau de Fermi.



**Figure 1. 5:** Diagramme des bandes d'énergie pour un conducteur (à gauche), un semi-conducteur (au centre) et un isolant (à droite). BC : bande de conduction, BV : bande de valence,  $\epsilon_F$  : niveau de Fermi et  $E_g$  : gap [19]

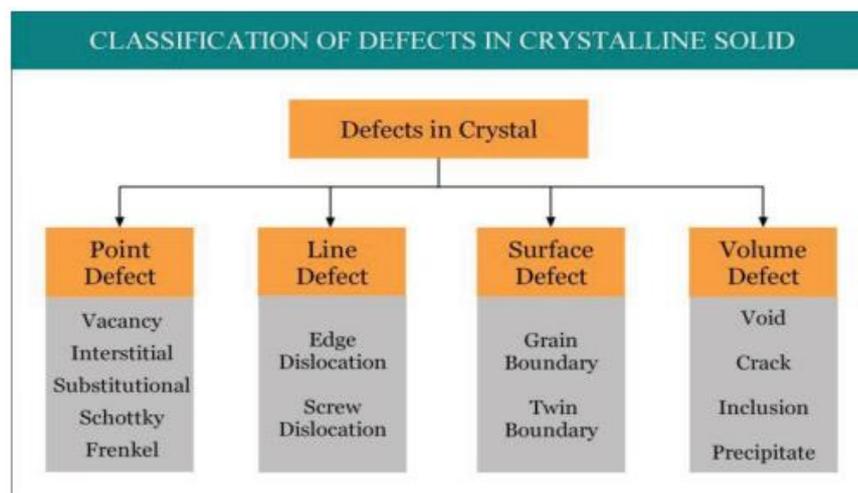
### 1.3 Les défauts dans les cristaux :

Le cristal parfait, avec zéro défaut, ne se trouve jamais dans la nature. À toute température supérieure à 0 K, tous les solides cristallins contiennent des défauts cristallins. La présence et le nombre de défauts dépendent de : la température ; la pureté du cristal ; le type de liaison chimique ; la méthode de préparation ; ainsi que les traitements thermiques et/ou mécaniques

subis [21]. Pour le SnO<sub>2</sub>, le manque d'oxygène peut être causé soit par des sites vacants d'oxygène soit par des interstices d'étain, avec une réduction de certains ions Sn (IV) en Sn (II), comme mécanisme possible de compensation de charge. Ainsi, la conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons des sites de Sn (II) vers Sn (IV)[22].

### 1.3.1 Les types de défauts dans les solides cristallins :

Dans un cristal parfait, il existe des régions microscopiques dans lesquelles un atome est entouré par des voisins proches, dans des positions spécifiques. Lorsque ces positions sont différentes de celles attendues, c'est-à-dire lorsqu'il y a une rupture dans la régularité de la périodicité de la configuration des atomes, nous avons les défauts. Traditionnellement, beaucoup de défauts peuvent être distingués, et basés sur leur "dimensionnalité". Ils peuvent être divisés en quatre catégories : défauts de points (0D), linéaires (1D), planaires (2D) et volumiques (3D). Dans la figure ci-dessous, le schéma reprend ces défauts. Cependant nous n'allons aborder que les défauts ponctuels en raison de notre intérêt pour les sites vacants [21]:



**Figure 1. 6:** Classification des différents types de défauts que l'on peut trouver dans un cristal [21].

#### 1.3.1.1 Défauts de points :

Les défauts ponctuels entraînent des perturbations autour d'un point, ayant des impacts sur les atomes voisins. Il peut s'agir de défauts intrinsèques ou extrinsèques [21]

- Défauts intrinsèques : se forme lorsqu'un atome manque à une position qui devrait être remplie dans le cristal, créant une vacance, ou lorsqu'un atome occupe un site interstitiel où aucun atome n'apparaîtrait normalement, provoquant un interstice.

Dans les composés ioniques, deux types de structures de défauts impliquant des défauts ponctuels se sont avérés importants dans les oxydes métalliques stœchiométriques : les défauts de Schottky et de Frenkel [21].

- **Une lacune** correspond à un vide laissé dans la structure sur un site normalement occupé par un atome (figure 1.7.a).
- **Un interstice** se produit lorsque des atomes supplémentaires dans une structure ou des impuretés sont placés sur des sites normalement vides (figure 1.7.b).

**Les défauts ponctuels des oxydes métalliques stœchiométriques (MO)** : Si un défaut ponctuel chargé est formé dans un tel cristal, un défaut ponctuel complémentaire de charge effective opposée doit être formé pour conserver l'électroneutralité du cristal stœchiométrique

- **Un défaut Schottky** est une lacune dans un arrangement par ailleurs parfait d'atomes ou d'ions dans une structure, c'est-à-dire un défaut ponctuel dans lequel un atome ou un ion est absent de son site normal dans la structure (figure 1.7.c).
  - **Un défaut de Frenkel** est un défaut ponctuel dans lequel un atome ou un ion a été déplacé sur un site interstitiel. Les défauts de Frenkel sont le plus souvent rencontrés dans des structures telles que la wurtzite et la sphalérite dans lesquelles les numéros de coordination sont faibles (figure 1.7.d).
- Défauts extrinsèques : ce sont des atomes étrangers, qui sont appelés solutés s'ils sont intentionnellement ajoutés à la matière et sont appelés impuretés s'ils ne le sont pas [21].
    - **Impuretés** - ces défauts ponctuels se retrouvent dans les solutions solides, dont il existe deux types :
      - Atome d'impureté substitutionnelle : Sur ce type de défaut, un atome occupe un site normalement occupé par un atome chimique différent (figure 1.7.e).
      - Atome d'impureté interstitiel : Pour les solutions solides interstitielles, les atomes d'impureté remplissent les vides ou les interstices entre les atomes hôtes (figure 1.7.f).

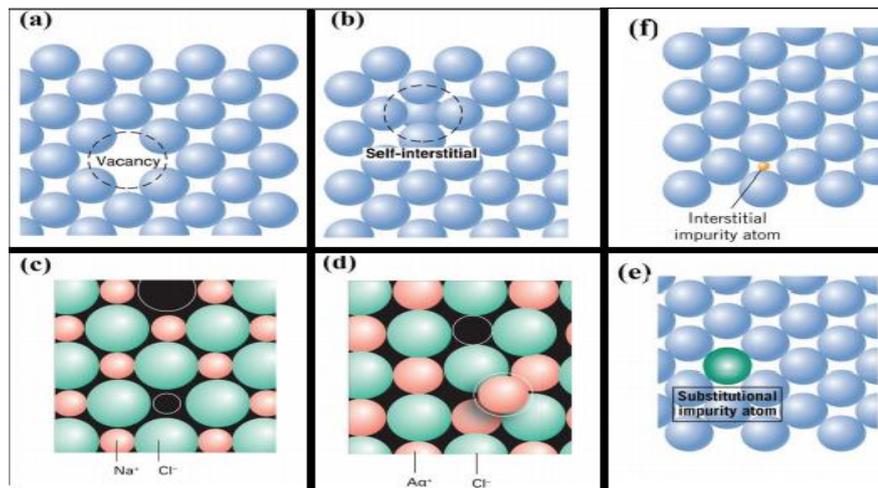


Figure 1. 7: illustrations des défauts ponctuels abordés précédemment [21].

#### 1.4 Propriétés physiques du dioxyde d'étain $\text{SnO}_2$ :

##### Introduction à l'espèce minérale : caractéristiques de la cassitérite

L'étain est l'élément chimique (semi-métal) de symbole Sn (du latin stannum), de numéro atomique 50. Il appartient au sous-groupe **IV B** et à la **période 5** de la classification périodique. Il y est compris entre le germanium, fort peu métallique, et le plomb[23].

Il existe deux types majeurs d'oxyde d'étains : Monoxyde d'étain (II) ou oxyde stanneux ( $\text{SnO}$ ), instable dans l'air, de couleur marron-noir, soluble dans les acides et bases forts. Il est utilisé comme réducteur et comme intermédiaire chimique. Dioxyde d'étain (IV) ou oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ) qui se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale.

Ces matériaux sont devenus des matériaux de discussion majeurs ces dernières années, en raison de leurs performances favorables dans des applications étendues tels que les cellules solaires[24], les capteurs[6], les batteries lithium-ion[2], l'activité photocatalytique[5], etc.

Cependant, il existe aussi ce qu'on appelle des hétérovalents des oxydes d'étain tels que  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}_5\text{O}_6$ , qui présentent une diversité de structures de coordination avec différents états d'oxydation de l'étain ( $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ), et sont également des sujets d'un grand intérêt. Park et al. ont prouvé expérimentalement que les oxydes d'étain hétérovalents ont de meilleures performances dans des applications potentielles telles que la détection et l'activité photocatalytique que les oxydes d'étain univalents. Nous exposons un tableau comparatif ci-

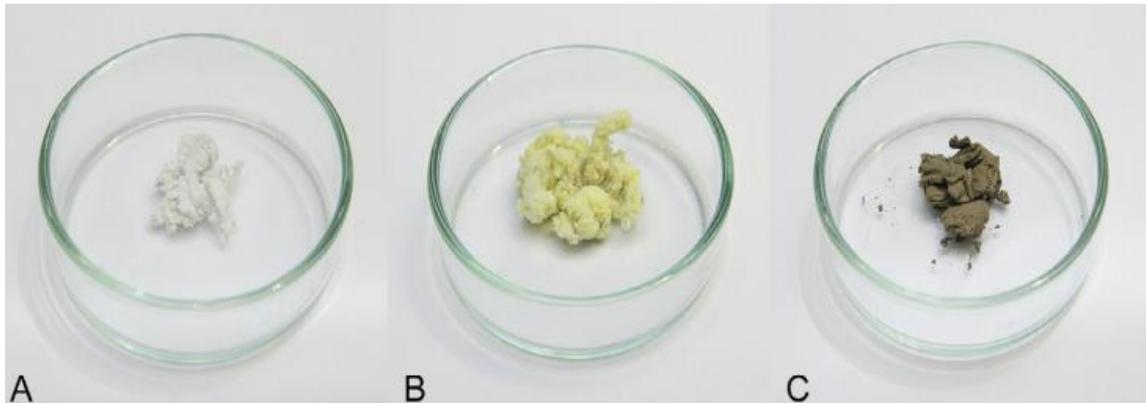
dessous comprenant chacun des oxydes d'étain ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) et l'un des hétérovalents de l'oxyde d'étain ( $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ), détaillant les principales caractéristiques de chaque matériau[25],[26],[27].

La figure 1.8 représente les matériaux précédemment exposés dans le tableau 1.1, collectés après synthèse par le procédé de réduction carbothermique [28],[29].

**Tableau 1. 1** :Sélection de propriétés et de paramètres des phases  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  et  $\text{SnO}$ [23].

Propriétés matériaux	$\text{SnO}_2$	$\text{Sn}_3\text{O}_4$	$\text{SnO}$
Nom	Oxyde stannique	–	Oxyde stanneux
Classification chimique	Oxydes	Oxydes	Oxydes
Système cristallin	Tétragonal	Triclinique	Tétragonal ou Orthorhombique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$P-1(2)$	$P4/nmm$
Paramètres de maille(Å)	$4.738 \times 4.738 \times 3.187$ < $90^\circ \times 90^\circ \times 90^\circ$ >	$5.88 \times 8.2 \times 4.86$ < $93.35^\circ \times 91^\circ \times 93^\circ$ >	$3.802 \times 3.802 \times 4.836$ < $90^\circ \times 90^\circ \times 90^\circ$ >
Densité	6.99 g/cm <sup>3</sup>	5.97g/cm <sup>3</sup>	6.40g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1898K	1373K	1315K
Couleur	Transparent (monocristallin)/ Blanc (polycristallin)	Jaune	Gris foncé
Bande interdite optique	3.4–3.7 eV	2.5–2.8 eV	2.4–2.7 eV
Bande interdite fondamentale	3.4–3.7 eV	2.5–2.8 eV	0.7 eV
Position de la VBM (énergie d'ionisation)	~–9eV	~–5eV	–5.8 eV

Classification électrique.	Semiconducteur type n	Semiconducteur type n	Semiconducteur type p
Constante diélectrique	9.0	—	15



**Figure 1. 8:** Photos de matériaux laineux synthétisés par la méthode de réduction carbothermique : (A) SnO<sub>2</sub>, (B) Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et (C) SnO. Les matériaux sont composés de nanobelts d'oxyde d'étain[23].

La meilleure source de cassitérite de formation originale se trouve dans les mines d'étain de Bolivie (figure1.9), où elle se trouve dans des veines hydrothermales. Bien qu'on la trouve partout dans le monde dans de nombreuses roches ignées, la cassitérite n'est généralement qu'un constituant mineur, elle est souvent associée à la wolframite, à la topaze, à la tourmaline, à la fluorite, au quartz, etc [30],[31],[32]



**Figure 1. 9:** cassitérite (SnO<sub>2</sub>) : noire, quartz (SiO<sub>2</sub>) : incolore, Mine de Viloco, province de Loayza, La Paz, Bolivie[33].

Nous présentons le tableau suivant afin de décrire les principales caractéristiques pour la cassitérite à savoir : la couleur, l'éclat, la dureté, la densité, le système cristallin, la transparence, la morphologie, etc [30],[31],[34].

**Tableau 1. 2** : caractéristiques générales de la Cassitérite (SnO<sub>2</sub>)

<b>Caractéristiques de la cassitérite SnO<sub>2</sub></b>	
<b>Formule chimique</b>	SnO <sub>2</sub>
<b>Classe chimique</b>	IV OXYDES, groupe d'appartenance : Rutile
<b>Sous-classe chimique</b>	Oxydes avec rapport métal/oxygène = 1/2
<b>Impuretés courantes</b>	Fe, Ta, Nb, Zn, W, Mn, Sc, Ge, In, Ga
<b>Couleur</b>	Brun, noir, incolore, gris, jaunâtre, verdâtre, rouge, jaune, blanc, brun clair
<b>Éclat</b>	Adamantin, métallique, vitreux, gras
<b>Trait</b>	Blanc, jaune, brun, gris, gris clair
<b>Transparence</b>	Transparent, translucide, opaque
<b>Morphologie des cristaux</b>	Prismatique, bipyramidal, aciculaire, octaédrique. Cristaux striés
<b>Morphologie des agrégats</b>	grenus, botryoïdaux, réniformes, fibreux, massifs, radiés, concrétionnaires, en grains, grossiers, microgrenus.
<b>Liste des minéraux associés</b>	Arsénopyrite, Bismuthinite, Bornite, Galène, Molybdénite, Sphalérite, Wolframite, Muscovite, Topaze
<b>Variétés de la Cassitérite</b>	Ainalite, Dough tin, Toad's Eye Tin, Wood Tin
<b>Dureté selon Mohs</b>	6 – 7
<b>Dureté Vickers</b>	VHN <sub>200</sub> =1239 - 1467 kg/mm <sup>2</sup> – Vickers
<b>Densité mesurée et calculée</b>	6.98 - 7.01 g/cm <sup>3</sup> (Mesurée) 6.993 g/cm <sup>3</sup> (Calculée)
<b>Cassures</b>	conchoïdale, irrégulière ; minéral fragile, cassant
<b>Clivages</b>	imparfait (100), très peu marqués (110)
<b>Le type de biréfringence</b>	Uniaxial (+)
<b>Indice de réfraction</b>	n <sub>o</sub> (rayon ordinaire) = 1.990 - 2.010 n <sub>e</sub> (rayon extraordinaire) = 2.093 - 2.100

<p><b>Max de la biréfringence</b> [L'image montre la gamme de couleurs de l'interférence de biréfringence (à 30 µm d'épaisseur) et ne tient pas compte de la coloration minérale]</p>	<p><math>\delta = 0.103</math></p> 
<p><b>Relief de surface</b></p>	Très haut
<p><b>Anisotropie</b></p>	Forte
<p><b>Couleur en lumière réfléchie</b></p>	Gris clair
<p><b>Réflexions internes</b></p>	blanc à brunâtre
<p><b>Pléochroïsme</b></p>	Faible

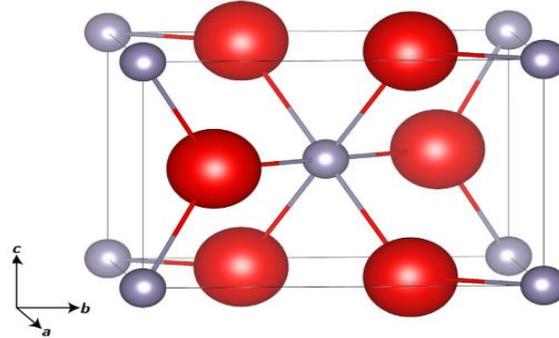
**1.4.1 Propriétés structurales du dioxyde d'étain  $SnO_2$  :**

La structure tétragonale rutile cassitérite appartient au groupe ponctuel  $4/mmm$  et au groupe d'espace  $P4_2/mnm$  selon la notation Hermann-Mauguin et  $D_{4h}^{14}$  selon la notation Schoenflies. Elle est caractérisée par les paramètres de maille unité suivant  $a = b = 0.4738 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3187 \text{ nm}$ , et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [35]. les coordonnées des atomes de la maille conventionnelle sont données par :  $Sn^{4+}$ :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$   $O^{2-}$ :  $(u, u, 0)$  ;  $(1-u, 1-u, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$  ;  $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2})$  avec  $u = 0,30$ . (figure 1.10)

Coordinnence	Nombre de motifs/maille	Compacité
$[Sn^{4+}]$ : 6, octaèdre déformé. $[O^{2-}]$ : 3, triangle presque équilatéral.	$Sn^{4+}$ : $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ $O^{2-}$ : $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$ 2 motifs $SnO_2$ /maille.	Compacité d'environ 37%.

Dans cette structure, les cations sont entourés par six anions formant un octaèdre, dont deux anions à une distance  $d_1 = \sqrt{2} \cdot u \cdot a$  et les quatre autres anions à une distance  $d_2 = \sqrt{2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 a^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2}$ , chaque anion est lié au cation selon une configuration trigonale plane. En se basant sur les règles de Pauling, le site octaédrique ne peut être stable qu'à condition que le rapport des rayons entre cations et anions soit tel que :  $r_C / r_A > 0.414$ , dans

le cas du dioxyde d'étain, les rayons ioniques de l'oxygène et l'étain sont 1.4 Å et 0.6 Å, respectivement et leur rapport est égal à  $r_C/r_A = 0.428$ , on en conclut alors que les sites interstitiels octaédriques dans la structure  $\text{SnO}_2$  sont stables[36].



**Figure 1. 10:** Structure cristalline de la maille primitive du  $\text{SnO}_2$ , où l'atome gris représente l'étain Sn et l'atome rouge représente l'oxygène O[36].

#### 1.4.1.1 Réseau direct et Réseau réciproque :

Le système cristallin tétragonal comprend deux types de réseaux de Bravais : tétragonal primitif, et tétragonal centré. Dans notre cas ; nous définissons les vecteurs de base primitifs du réseau direct « tétragonal primitif » tels que [37]:

$$\vec{a}_1 : a(1, 0, 0)$$

$$\vec{a}_2 : a(0, 1, 0)$$

$$\vec{a}_3 : c(0, 0, 1)$$

Le vecteur de translation  $\vec{R}$  du réseau direct défini tel que :

$$\vec{R} = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3$$

Dans la première zone de Brillouin, la représentation irréductible contenant le plus grand nombre d'opérations du groupe de symétrie, est délimitée par les points et directions de haute symétrie. Ces derniers sont représentés pour la première zone de Brillouin du réseau réciproque tétragonal dans la figure 1.11 et sont définies en détails dans les tableaux suivant : Tableau 1.3 pour les points de haute symétrie, Tableau 1.4 pour les directions de haute symétrie. Notons que[38] :

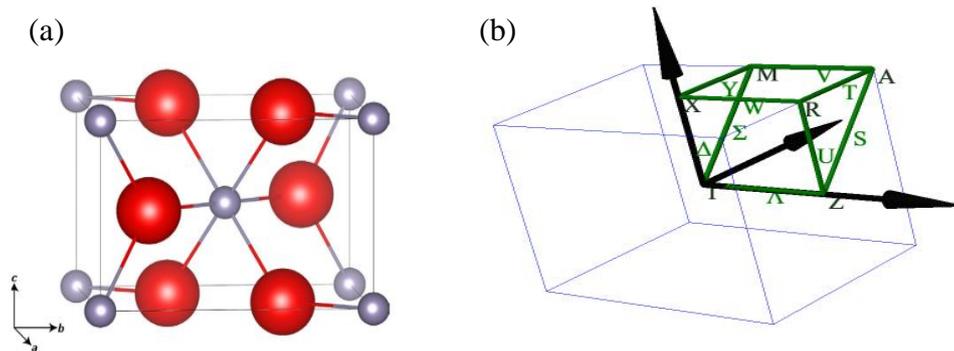
$$\overline{\Gamma X} = \overline{ZR} = \overline{MX} = \overline{AR} = \frac{\pi}{a},$$

$$\overline{\Gamma M} = \overline{ZA} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a},$$

$$\overline{\Gamma A} = \frac{\pi}{ac} \sqrt{(2c^2) + a^2},$$

$$\overline{\Gamma Z} = \overline{MA} = \overline{XR} = \frac{\pi}{c},$$

$$\overline{\Gamma A} = \frac{\pi}{ac} \sqrt{c^2 + a^2}$$



**Figure 1. 11:** Réseau direct (a) et Réseau réciproque (b) tétragonal, vecteurs de base de l'espace-k, représentation irréductible IR, points et directions de haute symétrie[36], [38]

Avec  $\vec{k} = u\vec{b}_1 + v\vec{b}_2 + w\vec{b}_3 : (u, v, w)$ , nous définissons les points et directions de haute symétrie pour le réseau réciproque tétragonal tels que :

**Tableau 1. 3:** Points de haute symétrie pour la zone de Brillouin irréductible IBZ[38]

Points de haute symétrie $(u, v, w)$	$[k_x, k_y, k_z]$
$\Gamma : (0, 0, 0)$	$[0, 0, 0]$
$X : (\frac{1}{2}, 0, 0)$	$[\frac{\pi}{a}, 0, 0]$
$M : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0]$
$Z : (0, 0, \frac{1}{2})$	$[0, 0, \frac{\pi}{c}]$
$R : (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$[\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{c}]$
$A : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c}]$

**Tableau 1. 4:** Directions de haute symétrie pour la zone de Brillouin irréductible IBZ[38]

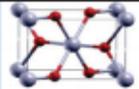
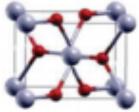
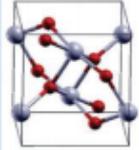
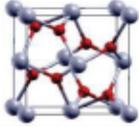
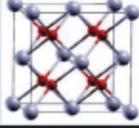
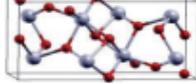
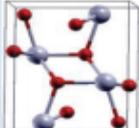
Directions de haute symétrie	
$\Delta : (v, 0, 0)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$\Sigma : (v, v, 0)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$Y : (\frac{1}{2}, v, 0)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$\Lambda : (0, 0, v)$	$0 < v < \frac{1}{2}$

$U : \left( v, 0, \frac{1}{2} \right)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$S : \left( v, v, \frac{1}{2} \right)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$T : \left( \frac{1}{2}, v, \frac{1}{2} \right)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$V : \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v \right)$	$0 < v < \frac{1}{2}$
$W : \left( \frac{1}{2}, 0, v \right)$	$0 < v < \frac{1}{2}$

Des études ont montré que  $SnO_2$  subit des transitions de phases en fonction de la pression appliquée au système, en suivant le cheminement suivant [39] :

Structure type rutile  $\rightarrow$  structure type  $CaCl_2$   $\rightarrow$  structure type  $\alpha-PbO_2$   $\rightarrow$  structure type pyrite  $\rightarrow$  structure type  $ZrO_2$  orthorhombique phase I  $\rightarrow$  structure type fluorite  $\rightarrow$  structure type cotunnite orthorhombique phase II, représentés dans le tableau 1.5 en détails :

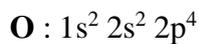
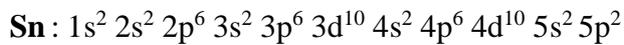
**Tableau 1.5** : Structures cristallographiques des différentes phases de  $SnO_2$ [39]

Phase	Space group number	Structure type	Space group	Lattice system	Point group (Schönflies Notation)	Scheme of the structures by the ref. <sup>124</sup>
Phase I	136	Rutile-type	$P4_2/mnm$	Tetragonal	$D_{4h}^{14}$	
Phase II	58	$CaCl_2$ -type	$Pnmm$	Orthorhombic	$D_{2h}^{12}$	
Phase III	60	$\alpha-PbO_2$ -type	$Pbcn$	Orthorhombic	$D_{2h}^{14}$	
Phase IV	205	Pyrite-type (modified fluorite)	$Pa\bar{3}$	Cubic	$T_h^6$	
Phase V	225	Fluorite-type	$Fm\bar{3}m$	Cubic	$O_h^5$	
Phase VI	61	$ZrO_2$ -type	$Pbca$	Orthorhombic	$D_{2h}^{15}$	
Phase VII	62	Cotunnite-type	$Pnam / Pnma$	Orthorhombic	$D_{2h}^{16}$	

### 1.4.2 Propriétés électroniques/électriques du dioxyde d'étain $\text{SnO}_2$ :

Le dioxyde d'étain (IV), ou oxyde stannique, est un semi-conducteur de type-n à large gap (3,6 eV à 300 K) présentant des caractéristiques uniques[40].

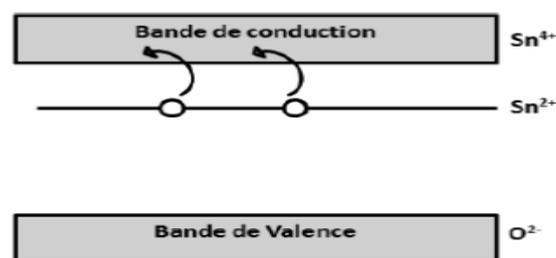
Connaissant les configurations électroniques des 2 éléments du composé chimique : l'étain Sn avec le numéro atomique  $Z=50$ , et l'oxygène  $Z=8$ , telles que :



Et en raison de la structure électronique particulière de l' $\text{O}^{2-}$  (affinité électronique géante de l' $\text{O}^{2-}$ ), les oxydes métalliques sont généralement sous-stœchiométriques en oxygène.

En outre, le  $\text{SnO}_2$  est un bon candidat pour présenter des transformations car certaines de ses propriétés sont fortement influencées par des défauts[41].

Le  $\text{SnO}_2$  stœchiométrique est un matériau isolant dont la bande interdite est large, ce qui ne permet pas l'excitation thermique des électrons. Cependant la présence de défauts intrinsèques : *lacunes en oxygène (VO) et étain interstitiel ( $\text{Sn}_i$ ) dans le réseau tétragonal agissant comme sites donneurs de charge, le  $\text{SnO}_2$  présente une conductivité typique de type n avec une large transition de bande interdite directe de 3,6eV située au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin et une transparence optique dans le spectre visible[42],[43]. Parmi les propriétés influencées par les défauts intrinsèques présents dans la structure du  $\text{SnO}_2$ , nous citons la conductivité électrique. Les lacunes d'oxygène se comportent comme des donneurs d'électrons qui permettent aux électrons de jouer en faveur de la conductivité électrique grâce à leur mobilité à partir des sites de  $\text{Sn}^{2+}$  vers les sites de  $\text{Sn}^{4+}$ [44] [45].*



**Figure 1. 12:** Représentation schématique du diagramme de bande de  $\text{SnO}_2$  en présence de cations  $\text{Sn}^{2+}$ [46]

Nous représentons dans la figure suivante, le diagramme de bandes et niveaux d'énergies correspondant au  $\text{SnO}_2$ . On en extrait comme informations que la valeur énergétique de la bande interdite est d'environ 5 eV, hors pour des valeurs expérimentales, à  $T \approx 300$  K, elle

varie de 3.2 – 4 eV. Le maximum de la bande de valence (BV) est dominé par un état O : 2p et le minimum de la bande de conduction (BC) est dominé par un état Sn : 5s. Notons aussi que les derniers niveaux cœurs sont les états Sn 4d<sub>5/2</sub> et Sn 4d<sub>3/2</sub> qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV [46].

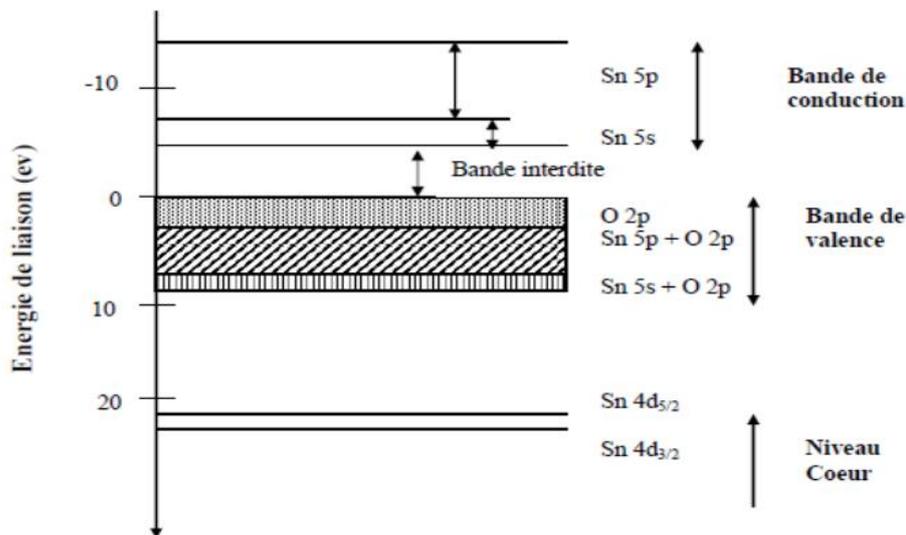


Figure 1. 13: : Diagramme des niveaux d'énergie du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> [46]

Le mécanisme de sauts du petit-polaron est utilisé pour expliquer la conduction des électrons en fonction de la température dans les semi-conducteurs à oxyde métallique (SMO<sub>x</sub>) à haut degré de défauts[47]. Pour le SnO<sub>2</sub>, la conduction des électrons se fait dans un régime non adiabatique à haute température ( $T > \theta_D/2$ , où  $\theta_D$  est la température de Debye, qui est de 500K pour le SnO<sub>2</sub>)[48],[49], la conductivité des électrons ( $\sigma$ ), les concentrations d'électrons ( $n_e$ ) et la mobilité des électrons ( $\mu_e$ ) dans un régime non stœchiométrique sont liés par les équations suivantes :

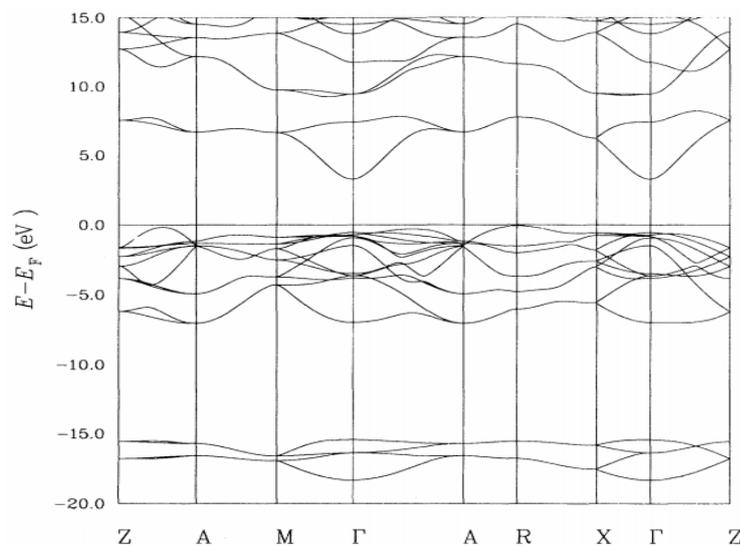
$$\sigma = en_e\mu_e$$

$$\mu_e = \frac{\mu_0}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right)$$

Les deux équations révèlent que  $\mu_e$  et, par conséquent,  $\sigma$  sont dépendantes de la température. Selon des mesures expérimentales, la conductivité du SnO<sub>2</sub> vari inversement à la pression partielle de l'oxygène, c'est-à-dire que l'augmentation de la concentration en oxygène entraîne une baisse de la conductivité[50],[51]. Cependant les matériaux SnO<sub>2</sub> présente une large gamme de conductivité électrique allant de 10<sup>-6</sup> S/cm à 0,4-1,2 10<sup>4</sup> S/cm et une résistivité électrique comprise entre 10<sup>1</sup> et 10<sup>2</sup> Ω.cm[52].

La structure de bandes d'énergie est l'un des concepts les plus importants de la physique des solides. Elle fournit les niveaux électroniques dans les structures cristallines (idéales), qui sont caractérisées par deux nombres quantiques, le vecteur de Bloch  $k$  et l'indice de bande  $n$ . Les points et directions de haute symétrie  $y$  sont illustrés également. De nombreuses propriétés électriques, optiques et même certaines propriétés magnétiques des cristaux peuvent être expliquées en termes de structure de bandes d'énergie[53].

La figure 1.14 représente la structure de bandes d'énergie[54] calculée pour le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , un semi-conducteur à gap électronique et optique directs, d'une valeur de 3,7eV, bien qu'elle varie entre 3.5 – 4eV selon les précédentes études[55]. La transition électron-trou d'énergie la plus faible se produisant au niveau du point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin.



**Figure 1. 14:** Structure de bandes d'énergies du  $\text{SnO}_2$ . Le zéro de l'échelle d'énergie est l'énergie de Fermi  $E_F$ [54].

### 1.4.3 Conductivité électrique et densité d'états électroniques

Une propriété électronique fondamentale des matériaux est leur conductivité, qui varie considérablement selon qu'il s'agit de métaux, de semi-conducteurs ou d'isolants. La conductivité  $\sigma_{tot}$  d'un cristal semi-conducteur général peut être décrite comme la somme due aux porteurs électroniques (ioniques  $\sigma_{ion}$ , électroniques  $\sigma_e$  et trous  $\sigma_p$ ) si les processus de conduction associés sont considérés comme indépendants[56] :

$$\sigma_{tot} = \sigma_e + \sigma_p + \sum \sigma_{ion,i} \approx \sigma_e + \sigma_p = n \cdot \mu_e \cdot e + p \cdot \mu_p \cdot e$$

Où  $n$ ,  $p$  et  $e$  sont respectivement la concentration en électrons, la concentration en trous et la charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19}$  coulombs).  $\mu_i$  indique la mobilité du porteur  $i$ .

### 1.4.3.1 Matériau Bulk :

La résistance, une quantité mesurée expérimentalement d'un matériau homogène peut être liée à sa conductivité en Bulk  $\sigma_b$ , et à des caractéristiques géométriques.

Les caractéristiques qui influent sur la résistance sont sa longueur  $l$  et sa section transversale

A. Ainsi, pour un semi-conducteur en Bulk :

$$R_b = \frac{l}{\sigma_b \cdot A} \quad \text{avec : } \sigma_b = \sigma_e + \sigma_p = n \cdot \mu_e \cdot e + p \cdot \mu_p \cdot e$$

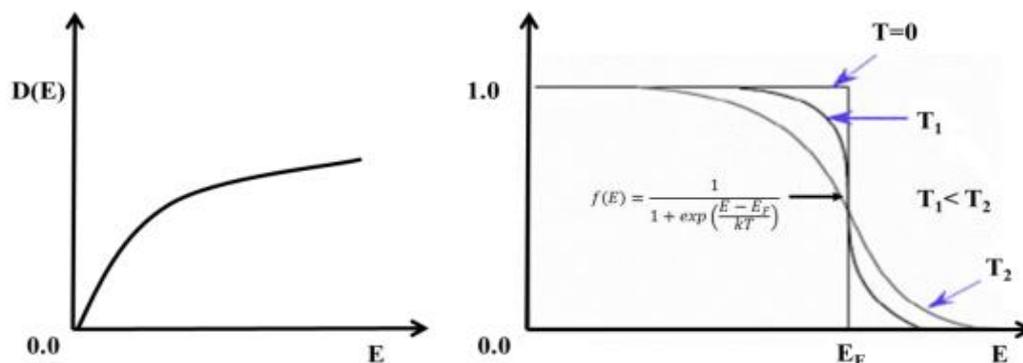
$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E) dE$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D(E) (1 - f(E)) dE$$

Avec la densité d'états  $D(E)$  et la distribution de Fermi-Dirac définis telles que [41]:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}}; \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

La variation de la densité d'état pour un semi-conducteur 3D massif et les fonctions de Fermi pour un semi-conducteur massif sont illustrées ci-dessous :



**Figure 1.15:** La densité d'états  $D(E)$  (à gauche) pour un semi-conducteur 3D et la distribution de Fermi-Dirac  $f(E)$  (à droite) à différentes températures pour un semi-conducteur intrinsèque[41].

### 1.4.3.2 Les nanostructures de faible dimension : 0, 1 et 2 dimensions :

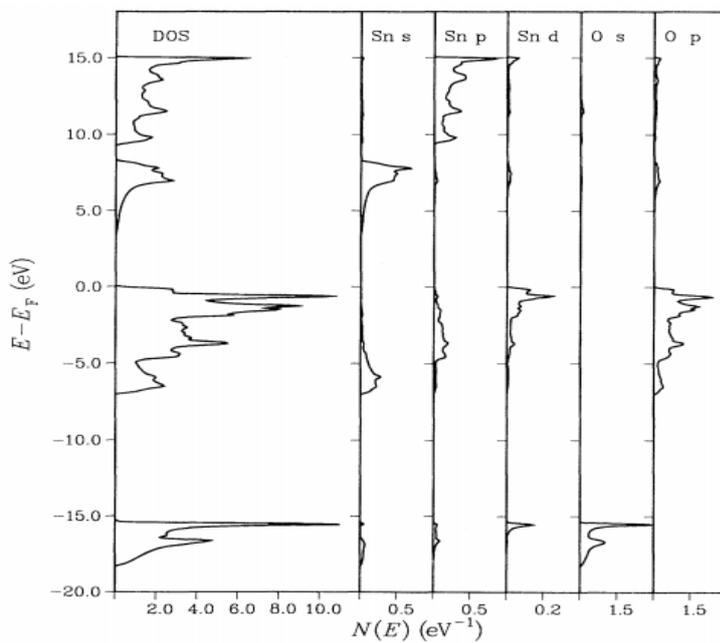
Dans le cas des nanostructures de faible dimension, la conductivité est différente de celle du matériau 3D massif. Elle et les concentrations de porteurs de charge - électrons ( $n$ ) et trous ( $p$ ) - peuvent être calculées par les équations précédentes. La fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f(E)$  reste la même, mais la densité des états  $D(E)$  dépend de la dimensionnalité.

Le calcul de la densité des états dans l'espace énergétique et l'espace des vecteurs d'ondes (espace E par rapport à l'espace k) de ces nanostructures de faible dimension s'effectue selon l'équation suivante[41] :

$$D(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{\frac{dE_k}{dk}}$$

où V est le volume d'une coquille sphérique dans l'espace k.

Une représentation de la densité d'états électroniques totale DOS du SnO<sub>2</sub>, ainsi que la représentation des densités d'états projetées PDOS pour les états « s, p, d » de l'étain Sn et les états « s, p » de l'oxygène O sont illustrées dans la figure 1.16[54]. L'analyse de la densité projetée des états suggère que la transition de la bande interdite implique des excitations d'un état de type 2p de l'oxygène à des états de bande de conduction de type s de l'étain. Le calcul de la PDOS indique un mélange important d'états semblables à l'étain dans la bande de valence.



**Figure 1. 16:** La densité d'états (DOS) du SnO<sub>2</sub>. La première colonne indique la densité totale des États. Les colonnes suivantes contiennent les densités projetées et, consécutivement, les PDOS des états : s-, p- et d- Sn et les états s- et p- O[54].

#### 1.4.4 Propriétés optiques du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :

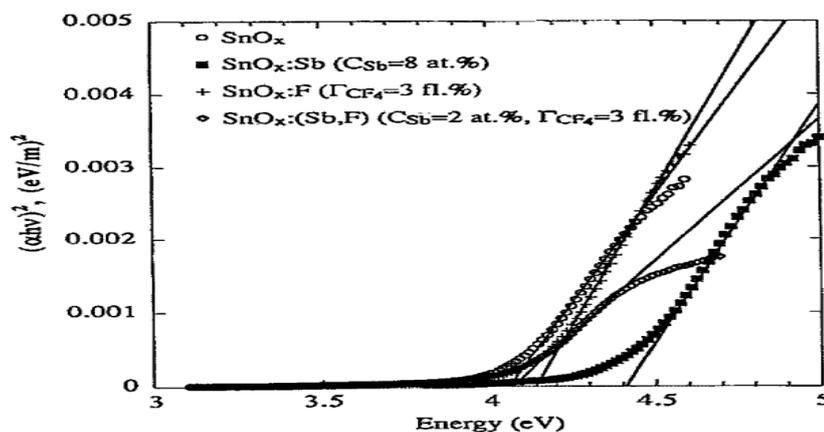
L'intérêt des revêtements de SnO<sub>2</sub> est dû à la coexistence d'une conductivité et d'une transparence élevées dans le domaine ultraviolet (UV)-visible du spectre de rayonnement électromagnétique.

Un gap direct est indiqué par l'ajustement linéaire de l'équation suivante[82] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie photonique incidente,  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite nécessaire pour promouvoir un électron du haut de la bande de valence au premier état inoccupé disponible dans la bande de conduction,  $A$  est une constante indépendante de l'énergie, et enfin  $n$  prend la valeur de  $\frac{1}{2}$  pour une transition direct.

Cette équation nous permet de calculer l'énergie de gap à partir du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , connu sous le nom du diagramme de Tauc, illustré dans la figure 1.17 dans laquelle on y compare des couches minces du  $\text{SnO}_2$  non dopés et dopés (à l'antimoine  $\text{Sb}$  exprimé en  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  (ATO), où le  $\text{Sb}^{5+}$  pénètre dans le réseau de l'oxyde d'étain pour occuper la position du  $\text{Sn}^{4+}$ , fournissant un électron supplémentaire. A le fluor  $\text{F}$  exprimé en  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  (FTO), où  $\text{F}^-$  entre dans le réseau de l'oxyde d'étain pour remplacer la position de  $\text{O}^{2-}$ , un électron supplémentaire peut également être fourni)[83] car cela augmente l'énergie nécessaire à la transition d'un électron en raison du remplissage de la bande de conduction par des porteurs d'électrons libres. Cet élargissement de la bande de conduction avec une augmentation de la concentration des porteurs de charges est connu sous le nom du décalage de Burstein-Moss[84].



**Figure 1. 17:** l'évolution de la bande interdite directe et l'effet de Burstein-Moss sur les couches minces  $\text{SnO}_x$  dopés (Sb, F)[85].

Nous pouvons aussi obtenir la valeur de l'énergie de gap à travers la réflectance, convertie en absorbance à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk (utilisée pour l'analyse des spectres de réflectance pour les échantillons faibles en absorption) définie telle que[86]:

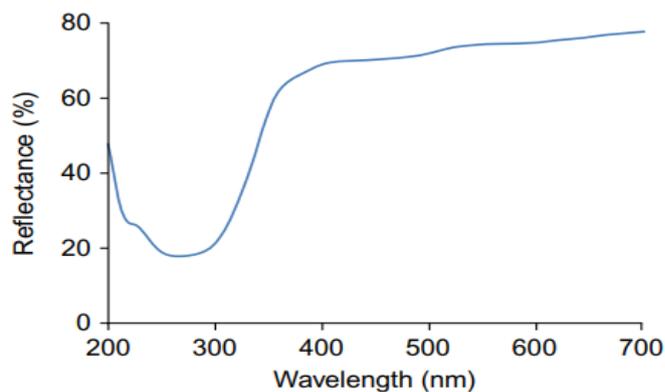
$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \frac{K}{S}$$

Où  $F(R)$  correspond à l'absorbance,  $R$  est la réflectance,  $K$  est le coefficient d'absorption et  $S$  est le coefficient de diffusion. Cette absorbance est liée au coefficient d'absorption linéaire par l'équation suivante[82] :

$$\alpha = F(R)/d$$

Où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon. Par identification, le diagramme  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  revient à tracer un diagramme de  $(F(R)hv/d)^2$  en fonction de  $hv$ .

Le spectre de réflectance UV-Vis-diffuse des couches minces de SnO<sub>2</sub> représenté dans la figure ci-dessous a été utilisé par Patil et al. pour le calcul de l'énergie de gap  $E_g$  et on y remarque la faible réflectance en dessous d'environ 360nm attribuée aux transitions optiques dans la bande interdite



**Figure 1. 18:** Spectre de réflectance pour le SnO<sub>2</sub>[82].

Dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière visible (400-800 nm), les oxydes d'étain dopés et non dopés sont très transparents due à une faible concentration d'états à mi-hauteur de la bande interdite, généralement responsables de l'absorption de photons ayant une énergie inférieure à la valeur de la bande interdite.

Nous représentons dans la figure 1.19 la transmittance ainsi que la réflectance des couches minces SnO<sub>2</sub> dopées F (FTO). Le chevauchement des courbes de transmittance et de réflectance nous permet de déterminer la position de la fréquence de plasma définie par la théorie classique de Drude telle que[84] :

$$\omega_p = \frac{4\pi N e^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $N$  est la concentration des porteurs de charges,  $\epsilon$  est la constante diélectrique haute fréquence, et  $\epsilon_0$  est la permittivité de l'espace libre

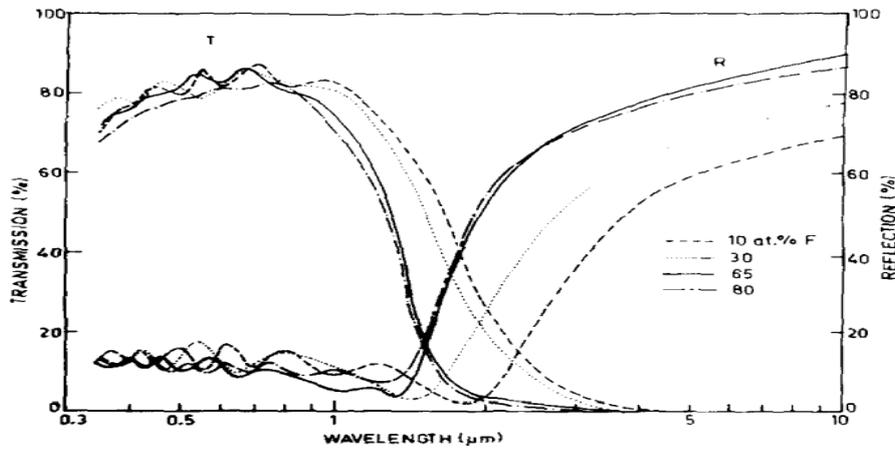


Figure 1. 19: Spectre rassemblant la transmittance et la réflectance des couches minces FTO[84].

La transmittance des couches minces SnO<sub>2</sub> dopées Sb (ATO) préparés par Ni et al. en utilisant la pulvérisation cathodique Radio-Fréquence magnétron (RF) et soumis à différentes températures a montré une transmission de ~80% dans le domaine visible du spectre électromagnétique [87](Figure 1.20).

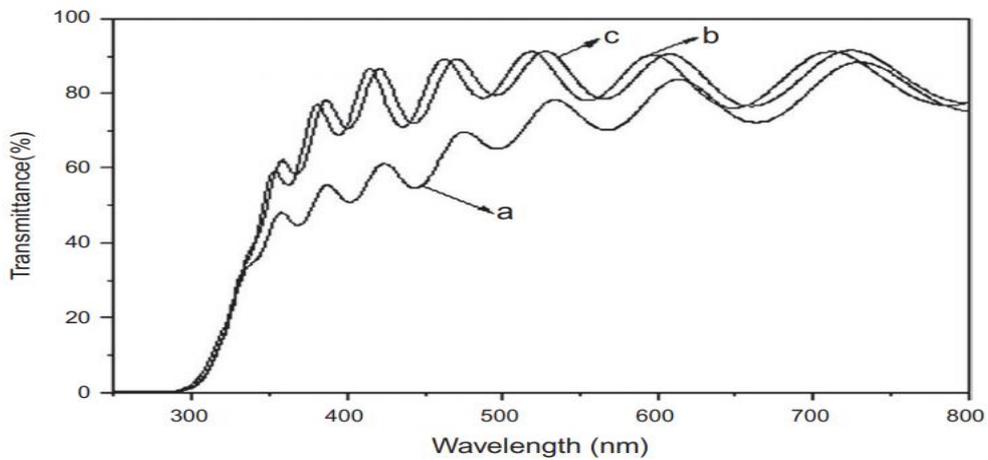


Figure 1. 20: Spectre de transmittance pour les couches ATO soumis à différentes températures[87].

Pour les applications de matériaux transparents conducteurs TCO, une bande interdite d'au moins 3,1 eV est requise. Les couches minces d'oxyde d'étain conducteur non dopés présentent une bande interdite plus large, généralement supérieure à 3,6 eV. Les échantillons TCO sont d'excellents matériaux diélectriques, et pour cela il suffit de définir la partie réel et imaginaire de la fonction complexe diélectrique, définie telle que[83] :

$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_r = \omega_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \\ \varepsilon_i = \left( \frac{\omega_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau} \right) \end{array} \right.$$

Selon l'étude de Sagadevan et al. dont laquelle ils ont utilisé de le spectre de réflectance des nanoparticules du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> NPs, les valeurs des constantes diélectriques réelle et imaginaire sont de  $\varepsilon_i(2.562)$  et  $\varepsilon_r(0.0025)$ , respectivement[88].

Nous citons aussi deux autres paramètres optiques très importants dans la description des matériaux, l'indice de réfraction. C'est un nombre complexe noté N dont la partie réelle est notée n et la partie imaginaire est notée k et dite coefficient d'extinction, formulé tel que[89] :

$$N = n - i\kappa$$

Ils peuvent être déterminés en relation avec la fonction complexe diélectrique  $\varepsilon$  tels que :

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} + \varepsilon_r \right)} \quad , \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} - \varepsilon_r \right)}$$

Des calculs de ces deux paramètres ont été effectués par Davazoglou pour des couches minces SnO<sub>2</sub> sous une variation de température et les valeurs d'indice de réfraction allaient de 1.81 à 2.05. Quant au coefficient d'extinction, sa valeur varie entre  $0.01 \times 10^{-2} - 0.57 \times 10^{-2}$ [90].

De ces résultats expérimentaux, mettant en œuvre le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> , on en conclut que ce matériau présente d'excellentes propriétés telles que sa bande interdite avec un écart énergétique d'environ 3,5-4,0 eV, sa forte transmittance dans le domaine du visible, sa faible résistivité électrique, sa stabilité chimique, sa bonne conductivité électrique et bien d'autres paramètres qui le définissent comme un des matériaux majeures dans la famille des oxydes conducteurs transparents TCO.

## 1.5 Applications du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :

Dans la partie précédente nous avons cité et expliqué les raisons pour lesquelles cet oxyde métallique, le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, est qualifié d'excellent oxyde conducteur transparent. Cependant pour les mêmes raisons, en plus des raisons chimiques, ce matériau s'avère être un choix motivant pour son utilité dans deux autres applications qui lui sont principales : capteur de gaz à l'état solide, et catalyseur d'oxydation.

### 1.5.1 Catalyse hétérogène :

Tout d'abord, ce qu'on veut dire par une 'catalyse' est l'introduction d'une espèce chimique dite 'catalyseur' qui joue le rôle d'un accélérateur, intervenant uniquement sur l'action cinétique d'une réaction chimique donnée, tout en restant inaltéré à la fin du processus et 'catalyse hétérogène', cela signifie que le catalyseur et les réactifs sont en différentes phases physiques (états de matière). Pour la plupart des catalyseurs à base d'oxyde, les molécules

sont oxydées en consommant l'oxygène du réseau du catalyseur à oxyde qui est à son tour ré-oxydé par l'oxygène en phase gazeuse. Cela s'applique sur les oxydes de transition et de post-transition en raison de leur possession des états d'oxydation multivalents qui permettent au matériau de renoncer facilement à l'oxygène du réseau pour réagir avec les molécules adsorbées et peuvent être ré-oxydés ultérieurement par l'oxygène en phase gazeuse. Ce mécanisme est appelé mécanisme de Mars-van Krevelen[91]. Ainsi, le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est utilisé comme matériau de support pour les catalyseurs métalliques dispersés, de plus, les catalyseurs à base de cet oxyde métallique présentent une bonne activité vis-à-vis des réactions  $\text{CO/O}_2$  et  $\text{CO/NO}$ [92],[93]. Cependant l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base d'oxyde d'étain peuvent être améliorées par l'incorporation d'additifs. L'ajout de l'antimoine[94], le molybdène[95] et le vanadium[96] à l'oxyde d'étain permettent l'oxydation partielle et l'ammoxydation des hydrocarbures. Néanmoins, il arrive souvent que l'additif soit oxydé lors de la catalyse et pour cela des 'sites actifs spéciaux' doivent être stabilisés à l'interface de l'additif et le  $\text{SnO}_2$ . L'oxyde d'étain a la particularité que l'étain possède une double valence, atteignant de préférence un état d'oxydation de  $2+$  ou  $4+$ . Ceci implique la possibilité d'avoir une réduction et une réoxydation faciles de ses surfaces dans les réactions d'oxydation catalytique mais aussi la possibilité de l'utiliser pour la détection pour l'oxydation et la réduction des gaz Ce qui nous laisse dire que l'activité catalytique du  $\text{SnO}_2$  peut être étroitement liée à ses propriétés de détection des gaz[91].

### 1.5.2 Capteurs de gaz à l'état solide :

Dans cette deuxième application, le  $\text{SnO}_2$  est considéré comme l'un des premiers matériaux, et est toujours le plus fréquemment utilisé, pour ces applications. La sensibilité aux gaz des oxydes est souvent divisée en deux catégories : les matériaux sensibles au volume et les matériaux sensibles à la surface. Dans le cas du  $\text{SnO}_2$ , bien que des défauts en volume affectent sa conductivité, il appartient à la catégorie des matériaux sensibles à la surface.

De nombreuses molécules chimisorbées ou ionosorbées qui sont associées à un transfert de charge du solide vers la molécule adsorbée induisent une flexion de bande induite par l'adsorbat et par conséquent une variation de la conductivité qui mène à un déclenchement d'un signal de réponse au gaz. En général, les gaz réducteurs augmentent la conductivité du matériau de détection du gaz  $\text{SnO}_2$  alors que le contraire est observé pour les gaz oxydants.

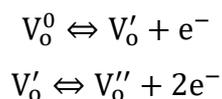
Cependant comme pour chaque application, des additifs sont utilisés pour sensibiliser et augmenter la réaction à des gaz particuliers. L'argent et le palladium sont des additifs courants au  $\text{SnO}_2$  pour les applications de détection de gaz[91]. Ces capteurs de gaz sont couramment

utilisés pour l'identification de substances toxiques ou explosives ainsi que pour mesurer la concentration du gaz. Par exemple la détection du sulfure d'hydrogène  $H_2S$  par le dioxyde d'étain  $SnO_2$ . Il a été montré que l'ajout du cuivre  $Cu$  présent sous forme d'oxyde de cuivre  $CuO$  (semi-conducteur de type p) forme une jonction p-n avec le  $SnO_2$  (semi-conducteur de type n). Ceci provoque une déplétion en électrons à l'interface et avec l'exposition au  $H_2S$ , le  $CuO$  est convertit en  $Cu_2S$ , présentant un caractère métallique qui en résulte une augmentation de la conductivité du système[97].

### 1.6 Site vacants (lacunes) d'oxygènes dans le dioxyde d'étain $SnO_2$ :

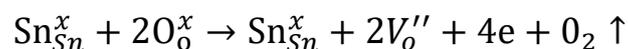
En général, les cristaux du  $SnO_2$  peuvent contenir jusqu'à 6 types de défauts cristallins, à savoir les sites vacants d'oxygène ( $V_o$ ), les interstices d'oxygène ( $O_i$ ), les antisites d'oxygène ( $Sn_o$ ), les sites vacants d'étain ( $V_{Sn}$ ), les interstices d'étain ( $Sn_i$ ), et enfin les antisites d'étain ( $O_{Sn}$ ). Nous savons que le  $SnO_2$  est un semi-conducteur de type n, dû à la présence des défauts cristallin à l'intérieur du réseau, notamment les sites vacants d'oxygène notés  $V_o^0$ , dits plus exactement des sites vacants neutres.

Cependant il existe 3 types de sites vacants d'oxygènes notés  $V_o^0$ ,  $V_o^+$ , et  $V_o^{+2}$  qui agissent comme des centres radiatifs. Ces sites vacants neutres peuvent être convertis en sites vacants ionisés tels que [60]:



Selon la notation de Kröger-Vink,  $V_o'$  représente un site vacant d'oxygène avec une charge négative et  $V_o''$  représente un site vacant d'oxygène avec deux charges négatives.

Ce qui crée des états donneurs à défauts à l'intérieur de la bande interdite. Parmi ces sites, le  $V_o^0$  est un donneur très peu profond et les sites vacants d'oxygène les plus courants se produisent dans leur état  $V_o^+$  [61] . Le mécanisme de formation des sites vacants d'oxygène dans le  $SnO_2$  peut être exprimé tel que [62]:



Selon la notation de Kröger-Vink,  $Sn_{Sn}^x$  et  $O_o^x$  représentent un atome d'étain dans un site d'étain et un atome d'oxygène dans un site d'oxygène, respectivement. Tous deux de charge neutre.

Dans le SnO<sub>2</sub>, les lacunes d'oxygène et l'étain sous-coordonné entraînent une densité étendue des états sous le bord de la bande de conduction BC. Les états peu profonds fournissent des transporteurs libres qui sont responsables de la conduite, tandis que les états plus profonds sont liés à la transparence [60].

Dans le réseau de SnO<sub>2</sub> dopé, plusieurs autres défauts ponctuels seront générés. Pour maintenir la neutralité de la charge dans le cristal, tout défaut qui entraîne la génération d'une charge positive introduira des électrons en excès[63].

### 1.7 Phonons dans les solides :

D'un point de vue classique, les atomes situés aux nœuds d'un réseau de Bravais, sont considérés fixes à leurs positions d'équilibre à  $T = 0$  K. Cependant, quand on augmente la température, les vibrations de ces atomes se manifestent autour de ces positions d'équilibre. On attribue cette notion à la dynamique de réseau.

La dynamique des atomes du réseau représente une onde de vibration définie par une pulsation angulaire  $\omega$ , un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une polarisation. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi-particules qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein, nommés « phonons ». Ce terme fut introduit par J. Frenkel dans son ouvrage « Wave mechanics » en 1936.

Nous distinguons deux types de vibrations dans le réseau, des modes de vibrations acoustiques pour lesquelles les fréquences sont faibles et qui concordent à des ondes sonores, et des modes de vibrations optiques, nommés ainsi en raison de la possibilité de leur engendrement par un champ électrique d'une onde lumineuse, dans le domaine électromagnétique infrarouge.

En considérant que les interactions harmoniques entre les atomes ne soient uniquement avec leurs premiers plus proches voisins, nous pouvons alors assimiler les mouvements de rapprochement et d'éloignement entre ces atomes à des ressorts, créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Notons que dans un système tridimensionnel 3D, les vibrations peuvent être de type longitudinales notées, LO pour les modes optiques, et LA pour les modes acoustiques, et de type transversales notées, TO pour les modes optiques, et TA

pour les modes acoustiques, au vecteur d'onde associé à la direction de propagation des phonons[64]-[65].

### 1.7.1 Vibrations des réseaux tridimensionnels :

L'idée principale est d'analyser la variation d'énergie potentielle due au déplacement d'atomes au voisinage de leur position d'équilibre. Considérons un cristal parfait pour lequel les positions de la maille 'l' contenant  $N_m$  atomes, sont notées  $\vec{R}_l$ . La position de l'atome 'b' à l'instant 't' dans la maille 'l' est notée  $\vec{R}_l^b(t)$  et

$b \in \{1..N_m\}$ . Ainsi, nous pouvons alors noter le déplacement de cet atome  $\vec{u}_l^b(t)$  et donc le potentiel associé aux interactions des atomes de ce cristal est noté  $U(\{u_l^b(t)\})$ .

Nous développons l'énergie potentielle sous la forme d'une série de Taylor d'ordre 2 (*considérant uniquement les interactions harmoniques*) en fonction du déplacement atomique par rapport à leur position d'équilibre[66] :

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{l,b,\alpha} \left( \frac{\partial U}{\partial u_l^{b\alpha}} \right)_0 u_l^{b\alpha}(t) + \frac{1}{2} \sum_{l,b,\alpha} \sum_{l',b',\beta} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0 u_l^{b\alpha}(t) u_{l'}^{b'\beta}(t)$$

Dans ce développement limité, l'indice '0' réfère aux valeurs à l'équilibre et  $\alpha, \beta$  sont les directions dans l'espace direct (x, y ou z).

L'écriture des déplacements sous la forme des ondes planes progressives est telle que :

$$\vec{u}_l^b(t) = \frac{1}{\sqrt{(m^b)}} \vec{u}_k^b \exp \left( i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{R}_l) \right)$$

Ce qui nous conduit à déterminer l'équation de la dynamique de cet atome comme suit :

$$m^b \ddot{u}_l^{b\alpha}(t) = - \frac{\partial U}{\partial u_l^{b\alpha}} = - \sum_{l',b',\beta} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0 u_{l'}^{b'\beta}(t)$$

Où  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0$  représente l'élément de la matrice des constantes de force  $C_{lb,l'b'}^{\alpha\beta}$  et qui

traduit la variation d'énergie potentielle ressentie lorsque l'atome  $b$  de la maille  $l$  est déplacé dans la direction  $\alpha$  et que l'atome  $b'$  de la maille  $l'$  va dans la direction  $\beta$ .

Ainsi, nous pouvons obtenir la relation de dispersion en procédant de la même manière, c'est-à-dire en remplaçant l'expression des déplacements des ondes planes progressives dans l'équation de la dynamique précédente :

$$\omega^2 u_{\vec{k}}^{b\alpha} = \sum_{l', b', \beta} \frac{C_{lb, l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} u_{\vec{k}}^{b'\beta} \exp\left(i(\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}))\right)$$

Vu que la constante de force  $C_{lb, l'b'}^{\alpha\beta}$ , ne dépend que de la distance relative des mailles  $l'$  et  $l$  sa notation devient  $C_{0b, l'b'}^{\alpha\beta}$ , et  $l - l' \rightarrow l'$ , donc l'expression devient :

$$\omega^2 u_{\vec{k}}^{b\alpha} = \sum_{l', b', \beta} \frac{C_{0b, l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} u_{\vec{k}}^{b'\beta} \exp\left(i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{l'})\right)$$

A ce stade, nous avons mentionné dans cette expression une quantité indispensable dans la dynamique du réseau qui est la matrice dynamique notée  $D_{b, b'}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ . C'est la transformée de Fourier spatiale de la matrice des constantes de force, définit comme suit :

$$D_{b, b'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{l'} \frac{C_{0b, l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} \exp\left(i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{l'})\right)$$

Le système de  $3N_m$  équations de la dynamique de réseau à résoudre est donc :

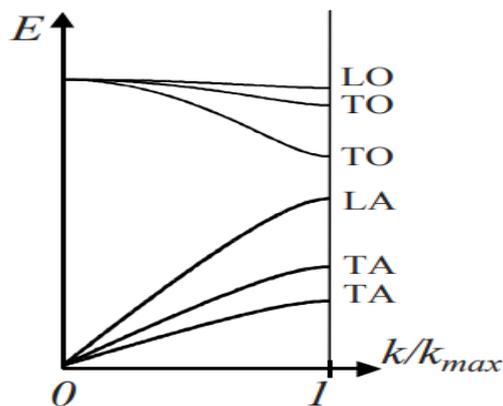
$$\sum_{b', \beta} \left( D_{b, b'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{b, b'}^{\alpha, \beta} \right) u_{\vec{k}}^{b'\beta} = 0$$

Où  $\delta_{b, b'}^{\alpha, \beta} = 1$  (symbole de Kronecker) si  $\alpha = \beta$  et  $b = b'$ .

$$= 0 \text{ si } \alpha \neq \beta \text{ et/ou } b \neq b'.$$

Ainsi, les  $3N_m$  valeurs propres correspondant au carré de la pulsation de chaque mode sont obtenues en diagonalisant la matrice dynamique pour chaque valeur du vecteur d'onde  $\vec{k}$  correspondant à l'amplitude de vibration de chaque atome pour un mode donné.

Ces solutions des équations de dispersion des phonons vont nous donner ce qu'on appelle la structure de bande des phonons, analogue à la structure de bande d'énergie pour les électrons. Elle y figure les valeurs des fréquences des branches optiques et acoustiques en fonction des valeurs du vecteur d'onde  $\vec{k}$  sur lesquelles nous pouvons identifier les modes de vibration des cristaux. Comme mentionner au début de cette partie, nous distinguons deux catégories pour les types de phonons : transversal, quand le déplacement se fait perpendiculairement à la direction de propagation  $\vec{k}$ , et longitudinal, quand le déplacement se fait parallèlement à la direction de propagation  $\vec{k}$ . Généralement les deux types de phonons : optiques, et acoustiques, ont deux branches transversales et une branche longitudinale[67],[68], ceci illustré dans la figure 1.21 ci-dessous :



**Figure 1. 21:** Spectre de dispersion des phonons typique pour un réseau diatomique tridimensionnel[67].

Notons aussi que les branches longitudinales ont des énergies plus grandes que celles des branches transversales. Dans un réseau de Bravais composé de 'p' atomes par maille primitive, nous obtenons toujours 3 branches acoustiques et  $3p-3$  branches optiques à l'exception des réseaux monoatomiques qui ne possèdent que les 3 branches acoustiques ( $p=1$ )[67].

Grace à la théorie de groupe, nous pouvons attribuer ces modes de vibration à des représentations irréductibles du groupe de symétrie de point des cristaux, obéissant à des règles de sélections dans les processus optiques : *absorption infrarouge, diffusion Raman*.

C'est pour cette raison que nous allons aborder dans la partie suivante, des études spectroscopiques notamment la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman pour l'étude de la dynamique du réseau de notre oxyde métallique, le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .

## 1.8 Spectroscopie Vibrationnelle : *Infrarouge, Raman*

La spectroscopie vibrationnelle a présenté une aide prestigieuse quant à l'analyse des échantillons à toute échelle, que ce soit un Bulk, ou des quantités microscopiques, voir nanométriques, et à tout état physique : *gaz, liquide, solide...etc*. Son principe se repose sur l'analyse des phénomènes résultants des interactions rayonnement-matière, afin d'interpréter les spectres observés et en déduire les propriétés structurales et les propriétés physico-chimiques des molécules et cristaux. Cette interprétation se fait par le biais de deux approches : la théorie de groupe pour les calculs mathématiques des fréquences et formes des vibrations, et l'utilisation des fréquences caractéristiques empiriques des groupes fonctionnels chimiques[69].

Parmi les plus importantes techniques de spectroscopie vibrationnelle, nous citons : la spectroscopie Infrarouge (IR-moyen, IR-proche), et la spectroscopie Raman, basées sur des mécanismes physiques différents. Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et s'accompagnent souvent pour effectuer une mesure complète des modes de vibration, bien qu'elles aient des processus différents et des règles de sélection différentes.

Les spectres qu'on peut obtenir de ces deux techniques de caractérisation, nous fournissent des informations sur la structure cristalline, la dynamique, et l'environnement des cristaux. Cela nous mène à définir ce qu'on appelle « l'empreinte » des molécules et cristaux.

Etant donné que la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman nécessitent l'étude de « l'interaction rayonnement-matière », nous allons au premier lieu aborder quelques définitions et lois fondamentaux à l'échelle des vibrations du réseau dans la gamme du visible et de l'infrarouge. Ensuite nous nous approfondirons dans les mécanismes de chacun de ces deux types de spectroscopie vibrationnelle.

### 1.8.1 Interaction rayonnement-matière :

Nous savons que la lumière est un rayonnement électromagnétique constitué de deux champs oscillants : un champ électronique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{H}$  décrivant une onde sinusoïdale, perpendiculaires l'un à l'autre et à la direction de propagation.

Cette onde EM est caractérisée par trois principaux paramètres, la longueur d'onde  $\lambda$ , la fréquence  $\nu$ , le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$ , de plus de la célérité  $c$ , et l'indice de réfraction  $n$ , reliés par l'expression suivante [70],[69]:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda}$$

Jusqu'à présent nous n'avons défini que la nature ondulatoire de la lumière. Cette dernière possède ce qu'on appelle la dualité onde-corpuscule. La lumière est composée de photons dont leurs énergies sont des unités discrètes :

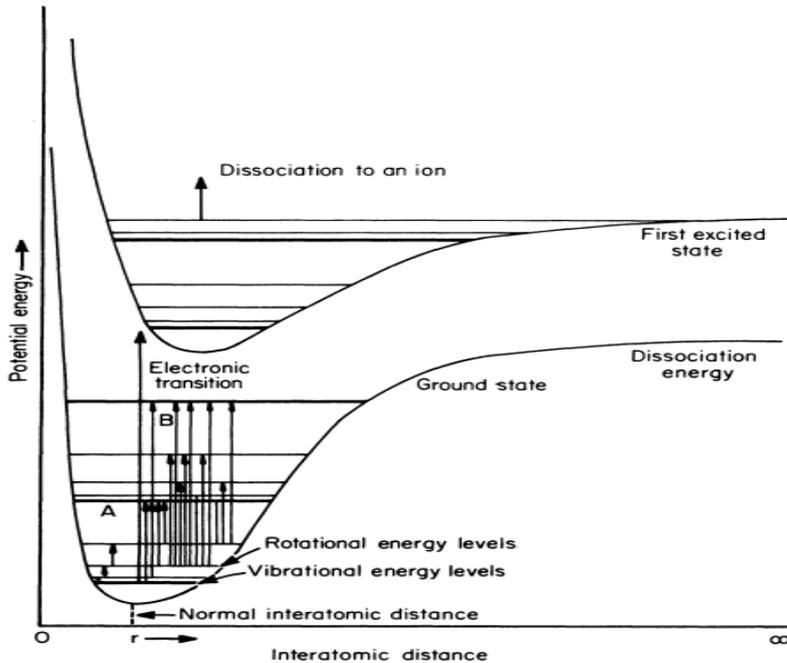
$$E_p = h\nu$$

$h$  est la constante de Planck. Elle est égale à  $6,624.10^{-34}$  J.s.

Dans une molécule ou cristal, l'énergie totale est exprimée par la somme de l'énergie électronique, l'énergie de vibration, et l'énergie de rotation, comme suit :

$$E_T = E_{e1} + E_{vib} + E_{rot}$$

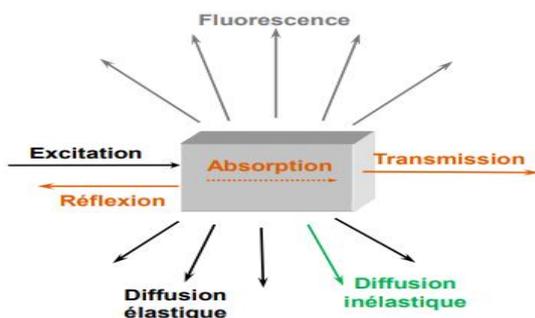
Nous représentons ci-dessous le diagramme des niveaux d'énergie caractérisés par les mouvements électroniques, de vibration et de rotation[70].



**Figure 1. 22:** Diagramme des niveaux d'énergies :  $E_{e1}$ ,  $E_{vib}$ ,  $E_{rot}$  :  $E_{e1} > E_{vib} > E_{rot}$  [70]

Lorsqu'on sonde un matériau avec des photons, leur interaction résultante effectue des transferts d'énergie qui se manifestent sous différents phénomènes spectroscopiques tels que : l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion ...etc (Figure 1.23). En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et peut être masquée par la fluorescence[71].

Vu que ces interactions sont des phénomènes quantiques, des règles de sélection s'imposent afin d'accorder la permission ou l'interdiction aux transitions. Une transition n'est permise qu'à condition que la fréquence du photon incident correspond à l'écart énergétique entre les niveaux concernés et qu'une variation du moment dipolaire  $\mu$  du système ait lieu.



**Figure 1. 23:** Quelques phénomènes d'interaction rayonnement-matière[71].

Puisque nous nous intéressons aux transitions de type dipolaire électrique, c'est-à-dire aux phénomènes observés dans la gamme du visible et de l'infrarouge, notre choix pour la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman est convenable en raison que ces deux techniques négligent la composante du champ magnétique.

### 1.8.2 Loi de Beer-Lambert :

Nous caractérisons un milieu optique par le coefficient d'absorption  $\alpha$ . On le retrouve dans la relation de Beer-Lambert qui exprime la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Nous définissons la décroissance d'une intensité incidente qui se propage dans la direction « z » dans un matériau d'épaisseur « dz », comme suit[72] :

$$dI = -\alpha dz \times I(z)$$

Qui par intégration, nous donne la loi de Beer-Lambert, où  $I_0$  est l'intensité incidente :

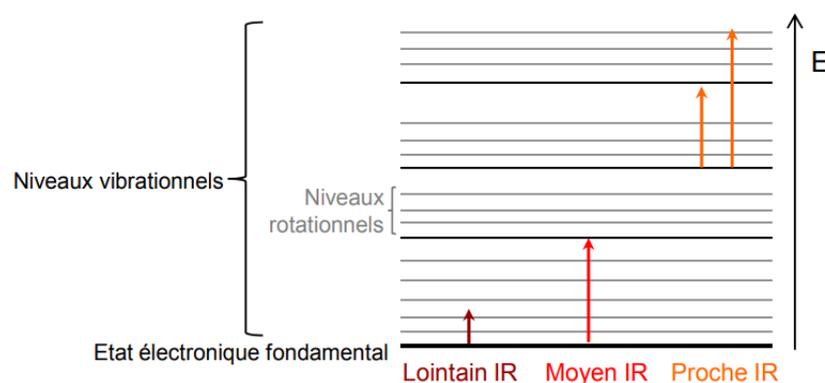
$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

Cependant cette loi n'est valide qu'à condition que la lumière incidente soit monochromatique, et que les milieux soient de faibles concentrations. Elle n'est pas valable aussi dans le cas des solutions chimiques fluorescentes, hétérogènes, et sujettes de réaction photochimique[73].

Nous pouvons exprimer l'absorbance 'A' et la transmittance 'T' par les deux relations suivantes :  $T = \frac{I}{I_0}$  et  $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$

### 1.8.3 Processus de la spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge étudie les vibrations dans le domaine infrarouge à large bande, qui est divisé en trois régions : IR-lointain entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  (4000 – 13000  $\text{cm}^{-1}$ ) sur lequel les rotations moléculaires sont étudiées, IR-moyen entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) sur lequel les vibrations et rotations ont étudiées, et IR-proche entre 0,75 et 2,5  $\mu\text{m}$  (10 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) sur lequel des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons sont étudiées[73],[71]. Nous représentons ci-dessous les transitions possibles dans les trois régions de l'infrarouge :



**Figure 1. 24:** Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge[71].

La spectroscopie infrarouge s'intéresse généralement à l'absorption du rayonnement infrarouge incident sur l'échantillon d'où l'utilité de la loi de Beer-Lambert.

Le spectre d'absorption infrarouge peut être obtenu selon deux processus : par la mesure de l'intensité (transmittance/absorbance) en fonction du nombre d'ondes ou alors par la mesure de l'intensité de réflectance en fonction des longueurs d'ondes.

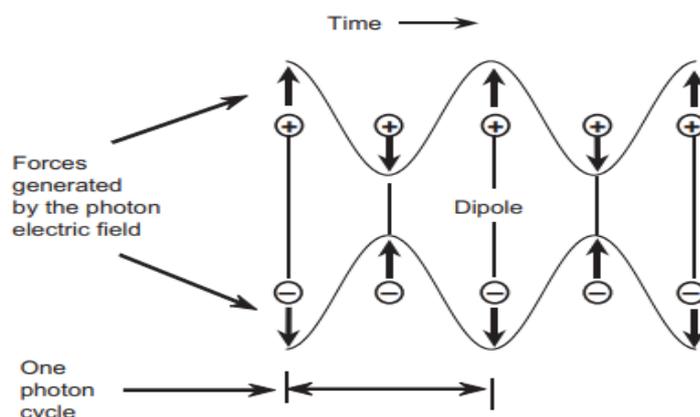
L'analyse en transmission est convenable pour des matériaux dont l'épaisseur est faible, pour des gaz et pour des liquides. Cependant l'analyse par la réflexion, nous permet d'effectuer des études sur une large gamme d'échantillons : *transparents, opaques, lisses, rugueux, etc* selon les divers types de réflexion telle que la réflexion : *spéculaire, diffuse, réflexion totale atténuée...etc*. Bien que la spectroscopie infrarouge par réflectance soit considérée comme une technique de caractérisation moins destructive, la spectroscopie par transmittance reste une technique plus courante dans l'analyse des matériaux dans le domaine de l'infrarouge[71].

Pour qu'un mode de vibration soit actif en IR, deux paramètres importants dans l'absorption infrarouge doivent être discutés : la fréquence du rayonnement et le moment dipolaire moléculaire. La loi de Bohr doit être vérifiée  $\Delta E = h\nu$ , c'est-à-dire que la fréquence du rayonnement doit correspondre à la fréquence d'un mode de vibration particulier. Cette vibration doit impérativement faire varier le moment dipolaire électrique  $\mu$ . Ceux-ci sont les règles de sélection pour la spectroscopie IR.

Le moment dipolaire,  $\mu$ , pour une molécule est une fonction de l'amplitude des charges atomiques ( $e_i$ ) et de leurs positions ( $r_i$ ) [69]:

$$\mu = \sum e_i r_i$$

Nous représentons dans la figure 1.25 suivante le champ électrique oscillant du rayonnement IR qui augmente et diminue en alternance l'espacement des dipôles :



**Figure 1. 25:** Effet du champ électrique oscillant sur les charges +/- du dipôle moléculaire[69].

L'absorption IR est une transition assistée par un opérateur de dipôle électrique dans laquelle la variation du moment dipolaire,  $\mu$ , par rapport à une variation de l'amplitude de vibration,  $Q$ , est non nulle :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$$

Les mouvements de vibration peuvent être des vibrations de valence qui présentent des élongations des liaisons. Ils sont dits symétriques s'ils conservent la symétrie moléculaire et sont notés  $\nu^s$ , dans le cas contraire, ils sont dits asymétriques et sont notés  $\nu^a$ . Ou bien des vibrations de déformation angulaire qui modifient les angles entre les liaisons : cisaillement, rotation, balancement, torsion[73].

#### 1.8.4 Processus diffusion Raman :

Les phénomènes de diffusion de la lumière peuvent être décrits classiquement en termes de rayonnement électromagnétique (EM) par des dipôles oscillants induits dans le cristal par les champs EM du rayonnement incident. Ce moment dipolaire induit  $\mu$ , résulte d'une déformabilité du nuage d'électrons de l'édifice moléculaire par ce champ électrique externe  $E$ , autrement dit la variation de la polarisabilité  $\alpha$  [72]:

$$\vec{\mu} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} = \alpha \vec{E}$$

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Où  $\alpha_{ij}$  sont les éléments du tenseur de polarisabilité. Et  $\tilde{\chi}$  est le tenseur de susceptibilités diélectriques. Elle peut être exprimée sous une autre forme, dans le cas de puissants champs extérieurs :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \tilde{\alpha} \vec{E} \\ &= \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \tilde{\beta} \cdot \vec{E} \vec{E} + \frac{1}{6} \tilde{\gamma} \cdot \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \end{aligned}$$

Où  $\beta$  et  $\gamma$  sont les hyper polarisabilités d'ordre 2 et 3, respectivement.

L'interaction entre la matière et un rayonnement monochromatique d'excitation (laser) provoque une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, sans aucune perte d'énergie, et une diffusion inélastique pour laquelle les photons perdent de l'énergie en raison de l'énergie d'excitation des modes de vibration, dite diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, et diffusion Brillouin lorsqu'elle correspond à des phonons acoustiques

[74]. Dans le processus Raman, la lumière incidente est absorbée momentanément par une transition de l'état fondamental à un état virtuel, et qui à partir de ce niveau, un nouveau photon se crée et est diffusé par une transition vers le premier état excité. Il existe deux types de diffusion Raman (figure 1.26): Raman Stokes, dans lequel les cristaux sont initialement à l'état fondamental de vibration, alors qu'ils sont initialement à l'état excité de vibration pour une diffusion Raman anti-Stokes. Notons qu'à température ambiante, la plupart des cristaux sont trouvés à leurs états fondamentaux, ce qui explique la forte intensité des pics de diffusion Raman Stokes par rapport à celles de la diffusion Raman anti-Stokes[69]

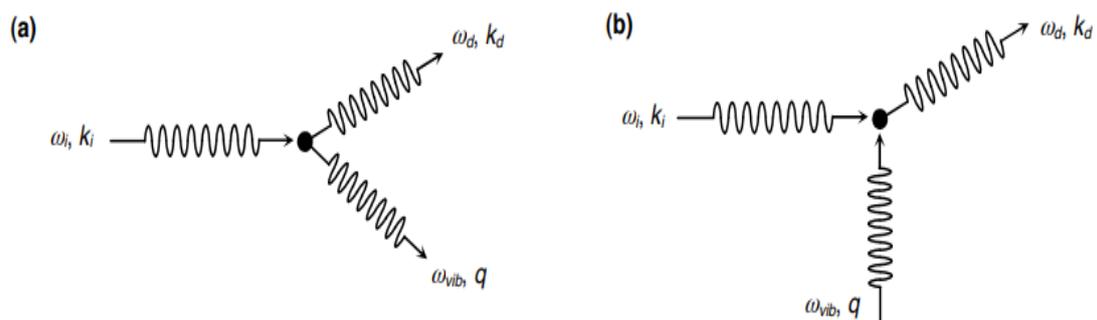


Figure 1. 26: Processus de la diffusion Raman Stokes (a) et diffusion Raman anti-Stokes (b)[72].

Nous représentons dans la figure ci-dessous les trois types de désexcitation possibles, à savoir la diffusion Rayleigh, diffusion Raman Stokes et diffusion Raman anti-Stokes [75]:

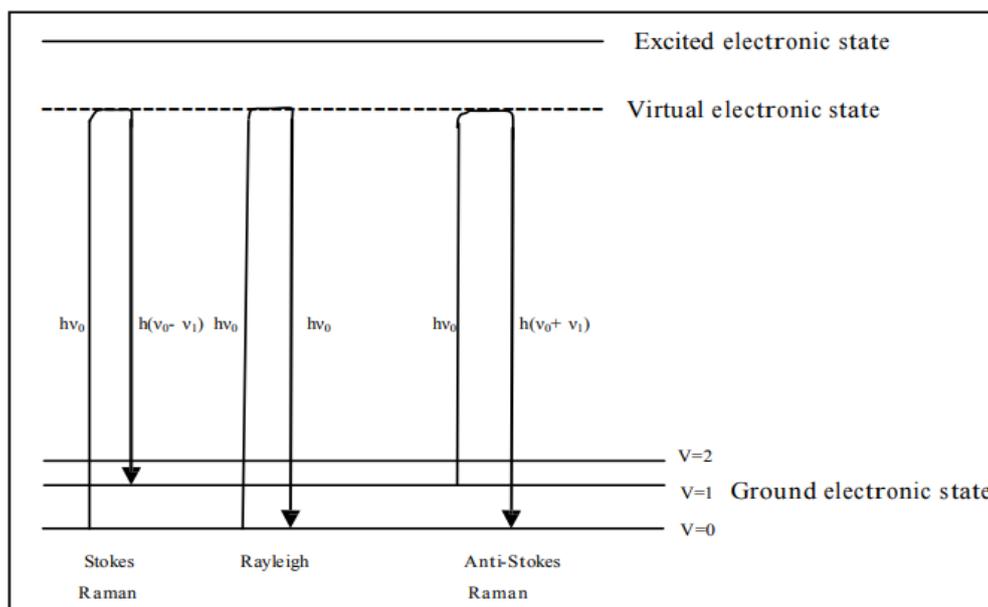


Figure 1. 27: Représentation des trois processus de désexcitation : Rayleigh, Raman Stokes, Raman anti-Stokes[75].

Donc un mode de vibration ne peut être actif Raman que si la variation de polarisation par rapport à la variation de l'amplitude de vibration,  $Q$ , est supérieure à zéro [69]:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$$

L'intensité du rayonnement diffusé Raman est exprimé en relation de, l'intensité incidente du laser  $I_0$ , le nombre de particules diffusées  $N$ , la fréquence du laser émetteur  $\nu$ , la polarisabilité des molécules  $\alpha$ , et l'amplitude de vibration  $Q$ , telle que :

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2$$

### 1.9 Modes de vibrations du dioxyde d'étain $\text{SnO}_2$ :

Un cristal peut être considéré comme un système mécanique de  $nN$  particules, où  $n$  est le nombre de particules par cellule unitaire et  $N$  est le nombre de cellules unitaires contenues dans le cristal entier. Un tel cristal aura  $3nN$  degrés de liberté dont  $3nN - 3$  sont les modes normaux d'oscillation linéairement indépendants du cristal et trois sont des translations pures. Cependant, si nous prenons la cellule unitaire de la structure rutile  $\text{SnO}_2$ , le nombre de modes de vibration serait égal à un total de 18 modes de vibrations : *la cellule unitaire contient 2 atomes d'étain Sn et 4 atomes d'oxygènes O, (3Nn modes de vibrations, (3x1x [4+2]) = 18), dont 3 de ces modes sont des modes acoustiques.*

Les symétries des modes optiques  $k = 0$  ainsi que leur activité infrarouge et Raman peuvent être représentées par [76],[77]:

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

De cette représentation, nous constatons que les modes non dégénérés  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et le mode doublement dégénéré  $E_g$  sont actifs Raman, les modes  $A_{2g}$ , et  $B_{1u}$  sont inactifs. Les modes actifs infrarouge IR sont : un mode  $A_{2u}$  ainsi que le mode doublement dégénéré  $E_u$ .

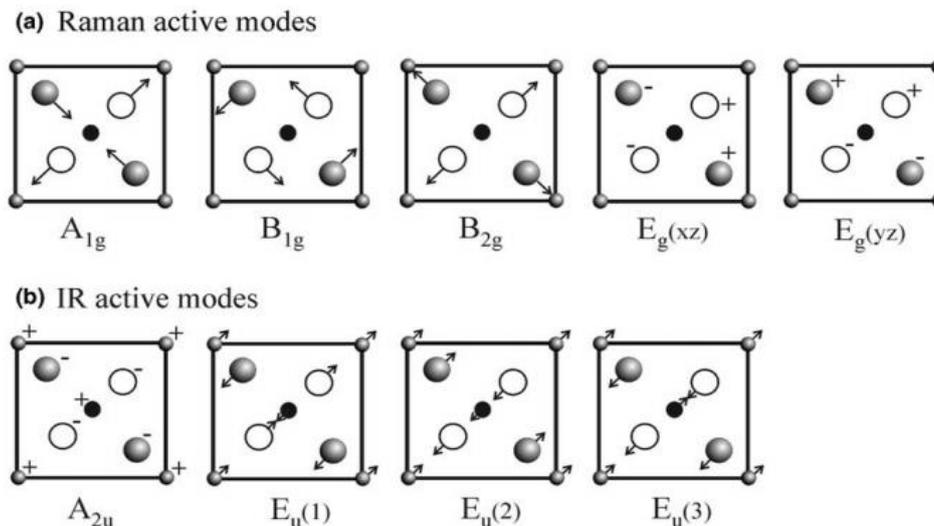
A ce stade nous mentionnons les directions de déplacement pour les atomes de l'étain Sn et de l'oxygène O présents dans ces modes de vibrations [78] :

- Dans les modes actifs Raman, les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes de l'étain Sn sont au repos. Dans les modes non dégénérés  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , les atomes d'oxygène O vibrent dans le plan (001), perpendiculaire à l'axe (OZ) alors que le mode doublement dégénéré  $E_g$

vibre selon la direction de l'axe (OZ) [001]. Le mode  $B_{1g}$  consiste en une rotation des atomes d'oxygène O autour de l'axe (OZ), les six atomes d'oxygène des octaèdres participant à la vibration. Quant aux modes Raman inactifs, ils correspondent aux vibrations des atomes de Sn et de O dans la direction de l'axe (OZ), ( $B_{1u}$ ), ou dans le plan perpendiculaire à cette direction, plan (001), ( $A_{2g}$ ).

- Pour les deux modes actifs infrarouges :  $A_{2u}$ , les atomes de d'étain Sn et d'oxygène vibrent dans la direction de l'axe (OZ), perpendiculairement au plan (001) et dans le mode doublement dégénéré  $E_u$ , les atomes de Sn et de O vibrent tous deux dans le plan perpendiculaire à l'axe (OZ), le plan (001).

Les modes de vibration Raman-IR actifs sont illustrés dans la figure 1.28 ci-dessous [79]:



**Figure 1. 28:** Modes de vibrations Raman-IR actifs dans la structure rutile SnO<sub>2</sub> en projection sur le plan (001)[79].

### 1.9.1 Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel $D_{4h}$ :

Une table de caractères appropriée à un certain groupe de symétrie ponctuel sert à résumer le comportement de toutes les représentations irréductibles possibles d'un groupe sous l'exécution de chacune des opérations de symétrie que contient le groupe ponctuel.

Nous exposons dans le tableau 1.6, la table de caractères du groupe de symétrie ponctuel  $D_{4h}$  pour la structure rutile SnO<sub>2</sub> et elle comprend [80],[81]:

- Le premier élément du tableau donne le nom du groupe de points, généralement en notation Schoenflies ( $D_{4h}$ ) et Hermann-Mauguin ( $4/m 2/m 2/m$ ).

- Sur la première ligne, on trouve les opérations de symétrie du groupe,  $E, 2C_4, C_2^z, 2C_2, 2C_2', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$ , parfois suivies de l'ordre du groupe, ici il vaut  $h=16$ . Comme les opérations d'une même classe ont le même caractère, les opérations de symétrie sont regroupées en classes dans la table des caractères et ne sont pas listées séparément.
- Dans la première colonne se trouvent les représentations irréductibles du groupe :  $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u$ .
- Les caractères des représentations irréductibles sous chaque opération de symétrie sont donnés dans la majeure partie du tableau.
- La dernière colonne du tableau énumère un certain nombre de fonctions qui se transforment selon les différentes représentations irréductibles du groupe : divisée en deux colonnes pour définir l'activité infrarouge et Raman. Les composants de la polarisabilité  $[\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}]$  pour  $A_{1g}$ ,  $[\alpha_{xx} - \alpha_{yy}]$  pour  $B_{1g}$ ,  $[\alpha_{xy}]$  pour  $B_{2g}$ , et  $(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$  pour  $E_g$  sont énumérées pour indiquer que la structure est active Raman dans ces modes de vibrations. Les composantes de translation  $[T_z]$  pour  $A_{2u}$ , et  $(T_x, T_y)$  pour  $E_u$  figurant dans l'avant-dernière colonne, indique l'activité dans l'infrarouge. Il est possible de trouver aussi les composantes de la variation du moment dipolaire  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  dans la même colonne de la translation mais puisqu'elles se produisent toujours ensemble (les deux sont des vecteurs et se transforment de la même manière si l'opération de symétrie est effectuée de manière similaire), les premières sont omises des tables de caractères. On y figure aussi les composantes de rotation autour des trois axes cartésiens,  $R_z$  pour  $A_{2g}$  et  $(R_x, R_y)$  pour  $E_g$ . Lorsque les composantes de translation, la variation du moment dipolaire ou la polarisabilité sont dégénérées, elles sont mises entre parenthèses.

**Tableau 1. 6 :** Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel  $D_{4h}$ [81]

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2^z$	$2C_2$	$2C_2'$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Activité	
											Infrarouge	Raman
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$T_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$\alpha_{xy}$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(T_x, T_y)$	

## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE

Les outils computationnels qui permettent de traiter les calculs des propriétés physico-chimiques des systèmes cristallins s'effectuent par une combinaison de modélisation théorique et une modélisation de processus (simulation). Ces calculs font appel à un paquet d'approximations de la mécanique quantique, traduits en des formalismes mathématiques afin de résoudre les problèmes complexes liés au comportement des électrons. Ces derniers sont identifiés par ce qu'on appelle « la structure électronique » à partir de laquelle nous déduisons diverses propriétés physico-chimiques appropriés aux matériaux. Cet ensemble d'approximations sont connus sous le nom des « calculs ab initio » qui signifie « depuis le commencement », un nom attribué aux calculs directement dérivés des principes théoriques dont la case de départ est l'équation de Schrödinger.

Bien que le problème de base reste le même que ce soit pour l'étude des molécules ou pour l'étude des cristaux, à savoir la résolution d'un système à  $N$  électrons dans le champ de Coulomb des noyaux fixes, leur traitement représente deux domaines distincts presque indépendants. Cependant, le temps de calcul de l'énergie d'une molécule est assez long et il en est encore plus pour un calcul des énergies d'une liste de points dans la zone de Brillouin pour les systèmes cristallins périodiques.

Dans cette partie, nous allons citer et définir les majeures méthodes comprises dans les calculs ab initio, la méthode de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui consistent à prendre en compte toutes les interactions présentes dans un système étudié, ainsi que les approches et formalismes mathématiques utilisés dans le calcul des fréquences et intensités des modes de vibrations afin de déterminer la dynamique du réseau de notre matériau. Nous présenterons également une description générale de la structure du programme CRYSTAL17.

## 2.1 L'équation de Schrödinger :

La structure de bande d'énergie tridimensionnelle d'un semi-conducteur est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, impliquant tous les atomes et électrons du réseau. En 1926 le physicien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom de l'équation de Schrödinger qui est exprimée dans sa forme stationnaire non relativiste telle que[98]:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}_0) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}_0)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien d'un système considéré, qui contient les termes relatifs aux énergies cinétiques et énergies potentielles des interactions qui concernent les noyaux et électrons de ce système.  $\Psi_n(\mathbf{r}_0)$  sont les fonctions d'onde du système et leurs énergies  $E_n$ , représentant les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien, respectivement.

## 2.2 Problème à plusieurs corps :

La résolution d'un système à plusieurs atomes et noyaux dépend de l'expression de l'Hamiltonien. Considérons un système à «  $N_e$  » électrons d'indice  $i \in \{1...N_e\}$ , ayant une masse «  $m_e$  », de coordonnées  $\vec{r}_i$ , et «  $N_n$  » noyaux d'indice  $A \in \{1...N_n\}$ , ayant une masse «  $M$  », de coordonnées  $\vec{R}_A$  pour un numéro atomique  $Z_A$ . L'Hamiltonien de ce système comprend cinq termes d'énergies cinétiques et d'énergies potentielles, exprimé en unité atomique comme suit[99] :

$$\hat{H} = \left[ \underbrace{-\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2}_{\hat{T}_{el}} - \underbrace{\sum_A^{N_n} \frac{1}{2M} \nabla_A^2}_{\hat{T}_{Noy}} - \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{\hat{V}_{Noy-el}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{el-el}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B,A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}}_{\hat{V}_{Noy-Noy}} \right]$$

Où le terme  $\hat{T}_{el} = -\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$  est l'énergie cinétique des électrons,

Le terme  $\hat{T}_{Noy} = -\sum_A^{N_n} \frac{1}{2M} \nabla_A^2$  est l'énergie cinétique des noyaux,

Le terme  $\hat{V}_{Noy-el} = -\sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$  est l'énergie potentielle d'interaction (attraction) entre les électrons et les noyaux,

Le terme  $\hat{V}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  est l'énergie potentielle d'interaction (répulsion) entre les électrons,

Le terme  $\hat{V}_{Noy-Noy} = \frac{1}{2} \sum_{A,B,A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$  est l'énergie potentielle d'interaction (répulsion) entre les noyaux.

Nous pouvons alors redéfinir l'équation de Schrödinger pour ce système comme suit :

$$\left[ -\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_A^{N_n} \frac{1}{2M} \nabla_A^2 - \sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A,B,A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right] \Psi(\mathbf{r}_0) = E \Psi(\mathbf{r}_0)$$

Résoudre ce système revient à traiter  $(N_e + N_n)$  particules en interaction, ce qui nécessite l'introduction d'approximations adéquates. La prochaine étape sera de définir ces approximations, à savoir principalement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree-Fock (HF), et la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

### 2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer[100] ont publié l'approximation qui permet d'alléger les calculs d'un système à plusieurs électrons et noyaux, en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons à cause de l'importante différence des masses mises en jeu. Cela permet de considérer le mouvement des électrons comme indépendant de celui des noyaux et donc la fonction d'onde totale peut être exprimé en un produit de la fonction d'onde des noyaux et de celle des électrons, comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, R_1, \dots, R_{N_n}) = \Psi_{\text{noyaux}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \times \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$$

Cela nous permet de passer d'un système de «  $N_e$  » électrons et «  $N_n$  » noyaux à un système de «  $N_e$  » électrons soumis au potentiel électrostatique engendré par les noyaux atomiques supposés fixes. Ainsi, l'Hamiltonien est simplifié et comprend uniquement les contributions de types mono-électroniques et bi-électroniques, annulant l'énergie cinétique des noyaux et rendant le terme d'énergie de répulsion entre les noyaux, une constante. L'Hamiltonien issu de cette approximation s'écrit :

$$\hat{H} = \left[ \underbrace{-\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2}_{\hat{T}_{el}} - \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{\hat{V}_{Noy-el}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{el-el}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B,A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}}_{Cste} \right]$$

Cette approximation seule, ne peut pas nous permettre de résoudre l'équation de Schrödinger en vue de la complexité des interactions électrons-électrons, mais aussi du temps nécessaire pour la résolution des solides périodiques dont le nombre d'électrons tend vers l'infini. C'est pourquoi d'autres approches ont été développées pour compléter celle-ci.

### 2.4 La théorie de Hartree-Fock :

En 1928, Douglas Hartree[101] a proposé de résoudre un système d'équations d'électrons indépendants dans un potentiel généré par l'interaction de l'électron considéré avec tous les autres électrons (nuage électronique  $\rho$ ) au lieu de résoudre une équation complexe à «  $N_e$  » électrons. Cela revient à récrire la fonction d'onde totale comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \psi_1(\vec{r}_1) \times \dots \times \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e})$$

Ce qui permet de récrire l'équation de Schrödinger pour un électron d'indice «  $i$  » de coordonnée  $\vec{r}_i$ , de fonction d'onde  $\psi_i$  et d'énergie  $\varepsilon_i$ , selon l'approximation de Hartree tel que[102] :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{i,A}^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{V(\vec{r}_i)} + \underbrace{\sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_C(\vec{r}_i)} \right] \psi_i(r_i) = \psi_i \varepsilon_i$$

Où  $V_C(\vec{r}_i)$  est dit potentiel de Hartree. Cependant, la résolution de ce système d'équations nécessite une notion importante qui est l'auto-cohérence : les fonctions d'ondes doivent redonner le potentiel extérieur des électrons indépendants, utilisé dans leurs calculs.

Cette approximation comporte une limitation, elle procure des solutions non antisymétriques car selon le théorème de spin-statistique, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique, et elle néglige un terme important qui est l'énergie d'échange.

En 1930, Vladimir Fock a introduit le principe d'exclusion de Pauli et proposa de remplacer la fonction d'onde totale par un déterminant d'une matrice  $N_e \times N_e$  où chaque ligne est

composée d'une orbitale occupée successivement par chacun des électrons. Ce déterminant est dit déterminant de Slater antisymétrique[103] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{r}_{N_e}) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{bmatrix}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation en raison des  $N!$  termes dans le déterminant correspondant à toutes les permutations possibles de deux orbitales. L'expression de l'énergie de Hartree-Fock devient alors :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + V_C(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_i(\vec{r}_j) d^3 r_j = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

Dans cette méthode de Hartree-Fock, ou autrement dit la méthode du champ auto-cohérent (en anglais SCF pour « self-consistent field »), un nouveau terme est apparu pour exprimer l'interaction d'échange des électrons dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Dépendant du fait que le spin total de l'état fondamental est nul ou non nul, l'approche est appelée méthode Hartree-Fock à système fermé RHF et à système ouvert UHF, respectivement. La corrélation électronique est cependant négligée.

## 2.5 Méthodes post-Hartree-Fock :

Le terme corrélation électronique désigne les phénomènes d'interaction électron-électron en dehors du champ moyen Hartree-Fock. On distingue habituellement deux régimes limites de corrélation électronique : la corrélation « statique » et la corrélation « dynamique ». Dans cette partie nous n'allons aborder que le traitement de la corrélation dynamique à travers une des trois méthodes de fonction d'onde couramment utilisées : la méthode d'interaction de configurations, **la méthode des perturbations** et la méthode des clusters couplés.

## 2.6 Méthode des perturbations :

Cette méthode propose de réécrire l'Hamiltonien comme étant une somme d'un Hamiltonien  $\hat{H}_0$  de référence dont tous les états sont connus et d'un opérateur de perturbation  $\hat{V}$  [98]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

La fonction d'onde  $\Psi$  ainsi que l'énergie associée  $E$  sont exprimés sous forme de développement dépendant de l'ordre de perturbation (0, 1, 2, ...):

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

Cette approche est également connue sous le nom de la théorie de perturbation de Møller-Plesset, désignée par l'acronyme MP2 pour laquelle on s'arrête au 2<sup>ème</sup> ordre de perturbation n'incluant que des déterminants doublement excités (obtenus à partir de l'excitation de deux électrons vers des orbitales virtuelles), en plus du déterminant de Hartree-Fock. Malgré l'existence de plusieurs méthodes post-Hartree-Fock basées sur des approximations directes de la fonction d'onde pour traiter le terme de corrélation, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs aux tout petits systèmes.

En 1927, Llewellyn Thomas et Enrico Fermi ont proposé leur modèle qui consiste à traiter le terme d'interaction entre les électrons par l'utilisation d'une densité électronique plutôt qu'une fonction d'onde. Ce modèle est à l'origine de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

L'expression de l'énergie minimale selon le modèle de Thomas-Fermi s'écrit comme suit[104] :

$$E[\rho] = E_k[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_W[\rho]$$

Où  $E_k[\rho]$  représente l'énergie cinétique,

$E_{ne}[\rho]$  représente l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux,

$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho]$ , avec  $J[\rho]$  le terme d'intégrale de Coulomb et  $K[\rho]$  le terme d'intégrale d'échange.

$E_W[\rho]$  représente la correction de Weizsacker à l'énergie cinétique.

## 2.7 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La seconde classe des approches théoriques est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode DFT est, en principe, exacte, car elle tient compte des termes "échange" et "corrélation" à travers la connaissance de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système considéré. Elle est fondée sur deux théorèmes : théorèmes de Hohenberg-Kohn en 1964, et Equations de Kohn-Sham, en 1965.

## 2.8 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

### Premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn dit que toutes les propriétés d'un solide sont déterminées par la fonction de densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x, y, z)$ , par exemple l'énergie,  $E_0$  qui est une fonctionnelle  $\rho_0(x, y, z)$  [105]:

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0$$

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0]$$

Le théorème est parfois exprimé par le fait que le potentiel nucléaire détermine la densité électronique à l'état fondamental, ou qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie et la densité électronique.

### Deuxième théorème :

Le second théorème dit que toute fonction de densité électronique d'essai donnera une énergie supérieure ou égale à la véritable énergie de l'état fondamental. Cette énergie provenant de cette densité d'essai électronique est l'énergie des électrons en mouvement le sous potentiel externe des noyaux atomiques, noté  $V_{ext}(\vec{r})$  :

$$E_V[\rho_t] \geq E_0[\rho_0]$$

Où  $\rho_t$  la densité électronique d'essai, et  $E_0[\rho_0]$  l'énergie exacte à l'état fondamentale correspondante à la densité électronique exacte  $\rho_0$ .

Cependant, la méthode de Hohenberg-Kohn ne nous permet pas d'identifier la fonctionnelle de la densité car les calculs ne sont pas variationnels et peuvent donner une énergie inférieure à celle exacte. Ceci est corrigé par l'intervention des équations Kohn-Sham.

## 2.9 Equations de Kohn-Sham :

Dans cette approche, Kohn et Sham ont proposés d'appliquer le principe variationnel pour calculer l'énergie exacte à l'état fondamental, mettant en place des équations analogues aux équations de Hartree-Fock, obtenues en minimisant l'énergie par rapport à la densité électronique. Ces équations sont appelées « équations de Kohn-Sham (KS) ».

Kohn et Sham ont introduit l'idée d'exprimer la densité électronique  $\rho_r$  d'un système de référence fictif d'électrons non interactifs comme étant la même densité électronique  $\rho_0$  d'un système réel à l'état fondamental[105]:

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{\text{KS}}(1)|^2$$

Cela conduit à exprimer les équations de Kohn-Sham (KS) comme suit :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{\text{XC}}(1) \right] \psi_i^{\text{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}(1)$$

$$\hat{h}^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}(1)$$

Où  $\varepsilon_i^{\text{KS}}$  sont les niveaux d'énergie de Kohn-Sham et  $v_{\text{XC}}(1)$  le potentiel d'échange-corrélation qui est une dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation  $E_{\text{XC}}[\rho(r)]$  :

$$v_{\text{XC}}(r) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Etant donné que ce potentiel d'échange-corrélation ne présente pas d'expression exacte, plusieurs approximations ont été proposées afin de résoudre les équations KS, telles que : L'approximation de densité locale (LDA), L'approximation du gradient généralisé (GGA), les fonctionnelles hybrides...etc. Nous n'allons définir que la fonctionnelle hybride B3LYP en vue de son utilisation dans nos calculs des trois cellules étudiées.

## 2.10 Fonctionnelle hybride B3LYP :

L'énergie de corrélation d'échange  $E_{xc}[\rho]$  est généralement divisée en deux termes distincts, un terme d'échange  $E_x[\rho]$  et un terme de corrélation  $E_c[\rho]$ . Le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre électrons de même spin, alors que le terme de corrélation représente essentiellement celles entre électrons de spin opposé[106] :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Les fonctionnelles hybrides sont basées sur la connexion adiabatique. Elles combinent la corrélation d'échange d'une méthode GGA conventionnelle avec un pourcentage d'échange Hartree-Fock (ou exact). Un certain degré d'empirisme est utilisé pour optimiser le facteur de pondération de chaque composante et les fonctions qui sont mélangées. Nous citons une de

ces fonctionnelles de densité hybride : la B3LYP. La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation B3LYP peut être écrit comme suit[107] :

$$E_{xc} = (1 - A)(E_x^{\text{LDA}} + BE_x^{\text{Becke}}) + AE_x^{\text{HF}} + (1 - C)E_c^{\text{VWN}} + CE_c^{\text{LYP}}$$

Où la fonctionnelle de la densité locale de Vosko, Wilk et Nusair est utilisée pour  $E_x^{\text{LDA}}$  et  $E_c^{\text{VWN}}$ .  $E_x^{\text{HF}}$  est l'énergie exacte d'échange HF non local.  $E_x^{\text{Becke}}$  et  $E_c^{\text{LYP}}$  sont les corrections de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'échange local et les énergies de corrélation, respectivement. Les valeurs optimales des paramètres semi-empiriques A (pourcentage d'échange de Fock), B (poids de la partie non locale de l'échange) et C (poids de la corrélation non locale) sont respectivement de 0,20, 0,9 et 0,81.

La fonction à trois paramètres B3LYP est restée la fonction de corrélation d'échange la plus populaire jamais utilisée en DFT pour résoudre des problèmes physico-chimiques ; c'est un bon compromis entre le petit nombre de paramètres d'ajustement empiriques et le large spectre de propriétés qu'elle décrit (avec une grande précision).

## 2.11 Les bases « Effective core pseudo-potentials (ECP) »[108] :

L'idée de pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif appelé couramment pseudo-potentiel peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Plusieurs types de Bases ECP ont été mise en œuvre dans le programme CRYSTAL17 : les bases de Hay and Wadt à large cœur, les bases de Hay and Wadt à petit cœur, les bases de Durand and Barthelat (DB), les bases de Stuttgart-Dresden, et les bases Analytic Relativistic Compact Effective Potential (RCEP). En raison de notre choix de base utilisée dans nos calculs présents, nous n'allons définir que la base de Durand and Barthelat. Dans le programme CRYSTAL17, le pseudo-potentiel  $W_{ps}$  pour la base de DB est exprimé comme suit :

$$W_{ps} = C + SL$$

$$\text{Avec :} \quad C = -Z_N/r \quad \text{et} \quad SL = \sum_{\ell=0}^3 e^{-\alpha_\ell r^2} \left[ \sum_{k=1}^{M_\ell} r^{n_{k\ell}} C_{k\ell} \right] P_\ell$$

Où  $Z_N$  est la charge nucléaire effective, égale à la charge nucléaire totale moins le nombre d'électrons représentés par l'ECP.  $P_\ell$  est l'opérateur de projection lié au nombre quantique angulaire  $\ell$ , et  $M$ ,  $n_k$ ,  $\alpha_k$ ,  $M_\ell$ ,  $n_{k\ell}$ ,  $C_{k\ell}$ ,  $\alpha_{k\ell}$  représentent des paramètres du pseudo-potentiel atomique.

## 2.12 Calculs des fréquences de vibration et intensités IR/RAMAN[108] :

Le calcul des fréquences de vibration est effectué au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, dans le cadre de l'approximation harmonique. La matrice dynamique  $H_{ij}$  est calculée par évaluation numérique de la première dérivée des gradients atomiques analytiques  $v_i$  :

$$v_i = \left. \frac{\partial E}{\partial u_i} \right|_{u=0}$$

La matrice dynamique de la masse pondérée est calculée

$$W_{\alpha i, \beta j}(q = 0) = \frac{H_{ij}}{M_\alpha M_\beta}$$

Où  $M_\alpha$  et  $M_\beta$  sont les masses des atomes  $\alpha$  et  $\beta$  associées aux coordonnées  $i$  et  $j$ , respectivement ; puis diagonalisées pour obtenir les valeurs propres (c'est-à-dire les fréquences) et les vecteurs propres (c'est-à-dire les modes normaux).

- Le calcul de l'intensité IR intégrée  $I_p$  pour le  $p^{\text{ème}}$  mode est calculée en fonction de :

$$I_p = \frac{\pi N_A}{3 c^2} \cdot d_p \cdot |\vec{Z}_p|^2$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $c$  est la vitesse de la lumière,  $d_p$  est la dégénérescence du mode, et  $\vec{Z}_p$  le vecteur de charge effective de Born.

Le tenseur de force de l'oscillateur  $f_p$  pour le  $p^{\text{ème}}$  mode est calculé comme suit :

$$f_{p,ij} = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\vec{Z}_{p,i} \vec{Z}_{p,j}}{v_p^2}$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire,  $v_p$  est la fréquence du mode TO.

- Quant au calcul d'intensité Raman, celui-ci est effectué d'abord pour un solide cristallin puis il des calculs de la moyenne sur les orientations possibles pour un spectre d'un polycristallin, par la formule suivante :

$$I_{xy}^i \propto C \left( \frac{\alpha_{xy}}{\partial Q_i} \right)^2$$

Avec :  $C \sim (\omega_L - \omega_i)^4 \frac{1+n(\omega_i)}{30\omega_i}$  et  $1 + n(\omega_i) = \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega_i}{K_B T} \right) \right]^{-1}$

Où  $n(\omega_i)$  est le facteur d'occupation de Bose,  $\omega_L$  la fréquence du laser incident,  $T$  la température, et  $K_B$  le constante de Boltzmann.

### 2.13 Présentation du programme CRYSTAL17 :

Le code de calcul CRYSTAL écrit en langage Fortran est un moyen efficace pour la prédiction et la caractérisation de plusieurs propriétés des matériaux caractérisés par une périodicité en 1D (polymères), 2D (surfaces) et 3D (cristaux). Les systèmes moléculaires non périodiques 0D (molécules) peuvent également être étudiés au même niveau de théorie et avec la même précision numérique. Ainsi, ce programme calcule la structure électronique des systèmes périodiques dans les modèles de particules uniques de Hartree-Fock(HF) et de la théorie fonctionnelle de la densité(DFT) en utilisant les fonctions de Bloch de type gaussien, ce qui autorise d'effectuer des calculs tout-électronique ainsi que des calculs de pseudo-potentiel. La structure d'un input du programme CRYSTAL, comporte trois blocs de données :

- Dans le bloc 1, l'entrée de la géométrie est introduite comme point de départ pour la simulation de la géométrie. Ce bloc commence par le titre de la structure d'entrée suivi d'une détermination du type de périodicité de la structure, en insérant différents mots-clés optionnels.
- Le deuxième bloc sert à introduire l'ensemble de base pour chaque atome ayant un numéro atomique conventionnel différent défini dans l'entrée de la structure cristalline. Chaque atome défini dans la structure cristalline se rattache à la base fixée par son numéro atomique conventionnel Z.
- La description Hamiltonienne, les paramètres de calcul et le contrôle du SCF sont introduit dans le troisième bloc. En commençant par la détermination du type de calcul (RHF, UHF, DFT), et la description de l'Hamiltonien (LDA, B3LYP, ... ) ; puis la définition des intégrales de la tolérance, et du facteur de rétrécissement (pour générer une grille proportionnelle de points k dans l'espace réciproque) ; et enfin nous déterminons les paramètres de contrôle du SCF (nombre maximal de cycles du SCF, et la convergence sur l'énergie totale).

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Comme l'intitulé du mémoire l'indique, le but de cette étude est de déterminer l'effet de la création des défauts cristallin dans la matrice de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> Bulk, notamment des sites vacants d'oxygènes (VO). Pour cela, nous avons utilisé une supercellule (2x2x2) initialement composée de 48 atomes dont 16 atomes d'étain Sn et 32 atomes d'oxygène O (Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>).

Cette étude a été réalisé à l'aide du programme CRYSTAL17 installé au cluster de l'université de Pau et des paysés de l'Adour, de l'équipe de chimie analytique, physique et théorique (CAPT) de l'IPREM-UPPA.

Le programme CRYSTAL17 est un programme de calcul ab-initio des propriétés physico-chimiques des matériaux 0D (molécules), 1D (polymères, nanotubes), 2D (surfaces) et 3D (bulk). Les méthodes utilisées dans les calculs sont de Hartree-Fock et de Kohn et Sham qui adopte le potentiel d'échange-corrélation de la fonctionelle de densité (DFT). Les deux approches utilisent la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) LCAO pour le développement des fonctions d'ondes des différents systèmes.

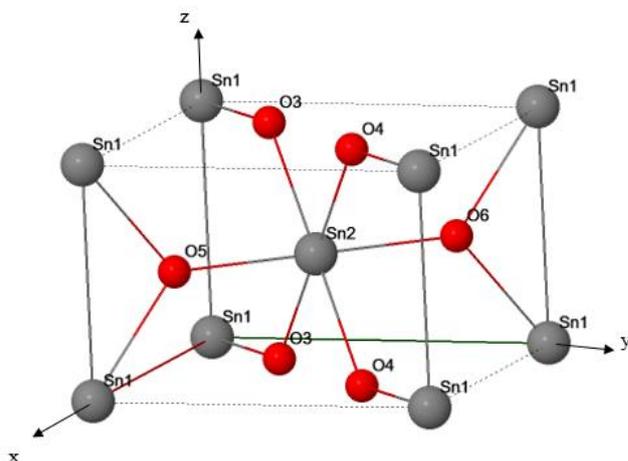
Cependant, nous nous intéressons plus particulièrement sur les résultats concernant les modes de vibrations propres au dioxyde d'étain à travers deux types de spectroscopies : spectroscopie IR, et spectroscopie Raman. C'est pourquoi nous avons exécuté deux calculs du matériau en question, dont l'un définit une supercellule (2x2x2) stoechiométrique, sans défauts, composant 48 atomes, et le second calcul, présente les résultats après création de sites vacants d'oxygènes (VO). Nous présentons aussi les résultats de calculs obtenus pour la maille primitive du SnO<sub>2</sub> qui nous sert de modèle de référence pour nos analyses.

Bien évidemment, tout cela est fait dans le but d'analyser et de comparer les résultats obtenus des spectres IR et des spectres Raman pour les trois calculs afin que nous puissions répondre à la problématique de ce projet de fin d'études.

Ce chapitre comprend deux parties après présentation des détails et de modèle géométrique de calculs, la première comprend une étude des propriétés structurales des trois cellules étudiées afin de déterminer la structure optimale pour lesquelles on détermine les modes normaux de vibration. Ensuite on calcul leurs valeurs d'énergies totale et de gap. Nous discuterons aussi des paramètres de relaxation et de reconstruction-de quelques atomes qui subissent un effet due à la présence des VO. La deuxième partie est consacrée à l'analyse quantitative et qualitative des spectres IR et Raman pour les trois cellules étudiés par l'identification des modes de vibration actifs en IR et en Raman. A la fin une comparaison de nos résultats aux résultats de la littérature est présentée et discutée.

### 3.1 Détails de calcul et modèle géométrique :

L'étude des propriétés structurales et spectroscopiques a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 en utilisant la méthode SCF-LCAO-B3LYP périodique. La structure optimale est déterminée en utilisant le modèle Bulk. Pour être dans la même approche que l'expérimentale une supercellule de 2x2x2 est utilisée, d'après la littérature, cette supercellule est convenable pour la création des VOs. La phase cristalline Bulk du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> a une structure rutile tétragonale dans les conditions thermodynamiques stables. Le groupe d'espace correspondant à cette structure est noté  $P4_2/mnm$  selon la notation de Hermann-Mauguin et  $D_{4h}^{14}$  selon la notation de Schoenflies. Les paramètres de maille sont  $a=b= 4.734$  et  $c= 3.186$ [109]. La cellule primitive du SnO<sub>2</sub> est composée de deux atomes d'étain Sn situés aux positions : 2(a) [(0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2)], et quatre atomes d'oxygène O situés aux positions : 4(f) [(u, u, 0) ; (1-u, 1-u, 0) ; (1/2+u, 1/2-u, 1/2) ; (1/2-u, 1/2+u, 1/2)] (voir figure 3.1). Chaque atome d'étain Sn se trouve milieu d'un octaèdre irrégulier en liaison avec six atomes d'oxygène O. Quant aux atomes d'oxygène O, chacun se lie à trois atomes d'étain Sn, formant un triangle équilatéral.



**Figure 3. 1:** Représentation de la cellule primitive SnO<sub>2</sub>, ainsi que les Labels correspondant aux atomes d'étain Sn (gris) et aux atomes d'oxygène O (rouge).

Nous avons créé une supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  à partir d'une multiplication de la cellule primitive dans chaque direction. Pour cela le mot clé SCELPHONO est utilisé avec la représentation vectorielle suivante :

$$\vec{b}'_1 = 2 \cdot \vec{b}_1 + 0 \cdot \vec{b}_2 + 0 \cdot \vec{b}_3$$

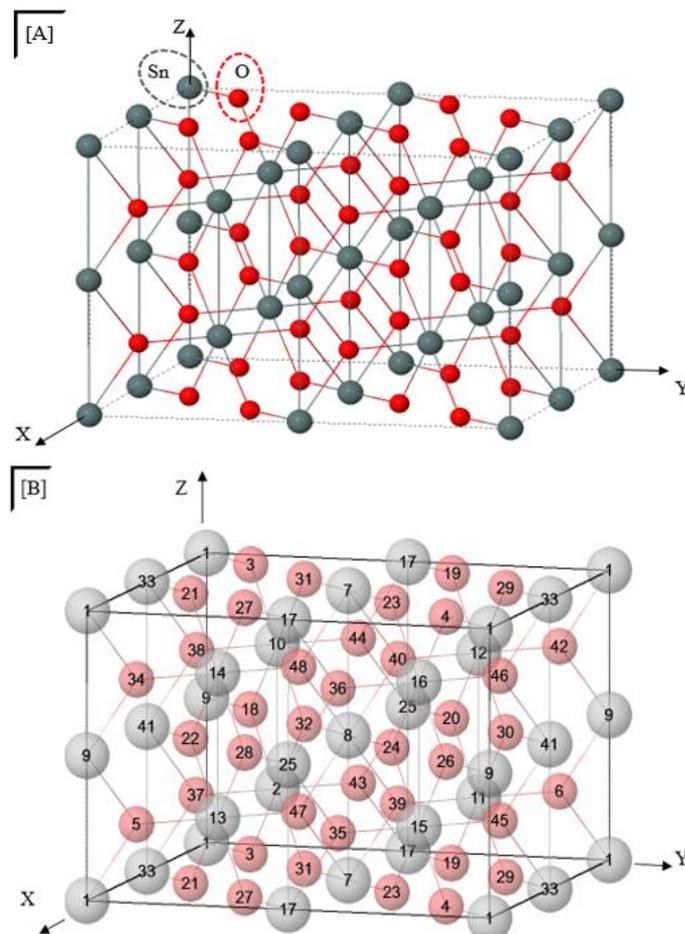
$$\vec{b}'_2 = 0 \cdot \vec{b}_1 + 2 \cdot \vec{b}_2 + 0 \cdot \vec{b}_3$$

$$\vec{b}'_3 = 0 \cdot \vec{b}_1 + 0 \cdot \vec{b}_2 + 2 \cdot \vec{b}_3$$

Où  $\vec{b}'_1, \vec{b}'_2$ , et  $\vec{b}'_3$  sont les nouveaux vecteurs de translation de la supercellule (2x2x2), en fonction des vecteurs de translation de cellule primitive  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ , et  $\vec{b}_3$ .

Cependant, ce mot clés est le même utilisé pour la dispersions des phonons, car un ordre atomique s'impose pour l'effectuation des calculs de dispersion des phonons.

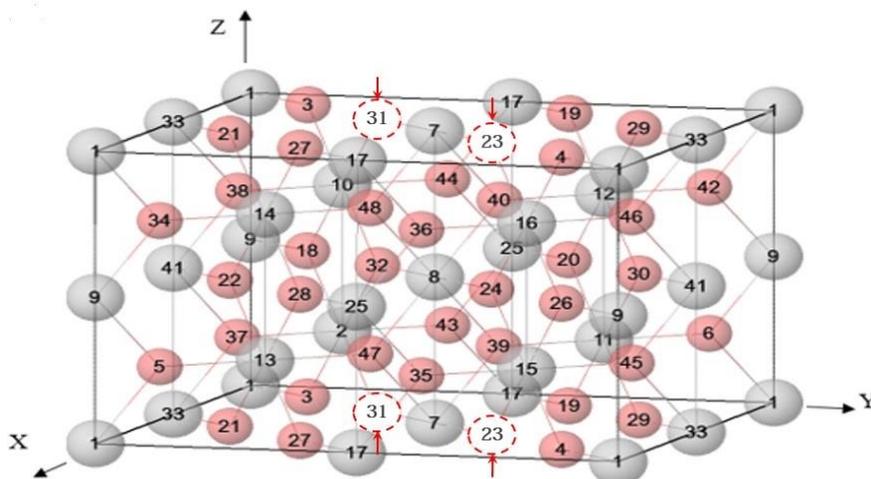
Nous représentons dans la figure 3.2, en partie [A] la structure de la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et en partie [B], les Labels appropriés aux atomes d'étain Sn et aux atomes d'oxygène O dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ .



**Figure 3. 2:** Représentation de la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  et les Labels correspondants des atomes.

Dans un troisième calcul, nous avons créé des défauts cristallins ponctuels dans cette supercellule, à savoir deux sites vacants d'oxygène 2 (VO) correspondant à une concentration en déficits de 6.66 %, ce qui a réduit le nombre d'atomes de la supercellule à 46 atomes ( $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ ). Pour cela, nous avons introduit le mot clé ATOMREMO, également dans la partie géométrique de l'input, en précisant les Labels appropriés aux atomes en question (23 et 31). Ce mot clé permet d'enlever complètement les traces des atomes arrachés jusqu'à la suppression des orbitales atomiques sur lesquelles ils ont été défini.

La supercellule ( $2 \times 2 \times 2$ )  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence des sites vacants d'oxygène 2 (VO), ainsi que la nouvelle distribution des Labels aux atomes sont représenté dans la figure 3.3 :



**Figure 3. 3:** Représentation de la supercellule ( $2 \times 2 \times 2$ )  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence des sites vacants d'oxygène 2 (VO), et les Labels correspondant des atomes.

Une optimisation de la géométrie est mise en place pour avoir la structure optimale à l'aide du mot clés OPTGEOM. Cependant l'optimisation des structures de nos trois cellules est gérée par d'autres paramètres comme le gradient de l'énergie, le taux de déplacement d'atomes dans la cellule pendant toute la procédure d'optimisation et l'erreur sur l'énergie entre deux cycles consécutifs d'optimisation. Cela nécessite l'utilisation de mots clés autres : [ TOLDEG (0.00003) pour les trois cellules, TOLDEX (0.00012) pour les supercellules ( $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ,  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ ), et TOLDEX (0.0012) pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$  ]. Ces deux paramètres définissent le seuil de la moyenne quadratique des gradients « RMS GRADIENT » obtenus par la 1<sup>ère</sup> dérivée de l'énergie potentielle PES (Forces) s'approchant d'un gradient nul et le seuil de la moyenne quadratique des déplacements des coordonnées estimés « RMS DISPLAC » lors de l'optimisation structurale, respectivement, pour lesquels RMS GRADIENT et RMS DISPLAC doivent être égales ou inférieures. Notons aussi que le maximum du gradient MAX GRADIENT et le maximum du déplacement MAX DISPLAC

doivent être égales ou inférieures au seuil du maximum du gradient (0.000045, par défaut) et au seuil du maximum de déplacement (0.001800, par défaut), respectivement.

La tolérance d'intégration sur l'énergie est fixée le mot clé : TOLDEE, fixé à « 9 », une valeur qui convient aux calculs des fréquences standards. Ce paramètre traduit le seuil d'une différence d'énergie entre deux étapes d'optimisation, afin de gagner du temps pour les calculs. A ce stade, nous pouvons alors dire que les critères de convergence sont vérifiés.

Dans notre étude, nous avons utilisé les bases d'OA existantes dans la bibliothèque du programme CRYSTAL17, de DURAND-BARTHELAT : DB-41G pour les ions O, et DB-21G\* pour les ions Sn, avec les configurations électroniques : **Sn** :  $5s^2 5p^2$ , et **O** :  $2s^2 2p^4$ .

Dans le troisième bloc de l'input, nous devons définir notre choix de l'Hamiltonien le plus approprié à notre type de matériau. Dans la récente littérature de la physique, nous retrouvons des études théoriques par des méthodes de calcul qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. La puissance de cette théorie réside dans la résolution du problème de la multiplicité des électrons en introduisant le terme de corrélation-échange dans la fonction de la densité électronique. C'est pourquoi, le premier mot clé à avoir été introduit dans le bloc consacré aux calculs tirés de l'Hamiltonien est : DFT. Le potentiel d'échange-correlation est représenté par la fonctionnelle B3LYP.

Pour éviter l'arrêt des calculs dus à la taille énorme des intégrales mono- et bi-électroniques dans le réseau réciproque, le mot clé technique XXLGRID est utilisé.

En ce qui concerne l'intégration dans la première zone de Brillouin irréductible IFBZ du réseau réciproque, nous générons une grille des points  $\mathbf{k}_i$  conformément à la méthode de Pack-Monkhorst par spécification du facteur de rétrécissement IS sur lesquels la matrice Fock/KS est diagonalisée.

Un autre facteur de rétrécissement des vecteurs du réseau réciproque dans le réseau de Gilat, noté ISP est utile pour le calcul de l'énergie de Fermi, ainsi que pour la reconstruction de la matrice de densité. Pour définir ces facteurs de rétrécissement une optimisation est nécessaire pour assurer à la fois une meilleure convergence et un temps de calcul réduit. Pour cela, nous insérons le mot clé SHRINK, les valeurs convenables sont : [6 6] dans nos trois calculs. Un autre paramètre très intéressant pour l'intégration dans le RR est le taux de mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Kohn Sham représenté par : « *matrice Fock/KS* ».

L'optimisation de ce paramètre montre que plus nous augmentons le pourcentage de mixage des deux matrices, plus de points  $k_i$  seront créés et plus le calcul sera fin et précis. Nous avons défini FMIXING à 40% pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , ce qui correspond à 40 points  $k_i$  dans la IBZ, et à 60% pour les supercellules  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , correspondant à 52 points  $k_i$  dans la IBZ. Le mot clé TOLDEE est réintroduit dans le bloc III de l'input, pour ré-optimiser l'énergie totale de la structure géométrique optimale obtenue. Les valeurs correspondantes sont : « 7 » pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , et « 9 » pour les supercellules  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . La précision du calcul des intégrales d'échanges de Coulomb mono- et bi électroniques est contrôlée par cinq paramètres de tolérance d'intégration : ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4, et ITOL5. Une optimisation de ces différents paramètres donne les valeurs correspondantes suivantes 7, 7, 7, 7, 14 respectivement, pour les trois structures. Ces paramètres sont définis à l'aide de l'insertion du mot clé TOLINTEG.

Enfin, pour clôturer ce troisième bloc de l'input, nous précisons le nombre maximal de cycles court pour le processus itératif jusqu'à optimisation finale. Nous l'avons défini à 200 cycles par l'insertion du mot clé MAXCYCLE, pour les trois cellules.

### 3.2 Propriétés structurales de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$ Bulk

L'optimisation des différentes structures est obtenue après plusieurs jours d'exécution. Les paramètres géométriques appropriés aux trois cellules étudiées : cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence de deux sites vacants d'oxygène 2(VO), représentés dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3. 1:** Paramètres géométriques optimisés de :  $\text{SnO}_2$  primitive, supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ .

Paramètres structuraux	Cellule primitive $\text{SnO}_2$				Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$	Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$
	Calcul présent Avant Opt	Calcul présent Après Opt	Réf[110]	Réf[111]	Calcul présent Après Opt	Calcul présent Après Opt
<b>a (Å)</b>	4.734	4.768	4.740	4.737	9.536	9.571
<b>b (Å)</b>	4.734	4.768	4.740	4.737	9.536	9.571
<b>c (Å)</b>	3.186	3.231	3.188	3.184	6.462	6.389
<b>u (Å)</b>	0.31	0.31	0.307	0.306	0.31	0.31
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	71.145	70.395	71.63	71.45	563.17	562.31

$\alpha$	90°	90°	-	-	90°	90°
$\beta$	90°	90°	-	-	90°	90°
$\gamma$	90°	90°	-	-	90°	89.90°

Les valeurs des paramètres structuraux sont en bon accord avec les paramètres obtenues dans la littérature. Cela prouve que les paramètres des calculs présents sont favorables pour l'étude des effets des sites vacants dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ .

Dans le Tableau 3.2, nous avons regroupé les valeurs de l'énergie totale et l'énergie de gap correspondantes à chacune de nos structures optimisées : cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . Après optimisation des différents paramètres de calcul, nous représentons ci-dessous.

**Tableau 3. 2:** Valeurs des énergies totales de la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$

Cellule étudiée	Méthode de calcul	Type de Basis set	Cycle	Energie totale min		Eg (eV)
				(a.u)	(eV)	
Cellule primitive $\text{SnO}_2$	DFT-B3LYP	DB-41G/ DB-21G*	(8)	-71,1642	-1932.004	3.9332
Cellule primitive $\text{SnO}_2$ [112]			-	-71,1703	-1932.004	-
Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$			(9)	-569,3137	-15483.243	3.9323
Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ [113]			-	-567.4218	-15440.298	-
Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$			(10)	-536,9878	-14585.269	1.7180

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats obtenus des références. De plus des valeurs des énergies totales, nous avons obtenus les valeurs des énergies de gap. Pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$  et la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  stœchiométrique, les valeurs de gap correspondantes sont  $E_g = 3.9332$  eV et  $E_g = 3.9323$  eV, respectivement, avec un gap direct. Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans le chapitre 1. Revenant maintenant à la structure non-stœchiométrique  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , en présence des deux sites vacants d'oxygène 2 (VO),

le gap est indirect et son énergie vaut 1.7180 eV, cette baisse d'énergie de gap est justifiée par la présence des deux sites vacants d'oxygène 2 (VO). Puisque les sites vacants d'oxygène sont des défauts cristallins et on sait que la création de défauts correspond à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite ce qui traduit la diminution de l'énergie de gap.

### 3.3 Études de la relaxation et de la reconstruction structurales :

L'étude des phénomènes de relaxation et reconstruction a un impact significatif quant à la procédure d'optimisation des calculs, et donc aux propriétés structurales des matériaux. Les atomes se déplacent de leurs positions vers de nouvelles positions, provoquant un réarrangement atomique. La relaxation provoque des déplacements atomiques qui ne modifient pas la symétrie de translation, conservant la périodicité du Bulk, en revanche, la reconstruction décrit des déplacements atomiques qui modifient la périodicité du Bulk.

Afin d'avoir une meilleure perspective de ces deux phénomènes structuraux, nous avons déterminé les paramètres de déplacement atomique suivant les trois directions principales (OX, OY, OZ), par le calcul de différence des coordonnées atomiques avant et après relaxation/ reconstruction (optimisation). Afin de déterminer si la structure est relaxée, nous

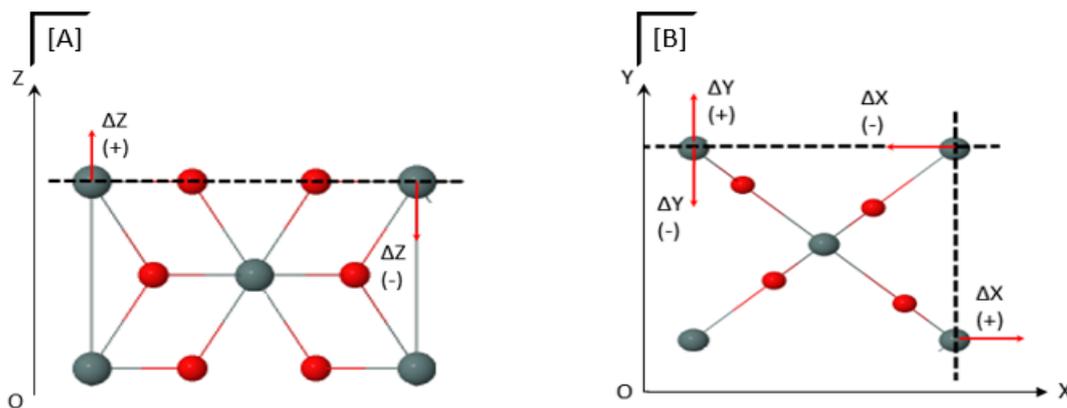


Figure 3. 4 : Représentation de relaxation [A] et reconstruction [B] de la cellule primitive SnO<sub>2</sub>

avons analysé le déplacement des atomes suivant l'axe Z [Voir figure 3.4[A] et figure 3.5], le paramètre est noté  $\Delta Z$ , et pour déterminer si la structure est reconstruite, nous avons analysé le déplacement des atomes en projection sur le plan (XOY) suivant l'axe X et l'axe Y [Voir figure 3.4[B], et figure 3.6], les paramètres sont notés  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$ .

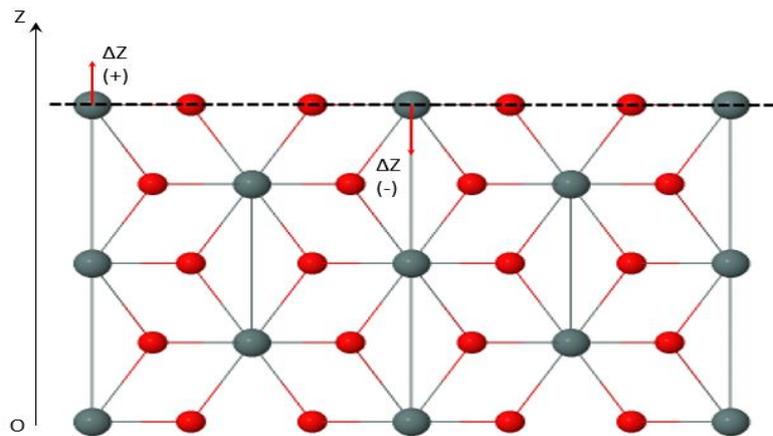


Figure 3. 5 : Représentation de relaxation des supercellules (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$

Nous avons assemblé ces paramètres de relaxation et de reconstruction correspondants aux atomes de la couche superficielle ainsi que les atomes proches de la surface dans les Tableaux suivants : Tableau 3.3 pour la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , et Tableau 3.4 pour : la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence de deux sites vacants d'oxygène 2 (VO).

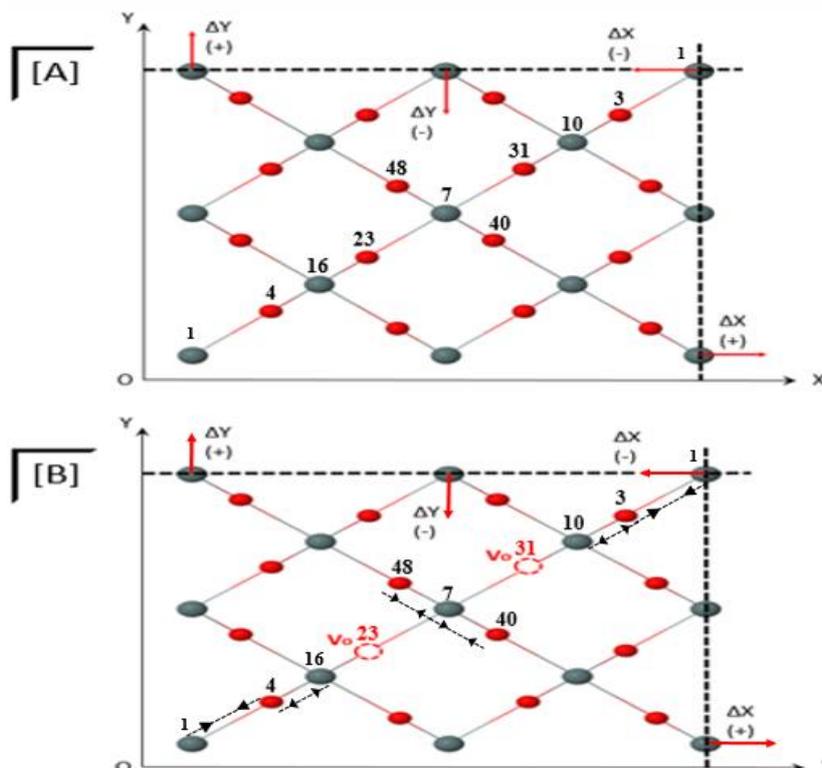


Figure 3. 6 : Représentation de reconstruction en projection sur le plan (XOY) pour la : [A] supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et [B] supercellule (2x2x2) avec sites vacants d'oxygène  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ .

**Tableau 3. 3:** paramètres de relaxation  $\Delta z$  et reconstruction  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  dans la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ 

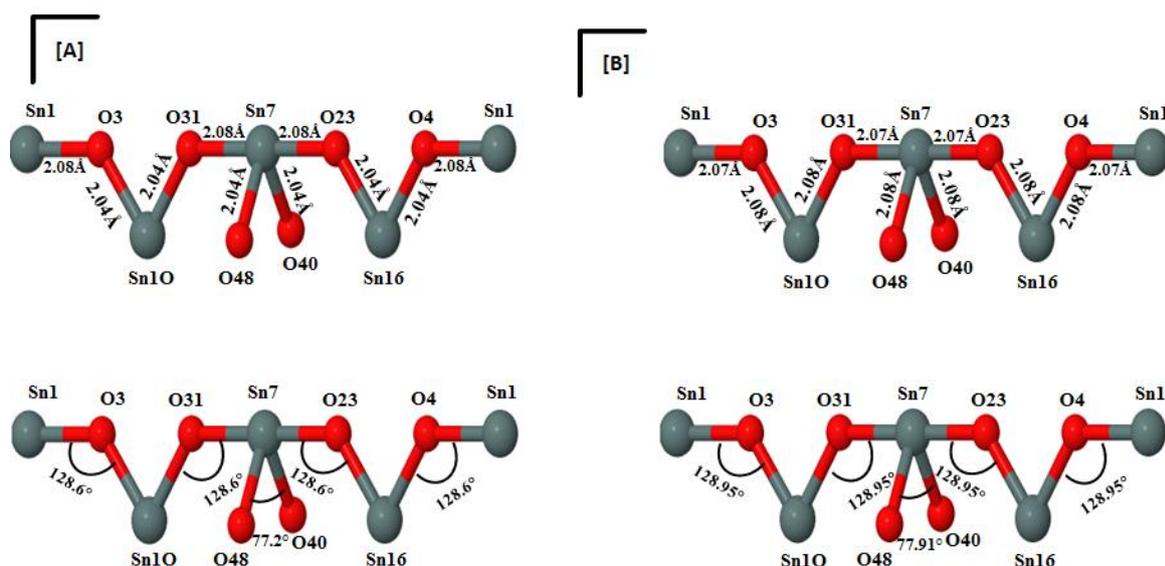
Symbole atomique	Label de l'atome	cellule primitive $\text{SnO}_2$		
		$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)	$\Delta z$ (Å)
Sn	1	0.000	0.000	0.000
Sn	2	+0.019	+0.019	+0.025
O	3	-0.006	-0.006	0.000
O	4	+0.006	+0.006	0.000
O	5	-0.025	+0.025	+0.025
O	6	+0.025	-0.025	+0.025

**Tableau 3. 4:** paramètres de relaxation  $\Delta z$  et reconstruction  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  dans les supercellules ( $2 \times 2 \times 2$ ) :  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ 

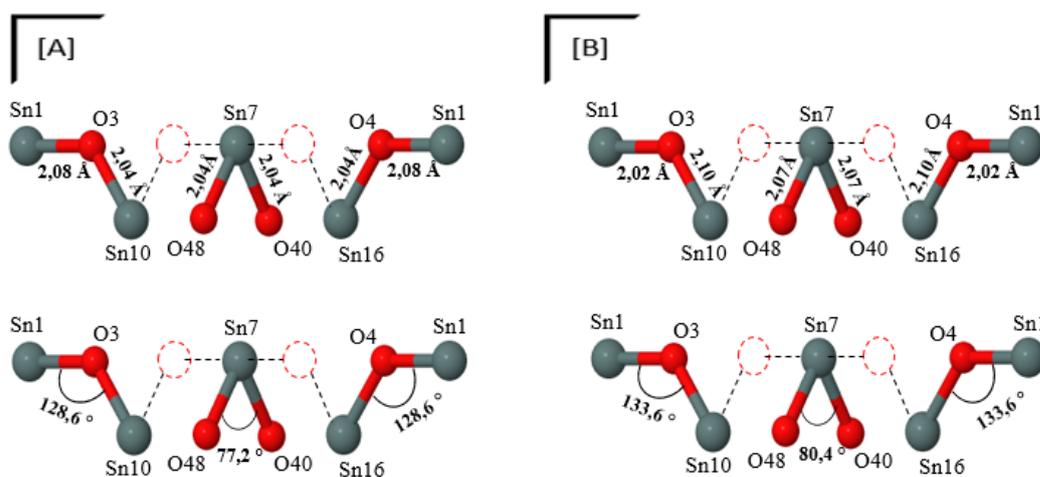
Symbole atomique	Distribution de label de l'atome $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$	Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$			Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$		
		$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)	$\Delta z$ (Å)	$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)	$\Delta z$ (Å)
Sn	1	0.000	0.000	<b>0.000</b>	0.000	0.000	<b>0.000</b>
Sn	7	+0.034	+0.034	<b>0.000</b>	+0.012	+0.012	<b>0.000</b>
O	3	-0.007	-0.007	<b>0.000</b>	-0.042	-0.042	<b>0.000</b>
O	4	+0.007	+0.007	<b>0.000</b>	+0.042	+0.042	<b>0.000</b>
O	23 $\rightarrow$ $V_o$	-0.041	-0.041	<b>0.000</b>	-	-	-
O	31 $\rightarrow$ $V_o$	+0.041	+0.041	<b>0.000</b>	-	-	-
Sn	10	+0.017	+0.017	+0.022	+0.081	+0.081	-0.075
Sn	16	-0.017	-0.017	+0.022	-0.081	-0.081	-0.075
O	40 $\rightarrow$ 38	+0.010	-0.010	+0.022	-0.046	+0.046	+0.160
O	48 $\rightarrow$ 46	-0.010	+0.010	+0.022	-0.046	+0.046	-0.160

Notons que les signes (+) et (-) traduisent les déplacements extérieurs et intérieurs depuis les positions d'équilibre des atomes, respectivement. Nous avons présenté en premier lieu la relaxation et la reconstruction de la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , où on remarque que que nos cellules sont ni relaxées ni reconstruites.

Cependant la création des deux sites vacants d'oxygène 2 (VO) a montré un impact plus ou moins significatif aux déplacements des atomes voisins. Afin de démontrer cela, nous allons illustrer dans les figures ci-dessous la variation des longueurs de liaison Sn – O, ainsi que les angles Sn – O – Sn, O – Sn – O en comparant entre la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  (non relaxée, relaxée) et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  (non relaxée, relaxée).



**Figure 3. 7 :** Représentation des longueurs de liaisons Sn – O et angles avant [A] et après [B] relaxation dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$



**Figure 3. 8 :** Représentation des longueurs de liaisons Sn – O et angles avant [A] et après [B] relaxation dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$

Les résultats nous montrent qu'après la relaxation de la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , les liaisons Sn7 – O23/O31, Sn1 – O3/O4 et l'angle O48 – Sn7 – O40, ont subi de faibles variations de 0.01Å, passant de 2.08Å à 2.07Å, et de 0.71°, passant de 77.2° à 77.91°, respectivement. Les liaisons Sn10 – O31, Sn16 – O23, Sn7 – O48/O40, O3/O4 – Sn10/Sn16 ont subi une augmentation de 0.04Å, passant de 2.04Å à 2.08Å. Les angles Sn10/Sn16 – O31/O23 – Sn7, Sn1–O3/O4–Sn10/Sn16 se sont faiblement étendues de 0.35°, passant de 128.6° à 128.95°.

Quant à la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , après relaxation, les angles O48 – Sn7 – O40, Sn1–O3/O4–Sn10/Sn16 ont augmenté de 3.2°, passant de 77.2° à 80.4°, et de 5°, passant de 128.6° à 133.6°, respectivement. Les liaisons Sn1 – O3/O4 ont rétréci de 0.06 Å passant de 2.08Å à 2.02Å. Des accroissements de 0.06Å passant de 2.04Å à 2.10Å, et de 0.03Å passant de 2.04Å à 2.07Å, ont été observés pour les liaisons O3/O4 –Sn10/Sn16 et Sn7 – O48/O40, respectivement.

En comparant les supercellules relaxées  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  et  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , nous déduisons que ces variations d'angles et liaisons au sein de la structure cristalline confirme bel et bien la présence des sites vacants d'oxygène  $2(V_{\text{O}})$ .

Nous avons assemblé ces paramètres dans le Tableau 3.5 ci-dessous, pour avoir un meilleur perspectif.

**Tableau 3. 5:** Longueurs et angles des liaisons dans les supercellules  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ,  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , avant et après relaxation.

Longueurs et angles des liaisons		Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$		Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$	
		Non relaxée	Relaxée	Non relaxée	Relaxée
Longueurs des liaisons (Å)	Sn7 – O23/O31	2.08	2.07	-	-
	Sn7 – O48/ O40	2.04	2.08	2.04	2.07
	Sn10 – O31	2.04	2.08	2.04	2.10
	Sn16 – O23	2.04	2.08	2.04	2.10
	Sn1 – O3/O4	2.08	2.07	2.08	2.02
	O3–Sn10	2.04	2.08	2.04	2.10
	O4 –Sn16	2.04	2.08	2.04	2.10

Angles des liaisons (°)	O48 – Sn7 – O40	77.2	77.91	77.2	80.4
	Sn10– O31 – Sn7	128.6	128.95	-	-
	Sn16–O23 – Sn7	128.6	128.95	-	-
	Sn1–O3–Sn10	128.6	128.95	128.6	133.6
	Sn1–O4–Sn16	128.6	128.95	128.6	133.6

### 3.4 Analyse des spectres infrarouge IR et spectres Raman du dioxyde d'étain :

La spectroscopie est un excellent moyen de caractérisation structurale ainsi que de détermination de propriétés physico-chimiques des matériaux. Elle nous permet également d'étudier les effets que peuvent en résulter de la présence des défauts au sein des matériaux car la plupart des minéraux possèdent naturellement des déficits sous l'effet de plusieurs facteurs environnementaux tels que la température, la pression, la croissance cristalline...etc. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus de la spectroscopie IR et Raman pour nos structures

#### 3.4.1 Détails de calcul pour les fréquences de vibration harmonique :

Le calcul des fréquences des modes de vibrations ainsi que leurs intensités correspondantes des spectres IR et Raman sont calculés à l'aide du programme Crystal17. Cela nécessite une deuxième optimisation des structures optimisées auparavant. Ce calcul nécessite un deuxième input de calcul des fréquences en exploitant, bien sûr, les résultats obtenus de l'input1. Pour cela on utilise le mot clé EXTERNAL qui nous permet d'appeler les résultats obtenus de calcul de point zéro. Le 1<sup>er</sup> bloc de l'input fréquence comprend les conditions de calcul des fréquences et intensités des spectres IR et RAMAN. Le mot clé FREQCALC est introduit pour déterminer la dynamique du réseau en calculant les fréquences des modes de vibration.

Nous avons introduit le mot clé INTENS et INTRAMAN afin de calculer les intensités IR et Raman. Cependant, les calculs de ces intensités et leurs simulations dans les spectres IR et Raman ont été effectués selon l'approche CPHF. Cette approche calcule les propriétés diélectriques. Le mot clé correspondant à cette approche est noté INTCPHF. L'introduction des mots clés IRSPEC, et RAMSPEC correspondent aux calculs et tracés des spectres IR et Raman. Le calcul des intensités infrarouges simulées dans les spectres infrarouges est effectué par quatre modèles d'absorbance : La superposition des pics Lorentziens (ou Gaussiens), La

formule d'absorption classique, Approximation de Rayleigh des particules sphériques, et l'approximation de Rayleigh des particules sous forme de distribution continue d'ellipsoïdes. Quant aux intensités Raman, elles sont déterminées par les éléments du tenseur Raman.

Afin de calculer l'hyperpolarisabilité du premier ordre, CRYSTAL17 nous permet d'effectuer ce calcul à travers la contribution vibrationnelle aux tenseurs SHG (Second Harmonic Generation) et dc-Pockels. Pour cela, nous avons utilisé le mot clé BETAVIB, sur lequel nous précisons la valeur de longueur d'onde incidente en nm, 10000000 nm dans cette étude.

Pour accélérer la convergence et précision des itérations de l'approche CPHF pour la première et la seconde dérivée des matrices Fock/KS au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, nous avons inséré les mots clé DIIS, et DIIS2, respectivement.

Le calcul d'hyperpolarisabilité du second ordre est effectué par l'insertion du mot clé FOURTH, qui signifie le tenseur de la dérivée du 4<sup>ème</sup> ordre de l'énergie totale du cristal sous l'effet d'un champ électrique statique. Et enfin, nous avons également défini le taux de mixage des dérivées premières et secondes des matrices Fock/KS au point  $\Gamma$ , entre les cycles CPHF/KS à une valeur de 70%.

### 3.4.2 Analyse des spectres IR des trois cellules du dioxyde d'étain :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le calcul des intensités des modes de vibration actifs dans le domaine de l'infrarouge, se fait par quatre modèles d'absorbance. Cependant, nous n'avons choisi qu'un seul modèle pour tracer les spectres IR pour les trois cellules étudiées. Ce modèle est dit « **Raw superposition of Lorentzian (or Gaussian) peaks** ». Expérimentalement [114],[115], ils ont identifié une émission jaune due à la présence des VOs dans la matrice de SnO<sub>2</sub>. Cette émission correspond aux énergies : 2.15, 2.2, 2.37 ou à 2.4eV. en plus, d'autres travaux[114] montrent la présence de pics correspond aux fréquences : 548.7cm<sup>-1</sup>, 591,1cm<sup>-1</sup> et 733,8cm<sup>-1</sup>. L'identification de ces modes de vibration est réalisée par l'analyse des spectres IR et Raman. C'est dans ce contexte que notre analyse est réalisée. Les figures 3.9, 3.10 et 3.11 représentent, respectivement, les spectres IR des structures : SnO<sub>2</sub> primitive, la supercellule (2x2x2) Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>, et de la supercellule (2x2x2) Sn<sub>16</sub>O<sub>30</sub> en présence des sites vacants fréquences, sur lesquels nous identifierons les modes de vibration optiques dans le domaine de l'infrarouge.

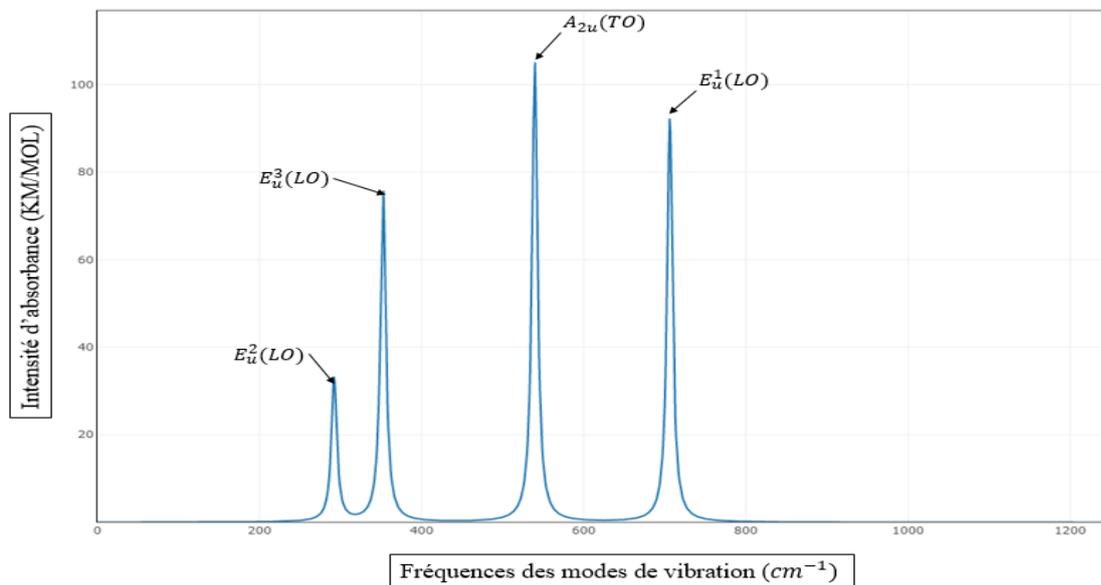


Figure 3. 9 : Spectre infrarouge de la cellule primitive SnO<sub>2</sub>

Au premier lieu, et dans le but de vérifier notre choix des conditions de calcul, nous avons représenté le spectre de la cellule primitive SnO<sub>2</sub>, où d'après l'analyse de ce spectre, nous constatons que tous les modes de SnO<sub>2</sub> primitive sont présent à des fréquences correspondantes à l'expérimentale et la théorie de la littérature. Nous observons les quatre pics d'intensités symétriques distincts à différentes fréquences. **292 cm<sup>-1</sup>**, **353 cm<sup>-1</sup>**, **540 cm<sup>-1</sup>** et **706 cm<sup>-1</sup>** ces fréquences correspondent, respectivement aux modes :  $E_u^2(LO)$ ,  $E_u^3(LO)$ ,  $A_{2u}(TO)$  et  $E_u^1(LO)$ .

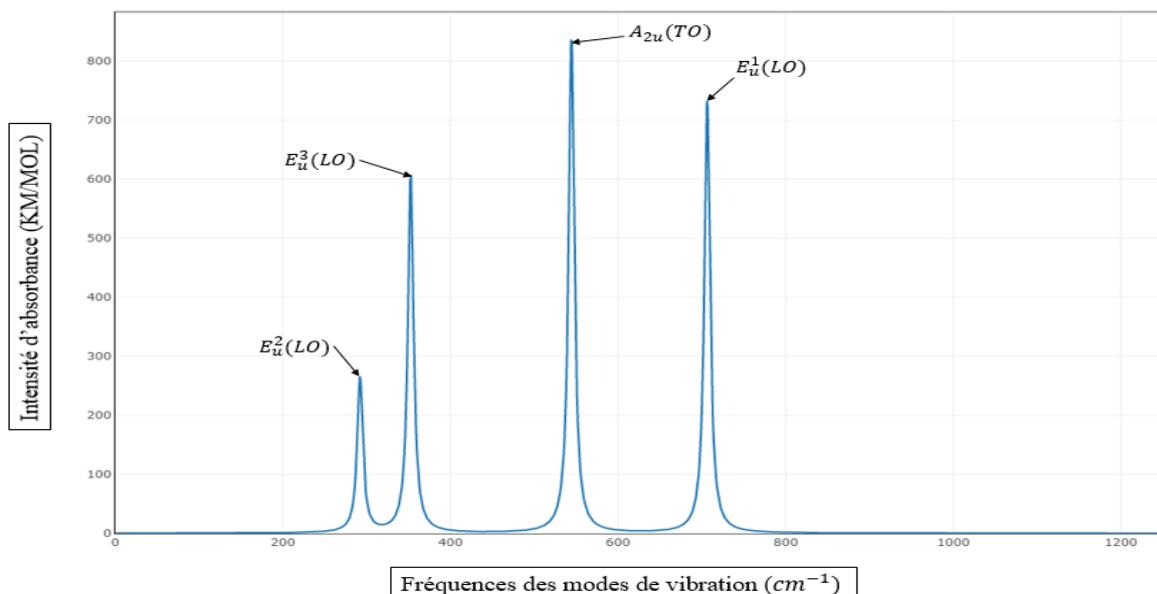
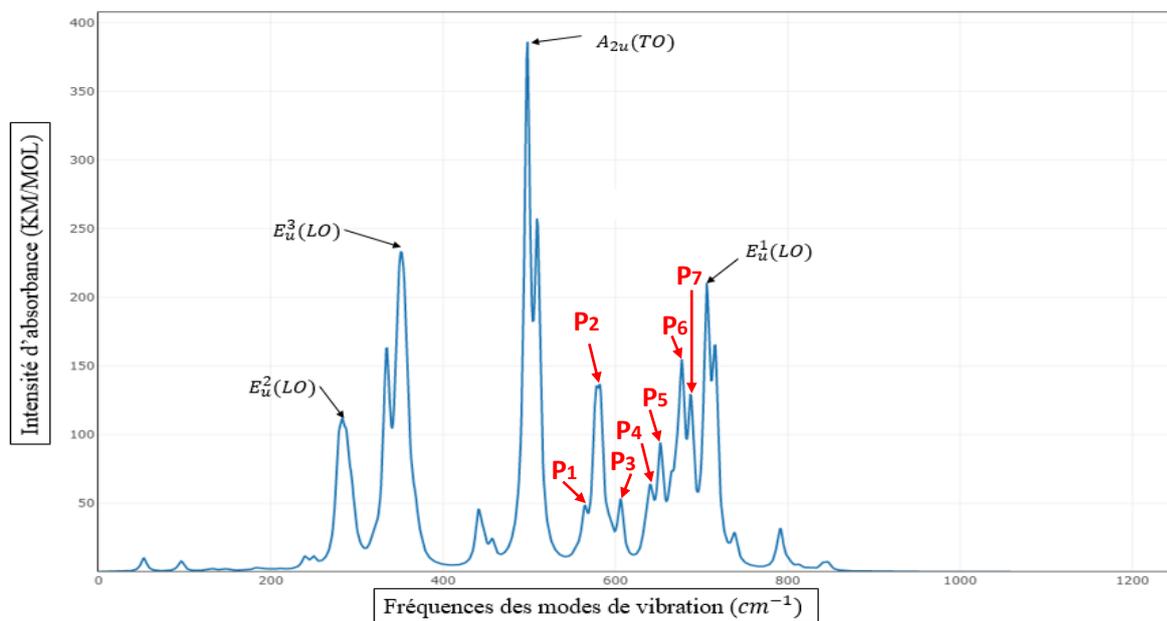


Figure 3. 10 : Spectre infrarouge de la supercellule (2x2x2) Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>

Nous retrouvons dans ce spectre attribué à la supercellule (2x2x2) Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>, les mêmes valeurs des fréquences correspondantes aux mêmes modes de vibration actifs en IR à l'exception

d'une faible augmentation de fréquence pour le mode de vibration  $A_{2u}(TO)$  à une valeur de  $544\text{ cm}^{-1}$ .

En comparant les deux spectres IR, nous remarquons que les intensités dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  sont presque 4 fois plus grandes que les intensités dans la cellule primitive  $\text{SnO}_2$  pour les modes de vibration  $E_u^1(LO)$ ,  $E_u^2(LO)$ , et  $E_u^3(LO)$ , et jusqu'à une intensité 8 fois plus grande pour le mode de vibration  $A_{2u}(TO)$ . On explique cela par le fait que l'atténuation de l'intensité incidente sera plus grande dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  en raison de son épaisseur qui est plus grande que celle de la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , ce qui traduit que le taux d'interactions dans  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  sera plus important que dans la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , et donc l'absorbance sera plus intense dans un matériau plus épais.



**Figure 3. 11** : Spectre IR de la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence des sites vacants d'oxygène 2(VO)

La présence de VO dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$  est le responsable de l'apparition d'autres pics d'absorbance asymétriques de largeurs moins étroites, se manifestent à différentes fréquences de modes de vibration actifs IR ( $564\text{ cm}^{-1}$ - $688\text{ cm}^{-1}$ ). Ces nouveaux pics correspondants aux modes de vibrations qui ne sont pas caractéristiques du matériau dans son ensemble mais plutôt de l'environnement atomique entourant les deux sites vacants d'oxygène 2(VO). Le mode de vibration  $A_{2u}(TO)$  s'est abaissé de  $46\text{ cm}^{-1}$ , passant de  $544\text{ cm}^{-1}$  à  $498\text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons assemblé ces données et intensités des pics d'absorbance correspondantes aux modes de vibration actifs dans le domaine de l'infrarouge dans le Tableau ci-dessous :

**Tableau 3. 6:** Fréquences et intensités des modes de vibration actifs IR des trois cellules étudiées

Modes de vibration IR		$E_u^2$ (LO)	$E_u^3$ (LO)	$A_{2u}$ (TO)	$E_u^1$ (LO)			
Assignement des modes de vibration actifs IR		$\omega(\text{Sn-O})^*$	$\omega(\text{Sn-O})^*$	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O})^*$	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O})^*$			
<b>Cellule primitive</b> <b>SnO<sub>2</sub></b>	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	292	353	540	706			
	Intensités (Km/mol)	414.04	958.91	1329.42	1162.14			
<b>Supercellule</b> <b>Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub></b>	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	292	353	544	706			
	Intensités (Km/mol)	1658.18	3836.93	10632.41	4647.77			
<b>Supercellule</b> <b>Sn<sub>16</sub>O<sub>30</sub></b>	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	294	351	498	706			
	Intensités (Km/mol)	420.94	1310.34	4377.54	1560.94			
	<b>Nouveaux pics</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>4</sub></b>	<b>P<sub>5</sub></b>	<b>P<sub>6</sub></b>	<b>P<sub>7</sub></b>
	<b>Fréquences (cm<sup>-1</sup>)</b>	564	583	606	640	652	677	688
<b>Référence</b> [116]	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	276	366	477	770			
<b>Référence</b> [117]	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	290	404	467	707			
<b>Référence</b> [117]	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	273	368	465	757			

\* :  $\omega(\text{Sn-O})$  : balancement liaison de la liaison Sn-O ;  $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O})$  : élongation antisymétrique de la liaison Sn-O

Dans les cristaux de SnO<sub>2</sub>, les fréquences des modes IR dépendent fortement de la constante de force et faiblement de la force de Coulomb à longue distance et de l'interaction dipolaire. Ces décalages des fréquences des modes de vibration peuvent être expliqués par la présence des sites vacants d'oxygène VO.

### 3.4.3 Analyse des spectres Raman des trois cellules du dioxyde d'étain :

Les intensités des spectres Raman sont proportionnelles au carré des éléments du tenseur de polarisabilité Raman. CRYSTAL17 procède ces calculs d'intensité par trois calculs d'intégrales invariantes par rotation (milieu isotrope), en s'appuyant sur les éléments de

polarisabilité parallèles et perpendiculaires ainsi que sur la fréquence du laser incident et le facteur d'occupation de Bose qui dépend de la température, afin d'obtenir l'intensité de polarisabilité totale (Voir manuel crystal17).

Nous représentons dans les figures 3.12, 3.13 et 3.14 les spectres Raman obtenus à l'aide du programme CRYSTAL17 sur lesquels nous y identifierons les fréquences des modes de vibrations actifs Raman pour les trois cellules étudiées : la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , et la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence des deux sites vacants d'oxygène  $2(\text{V}_\text{O})$ .

Le mode de vibration symétrique  $A_{1g}$  et asymétrique  $B_{2g}$  sont tous deux des vibrations liés à l'expansion et à la contraction des liaisons Sn-O. Le mode  $B_{1g}$  correspond à un mouvement de déformation de l'octaèdre entier des atomes O autour de l'axe Z et le mode  $E_g$  correspond au mouvement de déplacement des atomes d'oxygène suivant l'axe Z.

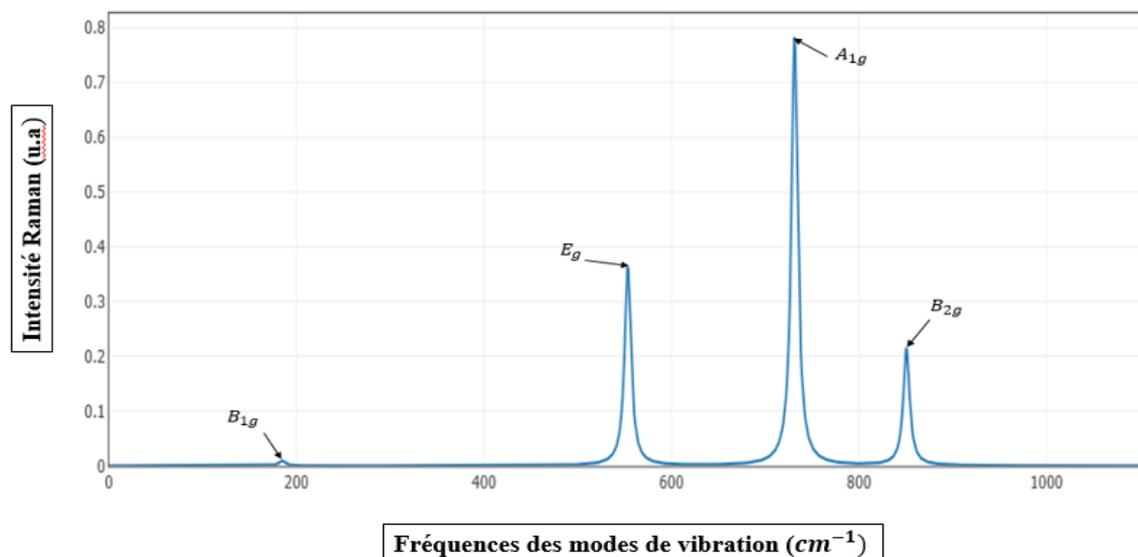


Figure 3. 12 : Spectre Raman de la cellule primitive  $\text{SnO}_2$

Dans ce spectre Raman correspondant à la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ , nous observons quatre pics symétriques de faibles intensités à différentes fréquences. Le premier pic se manifeste à une fréquence d'une valeur de  $185 \text{ cm}^{-1}$  correspondante au mode de vibration actif Raman  $B_{1g}$ . Le second pic se trouve à une fréquence de  $553 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode de vibration actif Raman  $E_g$ . La fréquence du troisième pic vaut  $731 \text{ cm}^{-1}$  correspondante au mode de vibration actif Raman  $A_{1g}$ . Et enfin, le quatrième pic d'intensité correspondant au mode de vibration actif Raman  $B_{2g}$ , présente une fréquence d'une valeur de  $851 \text{ cm}^{-1}$

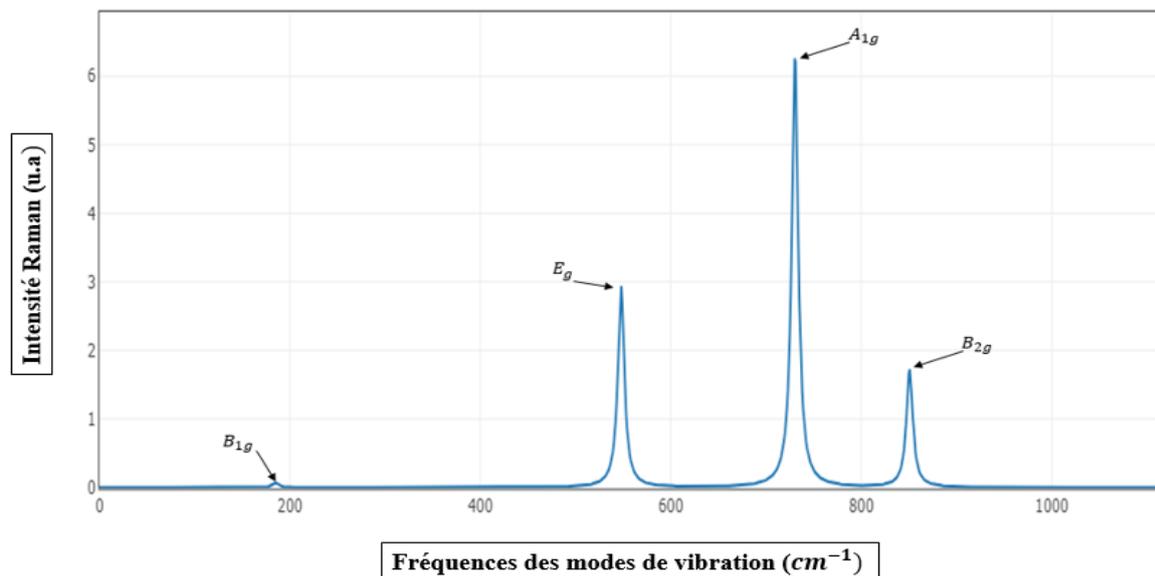


Figure 3. 13: Spectre Raman de la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$

Nous retrouvons dans ce spectre Raman de la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ , pratiquement les mêmes valeurs des fréquences des modes de vibration subissant de légères variations dans le cas des modes actifs Raman  $E_g$  d'une valeur de  $548 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{1g}$  d'une valeur de  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Nous remarquons également une augmentation des valeurs d'intensité de polarisabilité en comparant à celles tracées dans la cellule primitive  $\text{SnO}_2$ .

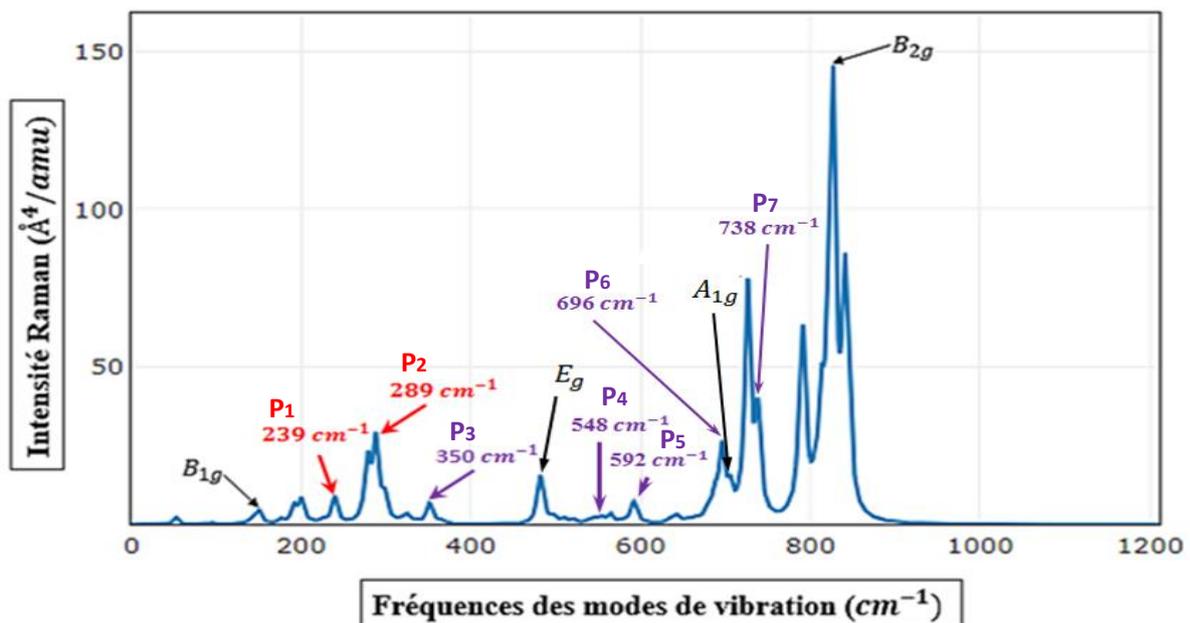


Figure 3. 14: Spectre Raman de la supercellule (2x2x2)  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$  en présence des sites vacants d'oxygène 2( $\text{V}_\text{O}$ )

Tout comme dans le spectre IR de la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ , il y a apparition de nouveaux pics de polarisabilité asymétriques à différentes valeurs de fréquences de dispersion des phonons, une conséquence dû aux vibrations des atomes voisins des sites vacants d'oxygène à la surface du matériau. Les quatre principales modes de vibration actifs Raman ont subi des décalages des positions de fréquences de vibration en comparant à ceux de la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ . Les fréquences des modes de vibration  $B_{1g}$ , et  $E_g$  ont augmenté de  $185 \text{ cm}^{-1}$  à  $177 \text{ cm}^{-1}$  et de  $548 \text{ cm}^{-1}$  à  $482 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Quant aux modes de vibration  $A_{1g}$ , et  $B_{2g}$ , les fréquences ont diminuées de  $730 \text{ cm}^{-1}$  à  $707 \text{ cm}^{-1}$ , et de  $851 \text{ cm}^{-1}$  à  $827 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Les fréquences et intensités des modes de vibration identifiés dans les trois cellules étudiées sont représentées dans le tableau 3.7 suivant :

**Tableau 3. 7** : Fréquences et intensités des modes de vibration actifs Raman des trois cellules étudiées

Modes de vibration Raman		$B_{1g}$	$E_g$	$A_{1g}$	$B_{2g}$			
Cellule primitive $\text{SnO}_2$	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	185	553	731	851			
	Intensités ( $\text{\AA}^4/\text{amu}$ )	0.11	4.61	9.88	2.72			
Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	185	548	730	851			
	Intensités ( $\text{\AA}^4/\text{amu}$ )	0.86	21.68	79.51	18.49			
Supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	177	482	707	827			
	Intensités ( $\text{\AA}^4/\text{amu}$ )	65.75	80.52	107.02	1556			
	Nouveaux pics	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$	$P_7$
	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	239	289	350	548	592	696	738
Référence[118]	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	121	476	637	781			
Référence[117]	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	184	476	677	779			
Référence[118]	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	122.7	498	628.4	768.3			

L'apparition des pics qui se situent dans l'intervalle de fréquence  $239\text{ cm}^{-1}$ –  $289\text{ cm}^{-1}$  peuvent être interprété par le fait qu'elles représentent un abaissement de symétrie, changeant des modes de vibration actifs IR qu'on retrouve dans le spectre IR dans cet intervalle de fréquence, en des modes actifs Raman. Ceci est expliqué par le fait que dans la zone de Brillouin, la relaxation de la règle de sélection  $k = 0$  permet la contribution des phonons autres que ceux situés dans la zone centrée, et donc l'apparition de pics interdits par la règle de sélection. Ceci est expliqué dans notre cas par la présence des sites vacants d'oxygène  $2(\text{VO})$  qui reflètent un degré de désordre dans la supercellule  $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ . Cependant des études[119] ont montré qu'un abaissement de symétrie des modes de vibration actifs IR en des modes de vibration actifs Raman, dépend de la densité d'oxygènes vacants .

Les pics additionnels aux fréquences  $548\text{ cm}^{-1}$ ,  $592\text{ cm}^{-1}$ ,  $696\text{ cm}^{-1}$ , et  $738\text{ cm}^{-1}$  sont en accord avec ceux rapportés dans l'article [114],  $548.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $591.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $699\text{ cm}^{-1}$  et  $733,8\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Le pic additionnel  $350\text{ cm}^{-1}$  est également retrouvé dans l'article scientifique [119]. Ils ont expliqué l'apparition de ces pics par le fait qu'ils peuvent être liés au désordre induit par les sites vacants d'oxygène (VO), bien qu'ils ne sont pas tous autorisés par la structure de type rutile dans la diffusion Raman au centre de la 1BZ.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Grace aux approches théoriques implantées dans le programme CRYSTAL17, nous avons pu déterminer quelques propriétés structurales et spectroscopiques de l'oxyde métallique SnO<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons effectué en premier lieu un calcul d'une cellule primitive du SnO<sub>2</sub> qui nous a servi de point de départ dans cette étude. Ensuite, nous avons introduit l'approche des supercellules, en effectuant un 2<sup>ème</sup> calcul sur une supercellule stœchiométrique (2x2x2)p composé de 16 atomes (Sn) et 32 atomes (O), notée Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>. Et dans un 3<sup>ème</sup> calcul, nous avons provoqué un degré de désordre dans cette supercellule, en créant 2 sites vacants d'oxygène 2(VO) d'une concentration en déficits de 6.66 %, cette supercellule est noté Sn<sub>16</sub>O<sub>30</sub>. L'approche utilisée dans cette étude est LCAO-DFT-périodique avec un potentiel d'échange-corrélation hybride B3LYP. La diagonalisation de la matrice dynamique pour le calcul des fréquences de modes de vibration actifs en IR et Raman, et la méthode CPHF/KS pour le calcul des tenseurs de propriétés diélectriques et traitement des spectres IR et Raman. En comparant les supercellules Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub> et Sn<sub>16</sub>O<sub>30</sub>, nous résumons les résultats obtenus tels que, pour les propriétés structurales, les liaisons, angles des liaisons et positions de quelques atomes voisins des sites vacants d'oxygène 2(VO) sont impactés par leurs présences. La nature du gap entre la BC et la BV est passée d'un **gap direct** d'une valeur de **3.9323 eV** à un **gap indirect** d'une valeur **1.7180 eV**. Tandis que l'analyse des spectres IR et Raman, montre des pics distincts symétriques pour la supercellule Sn<sub>16</sub>O<sub>32</sub>. Ces pics correspondent aux modes de vibration définies dans la représentation réductible du groupe de symétrie  $D_{4h}^{14}$ . Les valeurs obtenues des fréquences des modes de vibration actifs en IR  $E_u^2(LO)$ ,  $E_u^3(LO)$ ,  $A_{2u}(TO)$ , et  $E_u^1(LO)$  valent **292 cm<sup>-1</sup>**, **353 cm<sup>-1</sup>**, **540 cm<sup>-1</sup>**, et **706 cm<sup>-1</sup>**, respectivement. Quant aux modes de vibration actifs en Raman,  $B_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$ , et  $B_{2g}$ , leurs fréquences sont égales à **185 cm<sup>-1</sup>**, **553 cm<sup>-1</sup>**, **731 cm<sup>-1</sup>**, et **851 cm<sup>-1</sup>**, respectivement. Dans la supercellule Sn<sub>16</sub>O<sub>30</sub> en présence des 2(VO), ces positions de fréquences de vibration ont subi des décalages et les pics d'intensités ont pris des formes asymétriques. Nous avons observé également l'apparition de nouveaux pics dans le spectre IR(**564 cm<sup>-1</sup>-688 cm<sup>-1</sup>**) et Raman(**239 cm<sup>-1</sup>**, **289 cm<sup>-1</sup>**, **350 cm<sup>-1</sup>**, **548 cm<sup>-1</sup>**, **592 cm<sup>-1</sup>**, **696 cm<sup>-1</sup>**, et **738 cm<sup>-1</sup>**), pour lesquels les atomes voisins des 2(VO), en sont responsables. L'apparition des pics de fréquence 239 cm<sup>-1</sup>, 289 cm<sup>-1</sup> peuvent être interprété par un abaissement de symétrie des modes de vibration IR en des modes de vibration Raman, en raison de la relaxation de la règle de sélection  $k = 0$  dans la 1BZ. Cette étude comprend également des références de travaux scientifiques afin de pouvoir interpréter et évaluer nos résultats.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. Mryasov et A. Freeman, « Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 23, p. 233111, déc. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.233111.
- [2] H. Zhang, C. Hu, X. He, L. Hong, G. Du, et Y. Zhang, « Pt support of multidimensional active sites and radial channels formed by SnO<sub>2</sub> flower-like crystals for methanol and ethanol oxidation », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 10, p. 4499-4505, mai 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.030.
- [3] J. S. Chen, H. L. Li, et J. L. Huang, « Structural and CO sensing characteristics of Ti-added SnO<sub>2</sub> thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 187, n° 3, p. 305-312, févr. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(01)01039-X.
- [4] G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, et G. Faglia, « Structural and gas response characterization of nano-size SnO<sub>2</sub> films deposited by SILD method. G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, G. Faglia, *Sensors and Actuators B* 96(3) (2003) 602-609. », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 96, p. 602-609, janv. 2003, doi: 10.1016/j.snb.2003.07.002.
- [5] H.-C. Lee et W.-S. Hwang, « Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 4, p. 1889-1897, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.03.036.
- [6] D. Cai, Y. Su, Y. Chen, J. Jiang, Z. He, et L. Chen, « Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO<sub>2</sub> asterisk-like nanostructures », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 16, p. 1984-1988, juill. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.01.045.
- [7] A. Seko, A. Togo, F. Oba, et I. Tanaka, « Structure and Stability of a Homologous Series of Tin Oxides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 4, p. 045702, janv. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.045702.
- [8] « Int\_Scale\_PK12\_PG.pdf ». Consulté le: août 28, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [https://nanohub.org/resources/26676/download/Int\\_Scale\\_PK12\\_PG.pdf](https://nanohub.org/resources/26676/download/Int_Scale_PK12_PG.pdf).
- [9] M. P. Subramaniam, « Development of Nanostructured Tin Oxide and its Vanadium Composite for Thermoelectric Applications », *University*, nov. 2019, Consulté le: août 28, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/handle/10603/283293>.
- [10] E. F. Mohamed, « Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control », *Environ. Manag. Sustain. Dev.*, vol. 6, n° 2, p. 429, oct. 2017, doi: 10.5296/emsd.v6i2.12047.
- [11] L. Brus, « Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 12, p. 2555-2560, juin 1986, doi: 10.1021/j100403a003.
- [12] A. Lemarchand, « Synthèse par chimie douce et étude structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques », phdthesis, Université de Limoges, 2018.
- [13] J. Archana, « Organic ligand assisted chemical synthesis of ZNSE nanostructures and their functional properties », *INFLIBNET*, 2011, Consulté le: août 28, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/handle/10603/10473>.
- [14] S. J. Chang *et al.*, « A Quaternary ZnCdSeTe Nanotip Photodetector », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, n° 12, p. 1540-1546, déc. 2009, doi: 10.1007/s11671-009-9432-5.
- [15] « Synthesis\_of\_nano-crystalline\_tin\_oxide\_powder\_thr.pdf ». .
- [16] E. F. Mohamed, « Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control », *Environ. Manag. Sustain. Dev.*, vol. 6, n° 2, p. 429, oct. 2017, doi: 10.5296/emsd.v6i2.12047.
- [17] E. Roduner, « Size matters: why nanomaterials are different », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 7, p. 583, 2006, doi: 10.1039/b502142c.
- [18] D. Nunes *et al.*, « Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures », in *Metal Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2019, p. 59-102.
- [19] B. Salame, « Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec

une méthode élasto-électrique », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.

[20] C. Ngô et H. Ngô, *Physique des semi-conducteurs - 4e édition*. Dunod, 2012.

[21] H. T. Girao, « Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO<sub>2</sub> », phdthesis, Université de Lyon, 2018.

[22] K. G. Godinho, A. Walsh, et G. W. Watson, « Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub> », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 1, p. 439-448, janv. 2009, doi: 10.1021/jp807753t.

[23] M. O. Orlandi, « Tin oxide materials », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 1-9.

[24] siti nur fadhilah Zainudin, H. Abdullah, et M. Markom, « Electrochemical studies of tin oxide based-dye-sensitized solar cells (DSSC): a review », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, mars 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00929-6.

[25] W. Xia *et al.*, « High-efficiency photocatalytic activity of type II SnO/Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterostructures via interfacial charge transfer », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 30, p. 6841-6847, juill. 2014, doi: 10.1039/C4CE00884G.

[26] Y. He *et al.*, « Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a novel heterovalent-tin photocatalyst with hierarchical 3D nanostructures under visible light », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 3, p. 1266-1269, nov. 2013, doi: 10.1039/C3RA45743E.

[27] S. H. Park, Y. C. Son, W. S. Willis, S. L. Suib, et K. E. Creasy, « Tin Oxide Films Made by Physical Vapor Deposition-Thermal Oxidation and Spray Pyrolysis », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 9, p. 2389-2398, sept. 1998, doi: 10.1021/cm970672x.

[28] M. O. Orlandi, E. R. Leite, R. Aguiar, J. Bettini, et E. Longo, « Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 13, p. 6621-6625, avr. 2006, doi: 10.1021/jp057099m.

[29] M. O. Orlandi, P. H. Suman, R. A. Silva, et E. P. S. Arlindo, « Carbothermal Reduction Synthesis: An Alternative Approach to Obtain Single-Crystalline Metal Oxide Nanostructures », *Recent Adv. Complex Funct. Mater.*, p. 43-67, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-53898-3\_2.

[30] « Cassiterite ». <https://www.mindat.org/min-917.html> (consulté le oct. 18, 2020).

[31] « Cassitérite ». <http://www.zpag.net/Mineraux/C/Cassiterite.htm> (consulté le oct. 18, 2020).

[32] *Guide des pierres et minéraux. Roches, gemmes et météorites - Walter Schumann*. .

[33] « Cassiterite, Quartz », *mindat.org*. <https://www.mindat.org/photo-79456.html> (consulté le oct. 18, 2020).

[34] « Cassitérite ». <https://www.geowiki.fr/index.php?title=Cassit%C3%A9rite> (consulté le oct. 18, 2020).

[35] N. John, N. J. Tharayil, et M. Somaraj, « Photocatalytic degradation of methyl orange using biologically enhanced tin oxide nanoparticles under UV-irradiation », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 8, p. 5860-5865, avr. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-6258-7.

[36] J. Savioli, A. L. Gavin, A. K. Lucid, et G. W. Watson, « The structure and electronic structure of tin oxides », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 11-39.

[37] R. Mirman, *Point Groups, Space Groups, Crystals, Molecules*. World Scientific, 1999.

[38] « The first Brillouin zone of a tetragonal lattice ». <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/bzones/tet.php> (consulté le oct. 18, 2020).

[39] H. T. Girao, « Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO<sub>2</sub> », phdthesis, Université de Lyon, 2018.

[40] S. S. Mali *et al.*, « Hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres prepared by hydrothermal process for efficient improvement of dye-sensitized solar cell properties », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, n° 12, p. 496, déc. 2015, doi: 10.1007/s11051-015-3260-6.

[41] H. Tran, « One-Dimensional Nanostructure and Sensing Applications: Tin Dioxide Nanowires and Carbon Nanotubes », *Diss. Theses*, févr. 2016, doi: 10.15760/etd.2685.

[42] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials: I. Preparation and

- Defect Structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 199C, juill. 1976, doi: 10.1149/1.2133010.
- [43] S. Munnix et M. Schmeits, « Electronic structure of tin dioxide surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n° 12, p. 7624-7635, juin 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.7624.
- [44] K. G. Godinho, A. Walsh, et G. W. Watson, « Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub> », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 1, p. 439-448, janv. 2009, doi: 10.1021/jp807753t.
- [45] S. Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique », masters, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [46] M. Bourahla, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », Université M'hamed Bougara Bumerdès.
- [47] I. G. Austin et N. F. Mott, « Polarons in crystalline and non-crystalline materials », *Adv. Phys.*, vol. 18, n° 71, p. 41-102, janv. 1969, doi: 10.1080/00018736900101267.
- [48] G. Zhang, C. Xie, S. Zhang, L. Yang, Y. Xiong, et D. Zeng, « Temperature- and Atmosphere-Dependent Defect Chemistry Model of SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Film », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 7, p. 2091-2098, 2014, doi: 10.1111/jace.12890.
- [49] G. Zhang, C. Xie, S. Zhang, S. Zhang, et Y. Xiong, « Defect Chemistry of the Metal Cation Defects in the p- and n-Doped SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Films », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 31, p. 18097-18109, août 2014, doi: 10.1021/jp503059e.
- [50] S. Samson et C. G. Fonstad, « Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 10, p. 4618-4621, oct. 1973, doi: 10.1063/1.1662011.
- [51] C. G. Fonstad et R. H. Rediker, « Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 7, p. 2911-2918, juin 1971, doi: 10.1063/1.1660648.
- [52] D. Nunes *et al.*, « Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures », in *Metal Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2019, p. 59-102.
- [53] A. Wacker, « An Introduction to the Concept of Band Structure », p. 8, 2018.
- [54] K. C. Mishra, K. H. Johnson, et P. C. Schmidt, « Electronic structure of antimony-doped tin oxide », *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 20, p. 13972-13976, mai 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13972.
- [55] F. Mei, R. Li, et T. Yuan, « Transparent and conductive applications of tin oxide », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 579-597.
- [56] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra, et C. S. Sunandana, *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*, vol. 207. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [57] « 16a.pdf ». Consulté le: oct. 22, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ece.uic.edu/~zyang/Teaching/20182019FallECE440/Downloads/16a.pdf>.
- [58] « King\_Notes\_Density\_of\_States\_2D1D0D.pdf ». Consulté le: oct. 22, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [http://alan.ece.gatech.edu/ECE6451/Lectures/StudentLectures/King\\_Notes\\_Density\\_of\\_States\\_2D1D0D.pdf](http://alan.ece.gatech.edu/ECE6451/Lectures/StudentLectures/King_Notes_Density_of_States_2D1D0D.pdf).
- [59] « Density of states ». [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2\\_4.htm#fig2\\_4\\_3](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_4.htm#fig2_4_3) (consulté le oct. 22, 2020).
- [60] V. Sharma, « Optical properties of tin oxide nanomaterials », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 61-99.
- [61] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, et B. E. Gnade, « Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 10, p. 7983-7990, mai 1996, doi: 10.1063/1.362349.
- [62] X. Jiang, C. Sun, R. Hong, et *et al.*, « Transparent conductive oxide films ». Higher Education Press.

- [63] H. Wang *et al.*, « Engineering of Facets, Band Structure, and Gas-Sensing Properties of Hierarchical Sn<sup>2+</sup>-Doped SnO<sub>2</sub> Nanostructures », *Adv. Funct. Mater.*, p. n/a-n/a, avr. 2013, doi: 10.1002/adfm.201300303.
- [64] B. Latour, « Contribution à l'étude du transport d'énergie dans la matière condensée : phonons, électrons et photons », phdthesis, Université Paris-Saclay, 2015.
- [65] P.-F. Lory, « Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes », These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2015.
- [66] B. Latour, « Contribution à l'étude du transport d'énergie dans la matière condensée : phonons, électrons et photons », phdthesis, Université Paris-Saclay, 2015.
- [67] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*, 3<sup>e</sup> éd. Springer US, 2009.
- [68] M. T. Dove, « Introduction to the theory of lattice dynamics », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 12, p. 123-159, 2011, doi: 10.1051/sfn/201112007.
- [69] *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2018.
- [70] Y. Pomeranz et C. E. Meloan, *Food Analysis: Theory and Practice*, 3<sup>e</sup> éd. Springer US, 2000.
- [71] C. Daher, « Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [72] R. Hammoum, « Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN) », phdthesis, Université de Metz, 2008.
- [73] Goodprepa, « Cours de Spectroscopiques d'analyse SMC5 PDF à Télécharger », *GoodPrepA*. <https://www.goodprepa.tech/2016/09/cours-spectroscopiques-analyse-smc5-pdf-télécharger-chimie.html> (consulté le oct. 22, 2020).
- [74] R. Loudon, « The Raman effect in crystals », *Adv. Phys.*, vol. 13, n° 52, p. 423-482, oct. 1964, doi: 10.1080/00018736400101051.
- [75] S. C, « Vibrational electronic NMR spectroscopic studies and quantum chemical calculations of some organic compounds », *University*, nov. 2012, Consulté le: oct. 22, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/handle/10603/23333>.
- [76] S. H. Sun *et al.*, « Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 376, n° 1-2, p. 103-107, juill. 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00965-5.
- [77] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, et H. Mathieu, « Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments », *Phys. Rev. B*, vol. 21, n° 4, p. 1617-1626, févr. 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.21.1617.
- [78] F. Hild, « Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) », phdthesis, Université de Lorraine, 2016.
- [79] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005, doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [80] « 14: Character Tables », *Chemistry LibreTexts*, mars 03, 2014. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book%3A\\_Symmetry\\_\(Vallance\)/14%3A\\_Character\\_Tables](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Symmetry_(Vallance)/14%3A_Character_Tables) (consulté le oct. 22, 2020).
- [81] F. John R et Z. Joseph S, *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*, Springer, Boston, MA. .
- [82] V. Sharma, « Optical properties of tin oxide nanomaterials », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 61-99.
- [83] F. Mei, R. Li, et T. Yuan, « Transparent and conductive applications of tin oxide », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 579-597.
- [84] R. Kykyneshi, J. Zeng, et D. P. Cann, « Transparent Conducting Oxides Based on Tin Oxide », in *Handbook of Transparent Conductors*, D. S. Ginley, Éd. Boston, MA: Springer US, 2011, p. 171-191.

- [85] B. Stjerna, E. Olsson, et C. G. Granqvist, « Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo », *J. Appl. Phys.*, vol. 76, n° 6, p. 3797-3817, sept. 1994, doi: 10.1063/1.357383.
- [86] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, et U. Pal, « Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures », *67.Bf*, vol. 53, janv. 2007.
- [87] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, et B. Liu, « Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO<sub>2</sub> thin films », *Acta Mater.*, vol. 57, n° 1, p. 278-285, janv. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.09.013.
- [88] S. Sagadevan et J. Podder, « Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method », oct. 2015, doi: 10.4236/snl.2015.54007.
- [89] P. Kužel, « Electromagnétisme des milieux continus - Optique », p. 152.
- [90] D. Davazoglou, « Optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl<sub>4</sub> », *Thin Solid Films*, vol. 302, n° 1-2, p. 204-213, juin 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09601-0.
- [91] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005, doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [92] M. Fuller, « The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide », *J. Catal.*, vol. 29, n° 3, p. 441-450, juin 1973, doi: 10.1016/0021-9517(73)90251-0.
- [93] P. W. Park, H. H. Kung, D.-W. Kim, et M. C. Kung, « Characterization of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lean NO<sub>x</sub> Catalysts », *J. Catal.*, vol. 184, n° 2, p. 440-454, juin 1999, doi: 10.1006/jcat.1999.2459.
- [94] G. Centi et F. Trifirò, « Oxidation Catalysts Based on Antimony Mixed Oxides with Rutile-Type Structures », *Catal. Rev.*, vol. 28, p. 165-184, juin 1986, doi: 10.1080/01614948608082250.
- [95] M. Niwa, « Mechanism of methanol oxidation over oxide catalysts containing MoO<sub>3</sub> », *J. Catal.*, vol. 70, n° 1, p. 14-23, juill. 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90312-2.
- [96] S. Bordoni, F. Castellani, F. Cavani, F. Trifirò, et M. Gazzano, « Nature of vanadium species in SnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalysts. Chemistry of preparation, characterization, thermal stability and reactivity in ethane oxidative dehydrogenation over V-Sn mixed oxides », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, n° 19, p. 2981-3000, janv. 1994, doi: 10.1039/FT9949002981.
- [97] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, et N. Yamazoe, « CuO-SnO<sub>2</sub> element for highly sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>S », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 9, n° 3, p. 197-203, oct. 1992, doi: 10.1016/0925-4005(92)80216-K.
- [98] T. Leininger et J. Toulouse, « Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger », *Actual. Chim.*, vol. 382-383, p. 13, févr. 2014.
- [99] J.-B. Morée, « Calcul ab initio de l'interaction effective entre électrons f pour les lanthanides et les oxydes d'actinides », phdthesis, Université Paris-Saclay, 2018.
- [100] M. Born et R. Oppenheimer, « On the quantum theory of molecules », in *Quantum Chemistry*, vol. Volume 8, 0 vol., WORLD SCIENTIFIC, 2000, p. 1-24.
- [101] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [102] « messaoudiomar.pdf ». Consulté le: oct. 23, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://labs.ummtto.dz/lab-lpcq/pdf/messaoudiomar.pdf>.
- [103] J.-B. Morée, « Calcul ab initio de l'interaction effective entre électrons f pour les lanthanides et les oxydes d'actinides », phdthesis, Université Paris-Saclay, 2018.
- [104] H. O. D. Rocco, F. Lanzini, et J. C. Aguiar, « Thomas-Fermi approach to density functional theory: binding energy for atomic systems », *Eur. J. Phys.*, vol. 37, n° 6, p. 065402, nov. 2016, doi: 10.1088/0143-0807/37/6/065402.

- [105] E. G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 3<sup>e</sup> éd. Springer International Publishing, 2016.
- [106] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, et M. J. Ramos, « General Performance of Density Functionals », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n° 42, p. 10439-10452, oct. 2007, doi: 10.1021/jp0734474.
- [107] Z. Chen et J. Yang, « The B3LYP hybrid density functional study on solids », *Front. Phys. China*, vol. 1, n° 3, p. 339-343, sept. 2006, doi: 10.1007/s11467-006-0026-8.
- [108] « crystal17.pdf ». Consulté le: oct. 23, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>.
- [109] R. Sadaoui, « Etude de la corrélation entre les modes de vibrations de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé à l'Antimoine (Sb) », Thesis, Université Blida 1, 2018.
- [110] W. H. Baur et A. A. Khan, « Rutile-type compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a comparison with other rutile-type structures », *Acta Crystallogr. B*, vol. 27, n° 11, p. 2133-2139, nov. 1971, doi: 10.1107/S0567740871005466.
- [111] J. Savioli, A. L. Gavin, A. K. Lucid, et G. W. Watson, « The structure and electronic structure of tin oxides », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 11-39.
- [112] N. Bouchelarem, « Etude théorique de l'effet des sites vacants réguliers sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). », Thesis, Université Blida 1, 2015.
- [113] A. Boumeddiene, « Etude théorique des propriétés structurales et électroniques de la surface de couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>\* contenant des impuretés antimoine (Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, cluster Sby) », Thesis, univ-blida1., 2014.
- [114] P. G. Li, M. Lei, W. H. Tang, X. Guo, et X. Wang, « Facile route to straight SnO<sub>2</sub> nanowires and their optical properties », *J. Alloys Compd.*, vol. 477, n° 1-2, p. 515-518, mai 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.10.130.
- [115] S. Pan, « High Stable Exciton Emission from SnO<sub>2</sub> Quantum Dots Grown via a Facile Top-down Strategy », août 2014.
- [116] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, et G. R. Wilkinson, « Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub> », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 4, n° 15, p. 2421-2431, oct. 1971, doi: 10.1088/0022-3719/4/15/027.
- [117] F. Gervais et W. Kress, « Lattice dynamics of oxides with rutile structure and instabilities at the metal-semiconductor phase transitions of NbO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 31, n° 8, p. 4809-4814, avr. 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.4809.
- [118] P. S. Peercy et B. Morosin, « Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 7, n° 6, p. 2779-2786, mars 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.2779.
- [119] T. Li, L. Liu, X. Li, X. Wu, H. Chen, et P. Chu, « Oxygen vacancy density-dependent transformation from infrared to Raman active vibration mode in SnO<sub>2</sub> nanostructures », *Opt. Lett.*, vol. 36, p. 4296-8, nov. 2011, doi: 10.1364/OL.36.004296.

