

MEMOIRE DE MASTER

En Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Thème

**Etude théorique des propriétés spectroscopique IR et
Raman et vibrationnelles de l'oxyde d'étain SnO₂ en
couches minces avec et sans déficits en oxygène**

Par :

SOUAS SAMIRA

Devant le jury composé de:

Mr. M. Derbal	Professeur, Univ. Blida 1	Président
Mr. A. Boumeddiene	Maitre de conférences B, Univ. Blida 1	Examineur
M ^{me} . F. .Bouamra	Maitre de conférences B, Univ. Blida 1	Rapportrice

Blida, Octobre 2016

ملخص

العمل الذي قمنا بإنجازه والقائم على دراسة نظرية لتأثير فجوات الأكسجين الخالية من الشحنة VO وكذا تأثير حجم الخلايا الفائقة على الخصائص البصرية، الطيفية (تحت الحمراء ورامان) وخصائص المرونة للطبقات الحجم SnO₂ الرفيعة وذلك باستعمال النظرية SCF-LCAO-DFT-B3LYP بمساعدة برنامج CRYSTAL09.

ولذلك، قمنا باستعمال خلايا فائقة ذات أحجام مختلفة (Sn₁₆O₃₂, Sn₂₄O₄₈, Sn₃₆O₇₂ et Sn₆₄O₁₂₈) وبالمقارنة مع النتائج التجريبية، مركزين انتباهنا على دراسة تأثير ال VO على الخصائص السابقة الذكر ومستعملين في ذلك الخلية الفائقة Sn₁₆O₃₂ والتي تحوي 48 ذرة، هذا الاختيار مبرر بنقطين اثنتين، الأولى : هدفنا هو تحديد أفضل شروط للحساب و اقصر وقت للحساب.

النتائج المحصل عليها تبين أن وجود ال VO وارتفاع حجم الخلية، يعطي نتائج قريبة من النتائج التجريبية. وقد تم التحقق من هذا بتحديد الأنماط الاهتزازية التجريبية تحت الحمراء ورامان في الخلية الفائقة الأكبر حجما (192 ذرة) ووجود ال VO . دراسة الخواص الضوئية ارتكزت أساسا على القيمة الموجبة للجزء الصحيح ل $\epsilon_1(\omega)$ تؤكد خاصية العزل الكهربائي لطبقات SnO₂ الرفيعة. بالإضافة إلى ذلك القيم التي تم قياسها لطيف الانعكاس تظهر أن ال SnO₂ يحتوي نفاذية مثيرة للاهتمام في مجال الطاقة من 0 إلى 150 سم⁻¹.

كلمات مفتاحية : SnO₂, طبقات الرفيعة، DFT، فجوات الأكسجين، الخصائص الطيفية تحت الحمراء ورامان، $\epsilon_1(\omega)$, C_{ij}.

Résumé

Le travail que nous avons entamé porte sur l'étude théorique de l'influence des sites d'oxygène vacants VO ainsi l'effet de la taille des supercellules sur les propriétés optiques, spectroscopiques Infrarouge et Raman et les propriétés élastiques de SnO₂ bulk en couches minces en utilisant l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique à l'aide du programme CRYSTAL09.

Pour cela, nous avons utilisé des supercellules de tailles différentes (Sn₁₆O₃₂, Sn₂₄O₄₈, Sn₃₆O₇₂ et Sn₆₄O₁₂₈). En comparaison à l'expérimentale, nous avons focalisé notre attention sur l'étude de l'effet des VO sur ces mêmes propriétés en utilisant la supercellule Sn₁₆O₃₂ qui contient 48 atomes, ce choix est justifié par deux points, le 1^{er} : notre but est de vérifier le bon choix des conditions de calcul, le 2nd : le temps de calcul long.

Les résultats obtenus montrent que la présence de VO et l'augmentation de la taille de la cellule, nous donnent des résultats proches de l'expérimentale. Ceci est vérifié par l'identification des modes de vibration IR et Raman expérimentaux dans la plus grande supercellule (192 atomes) et la présence de VO. La valeur positive de la partie réelle de $\varepsilon_1(\omega)$ confirme le caractère diélectrique des SnO₂ en couche minces. En plus, les valeurs déterminées du spectre de réflectance montre que le SnO₂ possède une transmittance intéressante dans l'intervalle d'énergie de 0 à 150cm⁻¹.

Mots clés : SnO₂, couches minces, DFT, déficits en oxygène, propriétés spectroscopique IR et Raman, $\varepsilon(\omega)$, C_{ij}.

ABSTRACT

The work that we have established bases on the theoretical study of the influence of the vacant sites of oxygen VO thus size of the supercells on the optical. Infrared and Raman spectroscopic and elastic properties of SnO₂ bulk thin layer using the periodic approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP with the help of CRYSTAL09 program.

For that, we have used different sized supercells (Sn₁₆O₃₂, Sn₂₄O₄₈, Sn₃₆O₇₂ and Sn₆₄O₁₂₈). Comparing with experiments, we have focused our attention on the study the VO effect on the aforementioned properties using the supercell Sn₁₆O₃₂ that contains 48 atoms, this choice is justified with two points, the 1st: our goal is to verify le most convenient choice of calculation, the 2nd: the calculation process time is long.

The obtained results shows that the presence of VO and the augmentation of cell's size, give us results that are close of experimental one. This was verified with the identification of IR and Raman experimental vibration mode in the biggest supercell (192 atoms) and the presence of VO. The positive value of real part of $\epsilon_1(\omega)$ confirm the dielectric character of SnO₂ thin layer. Besides that, the determined values of the reflectance spectrum shows that the SnO₂ has an interesting transmittance in the energy interval from zero to 150 cm⁻¹.

Keywords: SnO₂, thin films, DFT, oxygen deficits, IR and Raman spectroscopic Properties, $\epsilon(\omega)$, C_{ij} .

Remerciements

« Je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail »

Ce présent travail a été réalisé au laboratoire « LASICOM » du département de physique de la faculté des sciences à l'Université de Blida 1.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma grande gratitude à Madame F. BOUAMRA pour avoir accepté d'être la promotrice de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordée.

J'exprime mes sincères remerciements au Monsieur M. DERBAL directeur de laboratoire LASICOM à l'Université de Blida 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je souhaiterai également remercier le Docteur A. BOUMEDIENNE, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de lui consacrer son temps.

Je remercie enfin les membres de ma famille et mes amies pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

L'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que

Je dédie ce modeste travail :

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de
mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.*

A la mémoire de mon père qui nous a quittés voilà 14 ans.

A mes chères et adorables frères et sœurs ;

*En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde
tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de
bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et
vous garde.*

A mes amies et à tous ceux qui sont dans mon cœur....

SAMIRA

TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....4

1- Introduction.....4

2- Techniques de préparation de SnO₂ en couches minces.....4

2-1 Les méthodes CVD.....5

2-2 Les méthodes PVD.....6

2-3- Morphologie de SnO₂ en couches minces.....7

3-Propriétés de l'oxyde d'étain.....8

3-1-Structurales.....8

3-2-Optiques et électriques.....8

3-3-Electroniques.....9

3-4-Vibrationnelles IR et Raman..... 10

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE.....12

1- Introduction.....12

2- La méthode de Hartree-Fock (HF) et Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	12
2-1-La méthode de Hartree-Fock.....	12
2-1-1- Approximation du champ moyen de Hartree.....	12
2-1-2- Méthode Hartree-Fock.....	13
2-2- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	13
2-2-1- Méthode de Hohenberg-Kohn (HK).....	14
2-2-2- Equations de Kohn et Sham (KS).....	16
3- Fonctionnelles d'échange et corrélation.....	17
3-1- Approximation de la densité locale (LDA).....	17
3-2- Approximation de gradient généralisé (GGA).....	18
3-3- Fonctionnelle hybride (B3LYP).....	18
4-Bases d'orbitales atomiques.....	19
5-Théorie de la spectroscopie IR et Raman.....	20
5-1-Dynamique du réseau.....	20
5-1-1- Equations de mouvement vibratoire.....	21
5-1-2- Matrice dynamique.....	22
5-1-3- Modes normaux de vibration.....	23
5-1-4- Vibrations acoustique et optique.....	24
5-1-5- Quantification de l'énergie de vibration.....	24
5-2-Spectroscopie IR.....	26
5-2-1-Principe.....	27
5-2-Spectroscopie Raman.....	28

5-3-1.Principe.....	28
6-Théorie de la polarisation	29
6-1-Phase de Berry.....	30
6-2- Polarisation macroscopique des matériaux diélectrique.....	31
6-3- Charge effective de Born.....	33
6-4- Elasticité et constant d'élasticité	33
7-Présentation du programme CRYSTAL	38
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	40
1-Introduction.....	40
2-Détail de calcul et modèle géométrique.....	40
2-1-Effet de la taille.....	41
2-2-Effet de sites d'oxygène vacants (VO).....	43
3- Etude de l'effet de la taille et VO sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman, la fonction diélectrique et la réflectance de SnO ₂ en couche minces.....	44
3-1-Modes de vibration IR et Raman de SnO ₂	44
3-2- Etude de l'effet de la taille sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman	46
3-3- Etude de l'effet de la taille sur les spectres de réflectance et la fonction diélectrique.....	57
3-4-Etude de l'effet de sites d'oxygène vacants VO sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman	59

3-5- Etude de l'effet de sites d'oxygène vacants VO sur les propriétés optiques et élastiques.....	63
4-Conclusion.....	68
Conclusion générale	69

Liste des Figures

Fig.1. Cristal SnO ₂ obtenu par la technique « Vapor Phase Transport » [29].....	6
Fig.1.2: Image AFM de SnO ₂ en couches minces préparé par les techniques (a) spray pyrolyses [17] (b) sol-gel sur substrat en verre [20] et SnO ₂ en couches minces déposés sur des substrats Si à la température de 300°C et pressions d'oxygène (c) 5×10^{-2} mbar, (d) 10 mbar [22].....	7
Fig.1.3: cellule élémentaire primitive de SnO ₂ rutile	8
Fig.1.4: Transmission optique en fonction de la résistivité du film du SnO ₂ [27].....	9
Fig.1.5: Diagramme énergétique du SnO ₂	10
Fig.1.6: Courbe de dispersion des phonons de SnO ₂ rutile (a) tracée (b) le long des directions et points de haute symétrie de la première zone de Brillouin du réseau cristallin tétragonale	11
Fig.2.1: vecteurs positions et déplacements des atomes dans la cellule élémentaire primitive	21
Fig.2.2: représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons.....	24
Fig.2.3: (a) spectre de vibration harmonique et (b) mécanismes de transitions vibrationnelles	26
Fig.2.4: : Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique	28
Fig.2.5: mécanismes de diffusion de la lumière.....	29
Fig.2.6: Une courbe fermée dans l'espace paramétré, et les points parcourus	31
Fig.3.1 : Supercellules de la structure rutile SnO ₂ , (a) 48 atomes (2x2x2)p ; (b) 72 atomes (2x2x3)p ; (c) 108 atomes (3x3x2)p et (d) 192 atomes (2x2x4)p. Les sphères grise et rouge désignent, respectivement, les	

atomes Sn et O.....	42
Fig.3.2 : Modèles géométriques de la supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ en présence de VO	
(a) $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et (b) $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$ correspond aux rapports atomiques 6,66%	
(b) et 14,28% respectivement.....	43
Fig.3.3 : Modèle de vibration harmonique de la cellule élémentaire de SnO_2 rutile	
(a), (b-c) modes de vibration Raman et (d) modes de vibration IR actifs.....	46
Fig3.4 : les Spectres IR des différentes supercellules.....	47
Fig.3.5 : les Spectres de réflectance et fonction diélectrique de différentes	
supercellules.....	58
Fig.3.6 : les Spectres de réflectance et fonction diélectrique de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et	
$\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$	64

Liste des Tableaux

Tableau 1-1 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [19].....	5
Tableau.3.1 : paramètres géométriques des différentes supercellules.....	43
Tableau3.2 : paramètres géométriques avant et après relaxation des structures $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$	44
Tableau 3.3.a : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO_2 non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration IR.....	48
Tableau 3.3.b : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO_2 non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration IR.....	49
Tableau 3.4.a : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO_2 non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	50
Tableau 3.4.b : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO_2 non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	51
Tableau 3.4.c : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO_2 non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	52
Tableau 3.4.d : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques	

de SnO ₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	53
Tableau 3.4.e : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO ₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	54
Tableau 3.4.f : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO ₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	55
Tableau 3.4.g : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO ₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman	56
Tableau 3.5 : Comparaison de nos résultats théoriques et expérimentaux de SnO ₂ rutile en couches minces des modes de vibration IR et Raman de SnO ₂ modélisé par les supercellules de la figure 3.1.....	57
Tableau 3.6.a : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibration infrarouges de Sn ₁₆ O ₃₂ sans et avec VO.....	59
Tableau 3.6.b : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibration infrarouges de Sn ₁₆ O ₃₂ sans et avec VO.....	60
Tableau.3.7.a: Bandes de fréquences et intensités des modes de vibrations Raman de Sn ₁₆ O ₃₂ sans et avec déficits VO.....	61
Tableau.3.7.b: Bandes de fréquences et intensités des modes de vibrations Raman de Sn ₁₆ O ₃₂ sans et avec déficits VO.....	62

Tableau. 3.8 : Comparaison de nos résultats théoriques et expérimentaux de SnO₂ rutile en couches minces avec déficits des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ modélisé par les supercellules de la figure 3.2.....63

Tableau. 3.9 : constantes d'élasticité en GPa, pour Sn₁₆O₃₂ et Sn₁₆O₃₀ et de SnO₂ en couches mince obtenus par LDA et les valeurs expérimentales.....67

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

B	B3LYP	Becke à 3 paramètres ; Lee, Yang et Par.
	B88	Becke 1988.
	BS	Basis set.
C	CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital.
	CM	Clausius-Mossotti.
	CVD	Chemical Vapor Deposition.
D	DFT	Density functional theory.
G	GGA	Gradient Generalized Approximation.
	GTO	Gaussian Type Atomic Orbital.
H	HF	Hartree-Fock.
	HK	Hohenberg-Khon.
K	KS	Khon-Sham.
L	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital.
	LDA	Local Density Approximation.
	LSDA	Local Spin Density Approximation.
	LYP	Lee-Yang-Parr.
O	OA	Orbital Atomic.
	OM	Orbital Molecular.
	OC	Orbital Crystalline.
P	PW91	Perdewt et Wang 1991.
	PVD	Physical Vapor Deposition.
S	SCF	Self-Consistent Field.
	STO	Slater Type atomic Orbital.
	SV-DZ	Split Valence-Double Zeta.

	SV-TZ	Split Valence-Triple Zeta.
T	TCO	Transparent Conducting Oxide.

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux d'oxydes en couches minces, couches ultra-minces et nanostructures comme par exemple TiO₂, ZnO et SnO₂, représentent actuellement un axe de recherche très intéressant vue leurs applications dans les différents domaines, tels que : la catalyse [1,2,3], la détection des gaz nocifs [4,5], la spintronique [6,7,8], les dispositifs de stockage de l'information[9]...etc. Ceci apparait clairement vu les travaux réalisés et en cours de réalisation sur les deux plans expérimental et théorique.

Parmi ces matériaux oxydes, l'oxyde d'étain SnO₂ qui a pris la part de lion dans toutes ces études. L'oxyde d'étain SnO₂ qui présente une structure rutil est un oxyde électronique de type n [10,11], appartient à la famille TCO, présente des propriétés physiques intéressantes. Ceci lui a permis d'être un bon élément pour la réalisation des composés pour les différentes applications que ce soit électroniques, optiques ou magnétiques. Pour cela, l'amélioration de ces propriétés est un point crucial de ces études.

Les différents travaux expérimentaux et théoriques ont montré que le dopage avec un élément approprié et la création de déficit en oxygène sont les deux responsables de ces améliorations. Si on prend par exemple le dopage avec l'antimoine (Sb) améliore les propriétés électriques, tandis que le dopage avec un élément de transition (Fe, Co, Rh, ..), en présence de déficit en oxygène, améliore nettement les propriétés magnétiques.

En général, les oxydes synthétisés au laboratoire contiennent de très faibles quantités d'impuretés intrinsèques et de déficit en oxygène (VO) qui affectent fortement les propriétés physiques de ces oxydes. Comme exemple, ils sont à l'origine du caractère conducteur de SnO₂ en couches minces [12].

L'oxyde d'étain en couches minces déposé au laboratoire LASICOM par la technique CVD contient de déficit en oxygène (VO) et de très faibles concentrations d'impuretés intrinsèques [13,14]. Les sites (VO) sont contrôlés par la pression d'oxygène utilisée dans le processus chimique de dépôt de la technique CVD et le traitement thermique des dépôts de SnO₂. Des bandes de fréquences additionnelles,

attribuées aux sites VO, sont observées dans le spectre Raman de SnO₂ à 587.7, 591.1 et 733.8 cm⁻¹.

Les calculs DFT ont montré que le déficit en oxygène affecte la stabilité et la structure de bande d'énergie de la surface. En induisant des états d'énergie dans le gap optique de SnO₂, Il entraîne des modifications importantes dans les propriétés physiques de SnO₂.

Expérimentalement, L'effet exact des VO sur les propriétés vibrationnelles et optiques n'est pas clairement établi dans SnO₂ en couches minces ou nanocristallin n'est pas clairement établi. Ainsi pour comprendre le rôle des VO et autres impuretés intrinsèques dans les oxydes entre autre SnO₂, les expérimentateurs font souvent appel au calcul ab-initio. Cela permet de pallier à l'absence de base de données utile à l'interprétation des spectres infrarouge et Raman.

Ce travail s'inscrit dans cette lignée. Il consiste à attribuer les bandes de fréquences établies à partir des spectres expérimentaux infrarouge et Raman de SnO₂ en couches minces aux modes de vibration IR et Raman de SnO₂ rutile obtenus par le calcul ab-initio sur des modèles géométriques de SnO₂ rutile avec des VO.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, est exposée une mise au point bibliographique sur les propriétés structurales, électriques, électroniques, optiques et vibrationnelles de l'oxyde d'étain.

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

La représentation des résultats obtenus a fait l'objet du *chapitre 3*. Dans ce chapitre, nous avons présenté, en première étape, une analyse des spectres de l'infrarouge et de Raman obtenus par les calculs pour différentes tailles de la cellule sans présence de VO. En 2^{ème} étape, nous avons focalisé notre attention sur l'effet de VO sur les propriétés vibrationnelles et optiques de la cellule (2x2x2)_p qui contient 48 atomes. En plus, nous avons représenté le spectre de la réflectance et de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et le tenseur d'élasticité ($C_{\alpha\beta}$) de cette dernière. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement.

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

Chapitre:
L'état de l'art

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART

1- Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) existent en deux grandes familles : type n et type p, tels que SnO_2 , ZnO , TiO_2 , CdO , RnO_2 , LiO_2 ...etc. caractérisés une bonne conductivité électrique et une bonne transparence dans le domaine visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique et en énergie solaire [15].

L'oxyde d'étain, SnO_2 en couches minces, ultra minces et nanostructures, est un TCO, qui a pris la part du lion ces dernières années dans les travaux de recherches, que ce soit sur le plan théorique ou expérimental. Cette place lui a permis d'être un bon élément pour des applications diverses, telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, comme électrodes transparentes dans les panneaux d'affichage, les revêtements de fenêtres architecturaux, et utilisé comme filtre aux infrarouges,...etc [15-16].

L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite ($E_g=3,6$ eV), cristallise dans une structure tétragonale rutil [17], qui est chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et il est stable envers les conditions atmosphériques [18]. Sur le plan commercial, le SnO_2 n'est pas cher [15]. En plus, il est caractérisé par sa résistance aux contraintes mécaniques d'où une longue durée de vie et bonne reproductibilité [15].

2-Techniques de préparation et morphologie de SnO_2 en couches minces

Dans les dernières années, les connaissances technologiques dans le domaine des couches minces a connu un développement des techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces. Plusieurs matériaux ont été utilisés pour la préparation des couches minces de différentes épaisseurs [19].

Deux approches sont utilisées : physiques (PVD) et chimiques (CVD) comme présenter dans le tableau1-1.

Méthodes physiques PVD		Méthodes CVD Chimiques	
En milieu vide poussé	En milieu Plasma	En milieu de gaz réactif	En milieu liquide
<ul style="list-style-type: none"> • Evaporation sous vide • Ablation laser 	Pulvérisation cathodique	<ul style="list-style-type: none"> • CVD • Laser CVD • Plasma CVD 	<ul style="list-style-type: none"> • Sol gel • Spray • Electrodeposition

Tableau 1-1 : Présentation des principaux procédés d'élaboration des couches minces [19].

D'après le tableau on distingue deux voies de déposition, la voie physique : PVD, CVD...etc. et la voie chimique: le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la méthode sol-gel [9].

2-1- Les méthodes CVD

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur ou au voisinage d'une surface d'un substrat.

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Sous l'impulsion des nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées :

- ❖ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- ❖ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD, et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO.

- ❖ Low-pressure CVD (LPCVD) la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

2-2- Les méthodes PVD

Les méthodes PVD sont obtenues par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ❖ La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ❖ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ❖ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

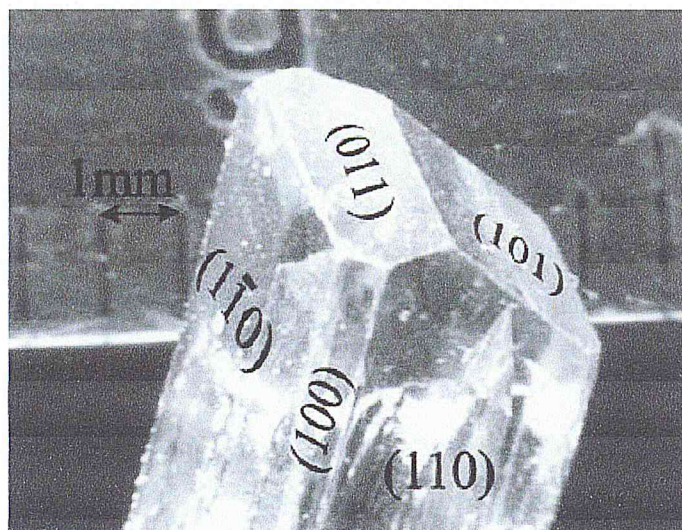


Figure.1.1 : Cristal SnO₂ obtenu par la technique « Vapor Phase Transport » [29]

2-3- Morphologie de SnO₂ en couches minces

La morphologie des couches minces de SnO₂ peut être regroupée dans la taille, la forme des cristallites, la rugosité en surface et l'homogénéité de la distribution des cristallites, ces paramètres sont étudiés vue de leur influence sur les propriétés électriques, optiques et vibrationnelles de SnO₂ en couches minces. La techniques de caractérisation utilisées dans la plus part des cas est AFM.

Les images AFM représentées dans la Figure.1.2, de SnO₂ en couches minces, montrent clairement l'influence de la technique et des conditions expérimentales de dépôts telles que : la pression, le temps et la température de dépôt [21].

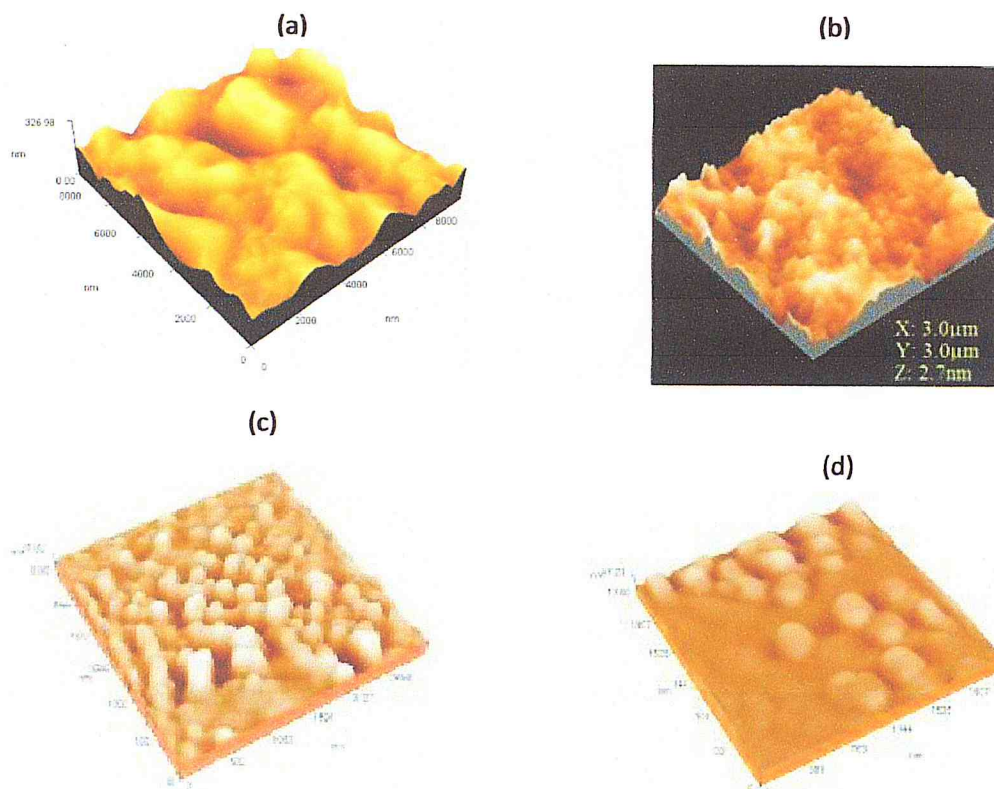


Figure.1.2 : Images AFM de SnO₂ en couches minces préparé par les techniques (a) spray pyrolyses [17] (b) sol-gel sur substrat en verre [20] et SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats Si à la température de 300°C et pressions d'oxygène (c)

$5 \cdot 10^{-2}$ mbar, (d) 10 mbar. [22]

l'absorption provoquée par la présence des électrons libres (fig.1.3)[19]. Dans la gamme de l'infrarouge il est caractérisé par une réflexion élevée [20].

La figure.1.4, représente la variation en fonction de la longueur d'onde et la résistance carrée de la transmission de l'oxyde d'étain en couches minces. Il est clair, d'après la figure, que quand la conductivité augmente la transmission dans le domaine des grandes longueurs d'onde diminue.

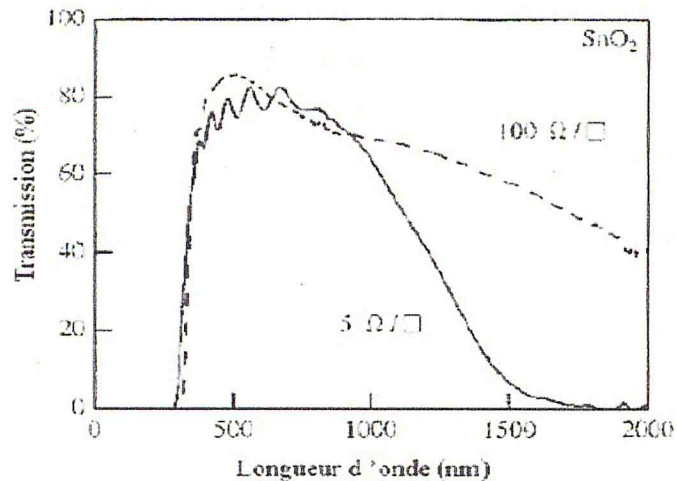


Figure.1.4 : Transmission optique en fonction de la résistivité du film du SnO₂ [30].

3-3.électroniques

Le SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec une bande interdite de 3.6 eV [28]. Le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal vers l'état gazeux crée une lacune d'oxygène Permet d'obtenir un semi-conducteur de type-n. Cette lacune reste neutre si elle conserve deux électrons mais sous l'effet de la température ces électrons peuvent migrer et donner une ionisation simple ou double de cette lacune.

Ces électrons peuvent alors se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺ qui devient Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (Figure.1.5).

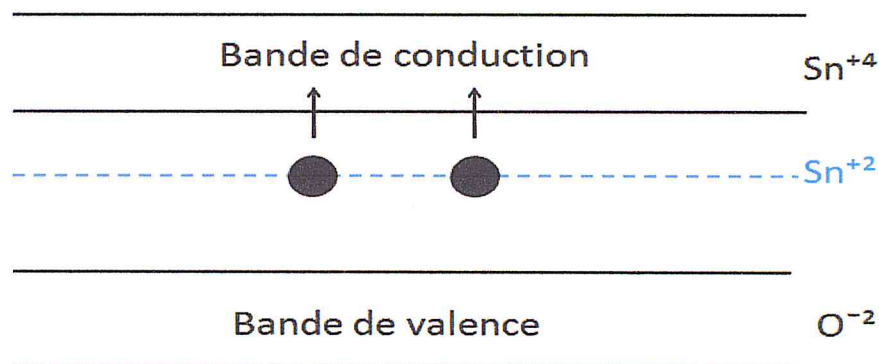


Figure 1-5 : Diagramme énergétique du SnO₂.

3-4. Propriétés vibrationnelles IR et Raman

L'utilisation de la théorie des groupes nous permet de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration d'un cristal. Il a été montré que pour le SnO₂ rutile, les modes de vibrations IR et Raman au centre Γ ($K=0$) de la première zone de Brillouin est donnée par [31,32,33]:

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

Cette représentation donne la symétrie des modes propres de vibration du SnO₂. Les 6 atomes de la cellule élémentaire primitive (figure.1.1) donnent un totale de 18 modes ($3N = 3 \times 6 = 18$). Les 18 modes comprennent 3 modes acoustiques et 15 modes optiques. Les 3 modes acoustiques sont représentés par 3 branches passant par le centre Γ de la première zone de Brillouin de la courbe de dispersion (fig.1.5). Les 15 autres modes optiques correspondent aux 15 branches ne passent pas par le centre de symétrie Γ .

Parmi ces 18 modes, quatre modes de vibration sont actifs infrarouge ($A_{2u} + 3E_u$) et quatre modes de vibrations Raman actif ($A_{1g} + B_{1g} + A_{2g} + E_g$).

Dans la figure.1.6, nous avons représenté un exemple d'une courbe de dispersion de l'oxyde d'étain en couches minces

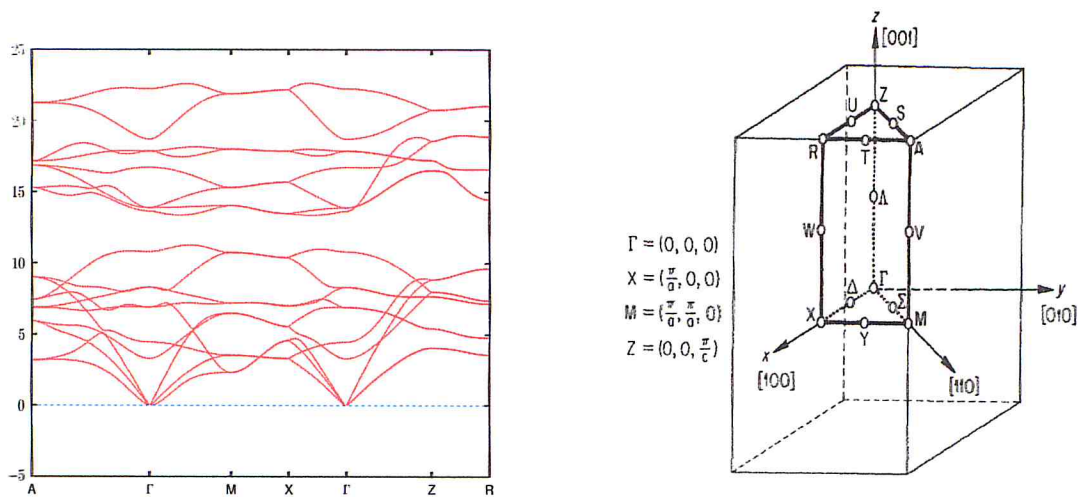


Figure.1.6 : (a) Courbe de dispersion des phonons de SnO_2 rutile tracée le long des directions et points de haute symétrie de la 1BZ du réseau cristallin tétragonale. (b) 1BZ du réseau cristallin tétragonale.

En conclusion, dans sa pure forme, SnO_2 ne peut répondre à l'ensemble de ces critères. C'est en modifiant ses propriétés intrinsèques par l'addition d'éléments appropriés ou la création de déficits en oxygène qu'il devient attractif comme composant performant dans la fabrication. Cela est d'ailleurs valable dans la plupart des applications de SnO_2 .

Chapitre 2 : Méthodologie

1- Introduction

De nos jours, les méthodes théoriques ab-initio se révèlent de plus en plus comme étant un outil intéressant pour déterminer les grandeurs physico-chimiques des systèmes, telles que la structure électronique, les grandeurs optiques ou magnétiques,...etc. ces méthodes basent sur la résolution de l'équation de Schrödinger [34].

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode d'HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique en se basant sur l'application de ces approches sur les systèmes périodiques.

Nous avons fait une description générale sur la théorie de la spectroscopie IR et Raman. Dans un premier temps nous allons présenter l'élasticité et le constant d'élasticité ainsi la réflectance et fonction diélectrique. Par la suite nous décrivons brièvement la théorie de la polarisation électronique. A la fin de ce chapitre une représentation de calcul CRYSTAL.

2- La méthode de Hartree-Fock (HF) et Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

2-1. La méthode de Hartree-Fock

2-1-1. Approximation du champ moyen de Hartree

En 1927, Hartree à proposer l'approximation du champ moyen [27], où il considère les électrons comme indépendants, dans lequel l'interaction de chaque électron de l'atome avec les autres électrons est remplacée par un champ moyen créée par le noyau et la totalité des autres électrons ; ce qui permet de remplacer l'interaction électrostatique entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$ par un potentiel

mono-électronique moyen de l'électron i de la forme $U(i)$. Donc la fonction d'onde électronique s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique :

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_n(n) \quad (2-1)$$

2-1-2.Méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonction d'ondes mono-électroniques [35]. Cette méthode ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, Fock démontre ça en 1930.

La méthode de Hartree-Fock consiste à écrire la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitale mono-électronique qui respect l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(i) & \Phi_2(i) & \dots & \Phi_n(i) \end{vmatrix} \quad (2-2)$$

i désigne les coordonnées de spin et d'espace d'un électron i de la molécule ou de la cellule élémentaire primitive.

$\Phi_i(i)$: Les fonctions mono-électroniques du déterminant de Slater représentent les fonctions d'orbitales moléculaires (OM) dans un système moléculaire. Et les fonctions d'orbital cristallin (OC) dans le cas de solide cristallin.

2-2.Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 qui dit que les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Dirac introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner.

La théorie DFT (Density Functional Theory) a véritablement débute avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui montrent que l'énergie

totale d'un système interagissant dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(\vec{r})$ [36,37].

2-2-1.Méthode de Hohenberg-Khon (KH)

En 1964, Hohenberg et Khon ont proposé deux théorèmes qui sont la base moderne de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [39].

Théorème 1 : « la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à l'état fondamental permet de déterminer les propriétés physique d'un système à n électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} »

Ce premier théorème permet de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Cette densité électronique $\rho(\vec{r})$ est liée au nombre d'électron de système, elle détermine la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Entre autres propriétés, nous pouvons décrire l'énergie qui devient donc une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$.

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (2-3)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2-4)$$

Avec :

- $T[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique des électrons.

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (2-5)$$

- $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie potentielle.

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + K[\rho(\vec{r})] \quad (2-6)$$

D'où :

- ✚ $J[\rho(\vec{r})]$: L'interaction coulombienne classique.

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-7)$$

- ✚ $K[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation.

$$K[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-8)$$

- $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques.

3-2. Approximation de gradient généralisé (GGA)

L'approximation précédente de la LDA donne des résultats faibles dans plusieurs cas, pour cette raison on utilise une nouvelle approximation appelée l'approximation de gradient généralisé (GGA)[41], dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient ;

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-26)$$

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

Plusieurs fonctionnelles ont été proposées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connus la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [41] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88)[42], ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91).

3-3. Fonctionnelle hybride (B3LYP)

En 1994, Stephens a été proposé une méthode qui consiste à mélanger entre les énergies d'échanges calculées dans la méthode de HF avec celles calculées dans la DFT, et pour l'obtention des meilleurs résultats dans la description de système. Cette méthode connue sous le nom «B3LYP»[27].

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle dans laquelle, l'énergie d'échange est calculée par Becke à trois paramètres empiriques (B3) A, B et C déterminés à partir de données expérimentales et la corrélation par la méthode de Lee-Yang et Par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B)E_x^{LDA} + AE_x^{HF} + BE_x^{B88} + CE_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{VWN} \quad (2-27)$$

Où les paramètres A, B et C ont été ajustés respectivement à 0.20; 0.72 et 0.81.

Actuellement, et selon les résultats obtenus par les travaux de recherches théoriques, il a été montré que l'approche SCF-LCAO-DFT-B3LYP est la meilleure par rapport aux autres méthodes, et ceux en comparaison avec l'expérimentale.

4- Bases d'orbitales atomiques :

Il existe deux types de fonction de bases principalement utilisée dans les calculs de structure électronique [25] :

- ❖ Les orbitales de type Slater (STO), qui sont les meilleurs OA analytiques définies par :

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \Phi) \exp(-\xi r) \quad (2-28)$$

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

Slater proposé ce type de fonction pour représenter les OM et OC. ce type de fonction présentent une forme analytique simple mais Le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales biélectroniques) n'est pas possible analytiquement, ainsi, ces orbitales sont utilisées pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

- ❖ Les orbitales de type Gaussiennes (GTO) proposées par Boys, de la forme :

$$GTO(\alpha, r) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (2-29)$$

Où N constante de normalisation, α est l'exposant de la gaussienne et i, j, k sont des nombres simulant les nombres quantiques.

Les fonctions gaussiennes à un comportement différent de celui des fonctions de Slater. Ainsi, les intégrales biélectroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater.

Ces bases présentent l'inconvénient de ne pas représenter correctement les orbitales atomiques parce qu'elles n'ont pas un comportement exacte à l'origine au voisinage des noyaux (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissances trop rapide avec r). Par contre, les fonctions de Slater présenter correctement les orbitales atomiques et elles sont précises pour décrire la zone de l'espace autour des noyaux.

La représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes va compensée par l'utilisation des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées : «Fonctions gaussiennes contractées» :

$$\chi_p(x, y, z) = \sum_k a_k G_k(x, y, z) \quad (2-30)$$

Dans l'équation (2-30) on contracte k orbitales primitives G_k (Primitive Gaussian Type Orbitals : PGTO) en une orbitale contractée χ_p (Contracted Gaussian Type Orbital : CGTO), avec a_k étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive G_k .

Le choix le plus simple consiste à prendre une contraction pour décrire chaque orbitale atomique, on construit alors des bases minimales suivantes :

- La base simple Zéta (SZ) dans le cas d'une seule contraction.
- La base double Zéta (DZ) dans le cas de deux contractions.
- La base triple Zéta (TZ) dans le cas de trois contractions.
- Etc.

Il y a d'autre série de bases dites « Split Valence » définies par :

- n -ijG pour les bases SV-DZ.
- n -ijkG pour les bases SV-TZ.

Avec :

n : correspondent au nombre de primitives gaussiennes qui seront utilisées pour décrire les orbitales de cœur.

ijk : correspondent au nombre de primitives gaussiennes qui seront utilisées pour décrire les orbitales de valence.

5-Théorie de la spectroscopie IR et Raman

5-1.Dynamique du réseau

Dans les cristaux les atomes s'organisent pour former des structures cristallines bien définies, dans cette structure les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre même si la température $T=0K$, de même si on augmente la température, c'est ce que nous appelons la dynamique du réseau. Pratiquement, tous les interactions où la contribution des électrons est négligeable on s'intéresse au dynamique du réseau, en prend par exemple, l'interaction d'un solide cristallin avec une radiation électromagnétique (spectroscopie IR et Raman), la propagation des ondes acoustique, ...etc[13].

D'où l'intérêt de cette partie de ce chapitre, où nous présentons le traitement de la dynamique du réseau cristallin basé sur l'étude de la mécanique classique et la mécanique quantique.

5-1-1- Equations de mouvement vibratoire

Dans une structure cristalline les propriétés physiques dépendent du comportement dynamique du réseau est plus compliquée. Pour réduire cette complexité, on utilise une cellule unité de la structure périodique à savoir la cellule élémentaire primitive.

Les résultats obtenus par cellule primitive sont ensuite élargis à toute la structure par le vecteur de translation du réseau cristallin. . La figure (2.1) illustre les vecteurs positions et déplacements des atomes en vibration.

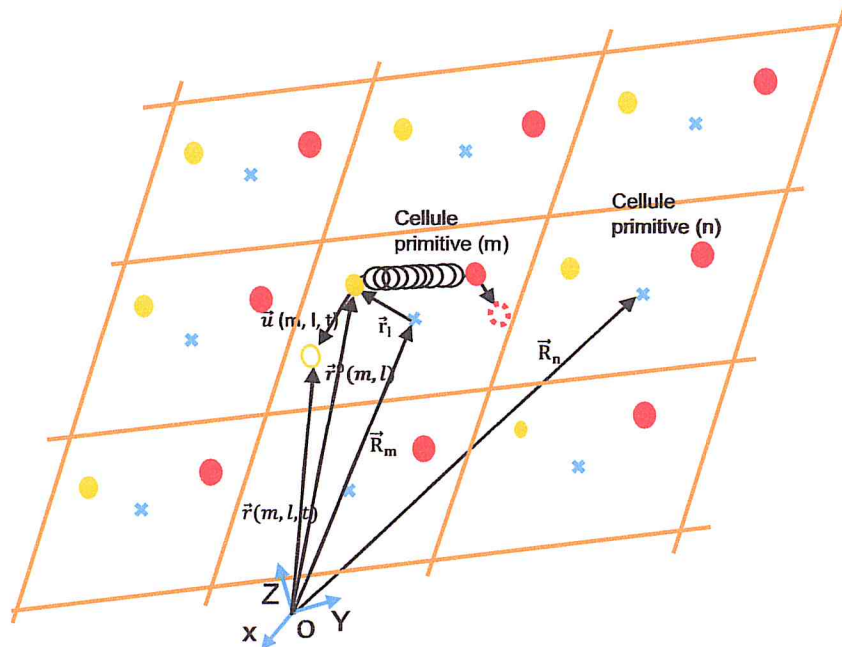


Figure 2.1 : vecteurs positions et déplacements des atomes dans la cellule élémentaire primitive.

Lorsque le nombre d'atomes vibrant est important. On associe à la cellule primitive le Lagrangien :

$$L = T - V \quad (2-31)$$

T : L'énergie cinétique est donnée par l'expression suivante :

$$T = \sum_{m,l} \frac{1}{2} M_l \dot{u}^2(m, l) \quad (2-32)$$

Où M_l est la masse de l'atome d'ordre l dans la cellule primitive.

V : L'énergie potentielle du système est définie de façon analytique dans l'approximation harmonique. Elle dépend uniquement des coordonnées à l'instant t des atomes en vibration ($\vec{r}(m,l) = \vec{R}_m + \vec{r}_l + \vec{u}(m,l)$) (fig.2.1). Dans l'approximation harmonique les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre étant faibles. Cette énergie s'écrit au voisinage de la position d'équilibre sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,l,\alpha \\ n,s,\beta}} \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m,n) u_{\alpha}(m,l) u_{\beta}(n,s) \quad (2-33)$$

α et β désignent les projections en coordonnées cartésiennes x , y et z des vecteurs déplacements $\vec{u}(m,l)$ et $\vec{u}(n,s)$. $\Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m,n)$ est la composante $(\alpha\beta)$ de la constante d'élasticité du ressort reliant l'atome d'ordre l de la cellule m à l'atome d'ordre s de la cellule n . Lorsque $m = n$, $\Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m,m)$ désigne la composante $(\alpha\beta)$ de la constante d'élasticité du ressort reliant deux atomes d'une même cellule.

On établit les équations du mouvement vibratoire des atomes à partir des équations de Lagrange :

$$\sum_{m,l} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}(m,l)} - \frac{\partial L}{\partial u(m,l)} \right) = 0 \quad (2-34)$$

En remplaçant les expressions (2-32) et (2-33) dans l'expression (2-31) et en différentiant celle-ci selon (2-34), on obtient l'équation de mouvement :

$$M_l \ddot{u}_{\alpha}(m,l) + \sum_{n,s,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m-n) u_{\beta}(n,s) = 0 \quad (2-35)$$

5-1-2. Matrice dynamique

La solution générale d'équation de mouvement (2-35) s'écrit sous la forme d'une série de Fourier d'ondes planes :

$$u_{\alpha}(m,l,t) = \frac{1}{\sqrt{NM_l}} \frac{1}{2\pi} \int d\omega \sum_{\vec{k}} u_{l,\alpha}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_m - \omega t)} \quad (2-36)$$

En remplaçant la forme (2-36) dans l'équation de mouvement (2-35), on obtient une nouvelle équation (2-35) :

$$\omega^2 u_{l,\alpha}(\vec{k}) - \sum_{s,\beta} D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) \cdot u_{s,\beta}(\vec{k}) = 0 \quad (2-37)$$

Dans laquelle

$$D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_s}} \sum_m \Phi_{\alpha\beta}^{ls}(m) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (2-38)$$

$D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k})$: La matrice dynamique en fonction du vecteur d'onde \vec{k} .

Le système d'équation (2-37) possède une solution non triviale lorsque le déterminant :

$$\text{Det} (D_{\alpha\beta}^{ls}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ls}) = 0 \quad (2-39)$$

$\omega_i^2(\vec{k})$: Les valeurs (fréquences) propres.

Avec $i = 1, 2, \dots, 3p$, (p est le nombre d'atomes par cellule primitive).

$\omega_i(\vec{k})$: est la relation de dispersion alors que le tracé de la courbe $\omega_i(k_{[uvw]})$ le long des directions $[uvw]$ et aux hautes symétries de la première zone de Brillouin (fig.2.2) est appelé spectre de dispersion des phonons.

5-1-3. Modes normaux de vibration

En raison de la linéarité des équations de mouvement, le choix de la base vectorielle dont laquelle sont exprimées les projections $u_{l,\alpha}(\vec{k}, t)$ est coïncide avec la base spécifique formée des vecteurs unités de la polarisation longitudinale et transversale de la vibration $\vec{e}_1^{(\lambda)}(\vec{k})$. Les projections $u_{l,\alpha}(\vec{k}, t)$ du vecteur déplacement de la masse M_l s'écrivent dans la base vectorielle $\vec{e}_1^{(\lambda)}(\vec{k})$, ($\lambda = 1, 2, 3$) sous la forme de combinaison linéaire :

$$u_{\alpha}(m, l, t) = \frac{1}{\sqrt{NM_L}} \sum_{\vec{k}, \lambda} e_{1,\alpha}^{(\lambda)}(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (2-40)$$

$Q_{\lambda}(\vec{k}, t)$: est la coordonnée normale du mode de vibration.

En substituant l'expression (2-40) dans les équations (2-37), on obtient le système d'équations de mouvement des masses M_l en coordonnées normales :

$$\ddot{Q}_{\lambda}(\vec{k}) + \omega_{\lambda}^2(\vec{k}) Q_{\lambda}(\vec{k}) = 0 \quad (2-41)$$

Les oscillateurs qui composent le système vibrant indépendamment les uns des autres avec la fréquence d'oscillation propre ω_{λ} . L'énergie potentielle totale (2-33) s'écrit aussi en fonction des coordonnées normales et des fréquences propres sous forme plus pratique :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \omega^2(\vec{k}) |Q(\vec{k})|^2 \quad (2-42)$$

5-1-4. Vibrations acoustique et optique

Dans une structure cristalline chaque mode de vibration à une branche, formé par les $3N$ fréquences pour une valeur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin (N étant le nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive). Parmi les branches formées par les $3N$ fréquences, 3 branches sont définies comme des branches acoustiques. Elles passent par le centre de la première zone de Brillouin ($\omega(\vec{k} = \vec{0}) = 0, \lambda \approx \infty$), dans ce point les atomes vibrent en phase. Les autres branches ($3N-3$) sont des branches optiques, leurs fréquences positivent en $\vec{k} = \vec{0}$. Aux limites de 1BZ, on a $k = \frac{\pi}{a}$ et $\lambda \approx 2a$, ou les atomes vibrent en opposition de phase. Dans la figure 2.2, nous avons représenté une partie de la courbe de dispersion.

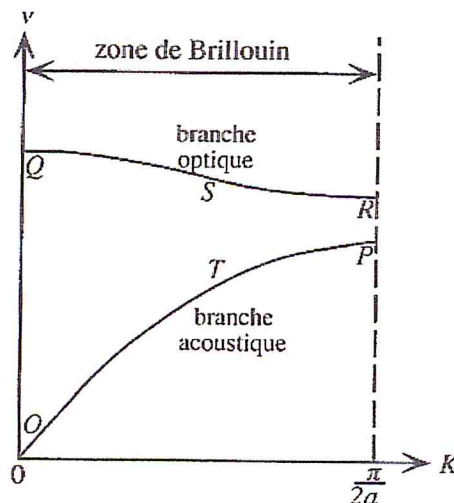


Figure 2.2 : représentation schématique de la courbe de dispersion des phonons d'une chaîne diatomique.

5-1-5. Quantification de l'énergie de vibration

La quantification de l'énergie de vibration d'un système physique à N corps est réalisée en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2-43)$$

H et ψ sont l'Hamilton et la fonction d'onde du système à l'état fondamental.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement des électrons et des noyaux, et permet de décrire l'équation de Schrödinger (2-43) en deux équations :

$$H_N \psi_N = E_N \psi_N \quad (2-44)$$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2-45)$$

H_e et H_N sont l'Hamilton respectif des électrons et des noyaux dont les énergies respectives sont E_e et E_N .

ψ_e et ψ_e : les fonctions d'onde respectives des électrons et des noyaux.

L'Hamilton H_N est donné par l'expression suivant :

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} P_{\lambda}^*(\vec{k}) \cdot P_{\lambda}(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} \omega_{\lambda}^2(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}^*(\vec{k}) \cdot Q_{\lambda}(\vec{k}) \quad (2-46)$$

Dans lequel les deux termes sont dans l'ordre l'énergie cinétique T_N et l'énergie potentielle V_N définie dans le modèle classique par la relation (2-42). $P_{\lambda}^*(\vec{k})$ et $Q_{\lambda}^*(\vec{k})$ sont les conjugués hermétiques de $P_{\lambda}(\vec{k})$ et $Q_{\lambda}(\vec{k})$.

Les spectres énergétiques des modes de vibration peuvent être établis individuellement parce que ces modes étant indépendants les uns des autres. D'autre part, si la propriété de quantification de l'énergie de vibration existe, elle se manifeste suivant chacune des coordonnées normales. Ainsi pour la mettre en évidence, il suffit de résoudre l'équation (2-44) pour un oscillateur avec l'expression (2-46) de H_N en considérant une seule coordonnée normale par exemple $Q_{\lambda}(\vec{k}) = x$. Les expressions (2-44) et (2-46) s'écrivent :

$$h\psi = \varepsilon\psi \quad (2-47)$$

Avec :

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (2-48)$$

En remplaçant dans l'équation (2-44) l'Hamilton H par l'expression (2-48), on obtient l'expression de l'énergie de vibration des phonons :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2-49)$$

Avec : $n = 0, 1, 2, \dots$

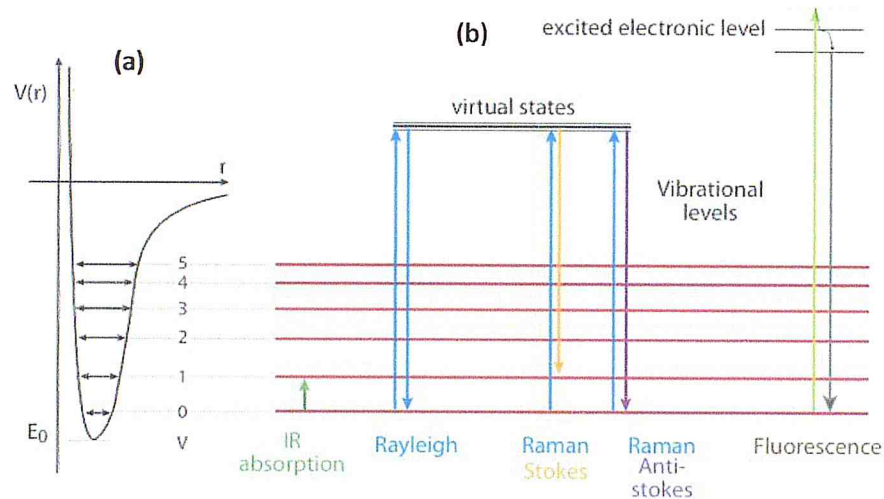


Figure.2.3 : (a) spectre de vibration harmonique et (b) mécanismes de transitions vibrationnelles.

5-2. Spectroscopie IR

Les rayonnements (IR) ont été découverts en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, qui mesure les températures dans différents zones du spectre solaire. Il observa que le maximum se situait en dehors du domaine visible. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes[44] .

Aujourd'hui, la spectroscopie infrarouge (IR) est certainement l'une des techniques d'analyse les plus importantes disponibles pour les scientifiques que ce soit sur le plan théorique ou expérimentale. Sur le plan théorique, on trouve que les programmes de simulation théorique des spectres IR on réussit pour déterminer les fréquences et les intensités correspondante pour les systèmes ponctuels. Par contre, un problème crucial est posé lorsqu'on parle du système périodique. De ce fait, et pour résoudre ce type de problème, les théoriciens ont développés des nouvelle techniques ou ils ont fait apparaitre des nouvelles définitions nécessaire pour les systèmes solides cristallins. Exemple, la phase de Berry et la charge de Born Z^* qui représente une quantité indispensable pour le calcul des intensités IR.

5-2-1. Principe

La spectrométrie infrarouge (IR) est une méthode non destructive permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau et identifier les composés ou pour déterminer la composition de l'échantillon. Cette méthode basée sur le principe de l'interaction rayonnement-matière, quand on soumet un échantillon à un rayonnement électromagnétique l'échantillon absorbe ce rayonnement ; cette absorption provoque des vibrations et des rotations moléculaires. C'est-à-dire Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [45].

5-2-2. Les régions de l'infrarouge

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en trois régions (fig.2.4)[44] :

- ✚ Le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 14000 à 4000 cm^{-1}) : plus énergétiques, peut exciter les vibrations harmoniques.
- ✚ L'infrarouge moyen (2,5 à 25 μm soit 4000 à 400 cm^{-1}) : utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée.
- ✚ L'infrarouge lointain (25 à 1000 μm soit 400 à 10 cm^{-1}) : utilisé pour la spectroscopie rotationnelle et assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques.

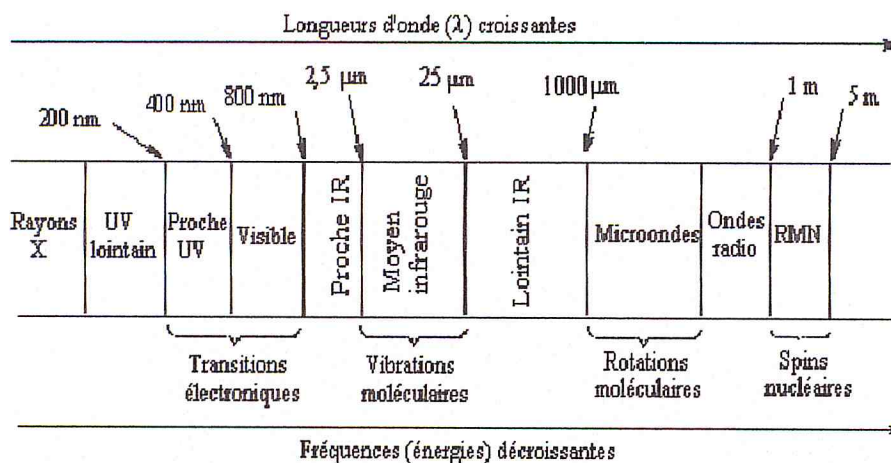


Figure.2.4 : Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.

5-3.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, découverte en 1928 par le physicien indien Sir Chandrasekhar Venkata Raman est une technique d'analyse non destructive permet l'identification de phases, [a] l'identification de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la cristallinité des solides amorphes et cristallins et ainsi est une spectrométrie optique complémentaire à la spectrométrie infrarouge (IR)[46].

5-3-1.Principe

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique du type laser sur l'échantillon à étudier. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse conduit à une partie de la lumière transmise, et une partie de la lumière diffusée.

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence (fig.2.5) :

- ✓ La diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement (la lumière diffusée avec la même fréquence) sans changement d'énergie donc de longueur d'onde.
- ✓ La diffusion Raman : la radiation incidente est diffusée inélastiquement (la lumière diffusée avec de changement de fréquence) avec changement d'énergie donc de longueur d'onde.

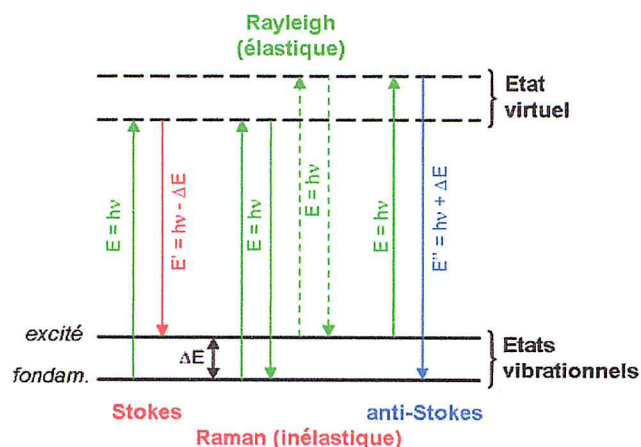


Figure.2.5 : mécanismes de diffusion de la lumière.

La diffusion Raman correspond à l'apparition de moment dipolaire induit dans le matériau solide, suite à la déformation du nuage électronique provoquée par le champ électrique \vec{E} du rayonnement monochromatique incident. Le mouvement de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique des atomes de la base cristalline et par suite une variation de la polarisation de ces atomes [46].

6-Théorie de la polarisation

La polarisation macroscopique est une propriété importante pour la description phénoménologique de milieux diélectrique. Elle est une grandeur vectorielle intense qui transporte intuitivement le sens du moment dipolaire par unité de volume.

Pendant longtemps la polarisation macroscopique a été traitée au travers de modèles simplifiés du style CM « Clausius – Mossotti », dans ce modèle la distribution de charge d'un système condensé polarisé est considérée comme la superposition des apports localisés, fournissant chacun un dipôle électrique. Au début des années 1990, les expérimentateurs ont montré que ce modèle pas valide pour l'étude d'un système cristallin. Le changement de modèle CM conduit au développement d'une nouvelle compréhension théorique, impliquant des quantités formelles telles que les phases Berry et fonctions Wannier, qui est venu à être connu comme « la théorie moderne de la polarisation ». actuellement, et après les travaux de King-Smith, Vanderbilt et Resta[47], la polarisation macroscopique est donc une manifestation de la phase géométrique de Berry. Il est donc indispensable de définir la signification de la phase de Berry

6-1.Phase de Berry

En 1984, Michael Berry [48] a écrit un article qui a traité la théorie des phases géométriques et de leurs applications dans différents domaines. Cet article est à propos de l'évolution adiabatique d'un état propre lorsque les paramètres externes d'un changement de système quantique lentement et faire une boucle dans l'espace des paramètres. En l'absence de dégénérescence, l'état propre va sûrement revenir à lui-même lors de la finition de la boucle, mais il y aura une différence de phase, qui est maintenant connu sous le nom « phase de Berry », qui est synonyme de la phase géométrique en mécanique quantique.

Phase géométrique de Berry

La phase Berry est un concept très général, ayant manifestation observable dans plusieurs domaines différents de la physique. On diffère deux concepts de cette phase, discrète et continue. On va se basé sur le concept continu, parce qu'il est le plus utilisable pour la description des solide cristallin.

Pour cela, on suppose que nous avons un parcours fermé régulier C dans le domaine paramétré, comme dans la figure.2.6, et que nous la parcourions avec un ensemble de N points, La différence de phase entre deux points successifs à cet effet est donnée par:

$$e^{-i\Delta\varphi_{12}} = \frac{\langle\psi(\xi)|\psi(\xi+\Delta\xi)\rangle}{|\langle\psi(\xi)|\psi(\xi+\Delta\xi)\rangle|}$$

On peut alors supposer que la jauge est choisie de telle sorte que $|\psi(\xi)\rangle$ est une valeur unique et varie d'une manière différentiable sur le chemin, alors à partir de l'équation (), on obtient :

$$-i\Delta\varphi_{12} = \langle\psi(\xi)|\nabla_{\xi}\psi(\xi)\rangle\Delta\xi$$

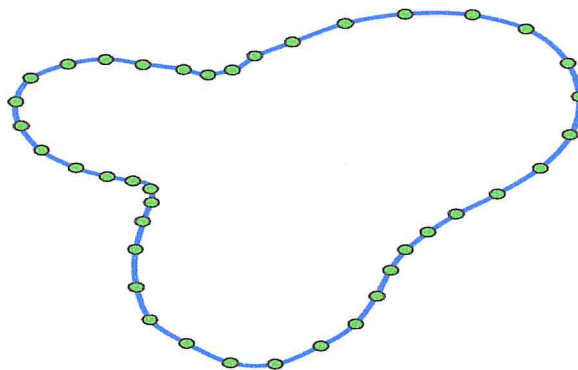


Figure 2.6: Une courbe fermée dans l'espace paramétré, et les points parcourus.

Lorsque l'ensemble des points devient dense, la différence de phase totale i converge vers le circuit intégré d'une véritable forme différentielle linéaire ;

$$\gamma = \sum_{s=1}^N \Delta\varphi_{s,s+1} \rightarrow \oint \delta\varphi = i \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle \delta\xi$$

γ ne peut pas être exprimée en termes des valeurs propres de tout opérateur, donc est une quantité invariant de jauge.

Les phases de Berry sont déterminées, pour M est grand, par la manière suivante [49] :

$$\gamma = \sum_{s=1}^N \Delta\varphi_{s,s+1} = \text{Im} \log \prod_{s=1}^M \langle \psi(\xi_s) | \psi(\xi_{s+1}) \rangle$$

6-2. Polarisation macroscopique des matériaux diélectrique

La polarisation électrique est une grandeur fondamentale de la physique de la matière condensée, indispensable à toute description des phénomènes diélectriques de la matière. Malgré son importance, la théorie de la polarisation dans les cristaux a été mal exprimée. La difficulté principale réside dans le fait que dans les cristaux la distribution de charge est périodique dans l'espace, par conséquent l'opérateur dipôle électrique ni pas bien définie. Ce problème est résolu par la suite par une théorie moderne de la polarisation, qui a un lien profond avec la phase de Berry des états électroniques. Ce qui suit, on va représenter un bref rappel de cette théorie.

Le moment dipolaire d'un système macroscopique est défini par :

$$R = \int r \cdot \rho(r) dr$$

Et la polarisation dans ce cas est donnée par :

$$\mathbf{P}_e(\Omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{r} \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Où : $\rho_e(r)$: est la densité de charge électronique.

La polarisation totale $P(\Omega)$ est définie par :

$$\vec{p}(\Omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \vec{r} f(\vec{r}) d\vec{r}$$

Avec $f(\vec{r})$: la densité de charge totale (électronique + ionique).

$P(\Omega)$ est indépendante des limites de la cellule unitaire contrairement à $\vec{p}(\Omega)$.

La polarisation totale obéit à une équation de type :

$$\sigma = \vec{p} \cdot \vec{n}$$

Où : σ représente la charge de la bande accumulée au niveau de la surface ou l'interface d'orientation \vec{n} .

En utilisant la Berry phase :

$$\oint \frac{\partial \vec{p}_e}{\partial \lambda} = \frac{e\vec{R}}{\lambda}$$

\vec{R} : Vecteur de réseau.

Formulation de KSV de la polarisation :

La variation de la polarisation d'un système cristallin de la fonction d'un paramètre par :

$$\frac{\partial \mathbf{P}_e}{\partial \lambda} = \frac{ie\hbar}{N\Omega m_e} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^M \sum_{m=M+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)} | \mathbf{P} | \psi_{m\mathbf{k}}^{(\lambda)} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}}^{(\lambda)} | \partial V^{(\lambda)} / \partial \lambda | \psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)} \rangle}{(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)} - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{(\lambda)})^2} + \text{c.c.}$$

Rasta, à exprime la variation de la polarisation sous l'effet d'un changement adiabatique fini de L'hamiltonien par :

$$\Delta \mathbf{P}_e = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\partial \mathbf{P}_e}{\partial \lambda} d\lambda$$

Où le scalaire est un paramètre de chemin des espaces de L'hamiltonien de khonsham.

Ceci signifie que la polarisation définie en module par : $\left| \frac{e \vec{R}}{\Omega} \right|$

le : le vecteur de réseau cristallin est donné par : $\left| \frac{\Omega \vec{R}}{e} \right|$.

En effet, le changement de la polarisation pour un chemin orbitaire peut être calculé : $\left| \frac{e \vec{R}}{\Omega} \right|$ en connaissons les points extrêmes (les extrémités)

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\partial p_e}{\partial \lambda} \partial \lambda = p_e(\lambda_2) - p_e(\lambda_1)$$

6-3. Charge effective de Born

Pour un système solide cristallin la charge effective de Born est représentée par le tenseur Z^* . C'est la dérivée mixte de l'énergie totale E^{TOT} par rapport aux vecteurs positions des atomes et le champ électrique. Ou bien, la dérivée du moment dipolaire en fonction des déplacements atomiques ou modes normaux, donnée par l'expression suivante [50] :

$$Z_{aA,b}^* = \left. \frac{\partial^2 E^{TOT}}{\partial R_a^A \partial \epsilon_b} \right|_{\epsilon=0, R_0} = \frac{\partial \mu_b}{\partial R_a^A}$$

Par définition, la charge effective de Born dans un solide ionique est liée à la variation de la polarisation dans une direction i provoqué par un déplacement d'un ion dans un direction j . la charge effective de Born est donc un tenseur.

6-4. Elasticité et constant d'élasticité :

❖ Elasticité

L'application des contraintes sur un matériau solide peuvent provoquer des déformations réversibles (retour à l'état initial), c'est-à-dire le matériau reprendre leur dimension et leur forme lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées ; ce phénomène appelée la théorie d'élasticité.

Lorsqu'on exerce une contrainte sur le matériau, dans la région proche de la position d'équilibre des atomes et on peut considérer l'énergie du matériau comme une fonction quadratique des paramètres du matériau, ce matériau se déforme et

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0) + V \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} + \frac{V}{2} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} + \dots$$

V_0 : Est le volume d'équilibre.

$E(V_0)$: L'énergie de la configuration d'équilibre.

Le terme $E(V_0) + V \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = 0$, parce que la structure cristalline est supposée sans contrainte.

Par définition, les constantes élastiques sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux composantes de contrainte :

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_{\alpha} \partial \sigma_{\beta}}$$

Où :

V : étant le volume de la maille élémentaire.

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6, possédant 36 coefficients.

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix}$$

Le nombre total de constants élastiques (36) se réduit selon la symétrie du cristal à 21 composants indépendants.

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls :

C_{11} , C_{12} et C_{14} les autres composants sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Dans notre cas, on s'intéresse par les constantes élastiques des systèmes tétraogonales (SnO_2), contient 6 constant indépendants non nuls :

C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} les autres composants sont nulles, donc la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Afin de définir le tenseur élastique complet, 6 contraintes différentes doivent être appliquées, donc les constantes C_{ij} sont séparées en deux groupes :

- Les termes diagonaux, directement reliés à la dérivée seconde de l'énergie.
- Les termes hors diagonaux, obtenue à l'aide d'au moins deux contraintes.

Les termes diagonaux :

C_{11}

Pour le calcul de C_{11} on utilise le tenseur de contrainte σ :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'expression de l'énergie est :

$$E(\sigma_1) = E(0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_1^2} \delta^2 + \dots = E(0) + \frac{1}{2} V C_{11} \delta^2 + \dots = a + b \delta^2 + \dots$$

a et b sont les coefficients d'un ajustement polynomial de E par rapport à δ .

Donc :

$$C_{66} = \frac{b}{V}$$

Les termes hors diagonaux :

C_{12}

Le tenseur de contrainte est :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Alors l'expression de l'énergie est :

$$E(\sigma_1; \sigma_2) = E(0,0) + \frac{1}{2} V(C_{11} + C_{22} + C_{12} + C_{21})\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots$$

Par définition $C_{11} = C_{22}$ et $C_{12} = C_{21}$

$$E(\sigma_1; \sigma_2) = E(0,0) + V(C_{11} + C_{12})\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots$$

Donc :

$$C_{11} + C_{12} = \frac{b}{V}$$

C_{13}

Le tenseur de contrainte pour C_{13} est :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

L'expression d'énergie est :

$$E(\sigma_1; \sigma_3) = E(0,0) + \frac{1}{2} V\left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + \frac{1}{2}C_{13} + \frac{1}{2}C_{31}\right)\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots$$

$$E(\sigma_1; \sigma_2) = E(0,0) + V\left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{12}\right)\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots$$

Donc :

$$\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{13} = \frac{b}{V}$$

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1-Introduction

Dans le présent chapitre, nous avons étudié l'effet de présence de sites d'oxygène vacants dans la matrice de l'oxyde d'étain en couches minces SnO_2 sur les propriétés spectroscopiques IR, Raman et optiques présentées par la fonction diélectrique et la réflectance et les propriétés élastiques.

En premier lieu, et après une présentation des détails de calcul tels que l'approche théorique, le modèle géométrique, les bases d'orbitales atomiques, les points d'intégration dans la 1BZ, ...etc., nous avons représenté les résultats de calcul de l'effet de la taille sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman.

Ensuite, et comme le temps de calcul est très long et la capacité des machines de calcul est limitée, nous nous sommes intéressés à la supercellule $(2 \times 2 \times 2)_p$ qui contient 48 atomes ($\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$), ceci nous permis de tester les conditions de calculs choisis et au même temps de voir l'effet de site d'oxygène vacant VO sur ces propriétés. Nous avons réalisé nos calculs en utilisons l'approche SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique mise en œuvre dans le programme CRYSTAL09.

Nous avons calculé aussi les propriétés optiques, et ce, de manière dynamique (partie réelle et imaginaire) de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et les spectres de la réflectance $R(\omega)$. Le comportement de notre système sous l'effet d'une contrainte faible a été représenté par le tenseur d'élasticité $C_{\alpha\beta}$.

Les résultats obtenus à chaque fois ont été comparés avec d'autres travaux théoriques ou expérimentaux.

2- Détails de calcul et modèle géométrique

Nos calculs ont été réalisés à l'aide du programme CRYSTAL09 élaboré à l'Université de Turin, en utilisant la méthode SCF-LCAO-DFT périodique avec la fonctionnelle hybride (B3LYP) (décrite en détail dans le chapitre 2), qui est adaptée pour le calcul des propriétés optiques et spectroscopiques IR et Raman de SnO_2 en couches minces.

Le modèle utilisé dans nos calculs est le modèle CRYSTAL de structure tétragonale, avec le groupe de symétrie P 42/M N M (Numéro 136 dans le tableau international de la cristallographie), où la cellule élémentaire contient 6 atomes : 2 atomes d'étain Sn : $\left\{ (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}$ et O : $\left\{ (u, u, 0); (1 - u, 1 - u, 0); \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} \right); \left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \right) \right\}$ $u = 0.306$. Avec paramètres de réseau $a=b=4.734\text{Å}$ et $c=3.186\text{Å}$, valeurs retenues de l'expérimentale .

Le problème crucial dans un calcul ab-initio réside dans le choix de la base d'orbitale atomique (BS). De ce fait, nous avons utilisé des bases d'OA pseudo-potentiels de DURAND et BARTHELAT de la bibliothèque du programme CRYSTAL, dans ce type de bases, les électrons de cœur sont modélisés par des pseudo-potentiels suivantes : (Sn : [DB]-41G et O : [DB]-21G*). Avec les configurations électroniques suivantes : Sn $[Kr]5s^25p^2$ et O $[He]2s^22p^4$.

Notons que plusieurs tests ont été réalisés avec la cellule élémentaire du système SnO₂ sans déficits en oxygène pour fixer les conditions de calcul préliminaires telles que : le taux de mixage entre la matrice de Fock et de Kohn-Sham (FMIXING=40%), la tolérance des intégrales de coulomb et d'échange, le mappage de la 1ZB : (S_1, S_2, S_3) = (4, 4, 4).

Une fois fait, nous avons passé à une deuxième étape qui est le choix des paramètres de calcul des propriétés spectroscopique IR et Raman et les intensités correspondantes ont utilisés les mots clés FREQCALC et INTENS, respectivement. Le calcul de la fonction diélectrique, réflectance et les composantes du tenseur d'élasticité est réalisé par l'ajout des mots clés DIELTENS, REFLECTANCE et ELASTCON, respectivement.

A la fin, le mot clés GHOST a été utilisé pour crée les sites d'oxygène vacants. L'utilisation de ce mot clés nous permis de crée des sites vacants en gardant les états des atomes supprimés.

2-1- Effet de la taille

En plus des conditions de calcul convenables et dans le but de voir l'effet de la taille de la supercellule sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman, la fonction diélectrique et le spectre de la réflectance, nous avons réalisé des calculs avec les différentes supercellules représentées dans la figure (3-1).

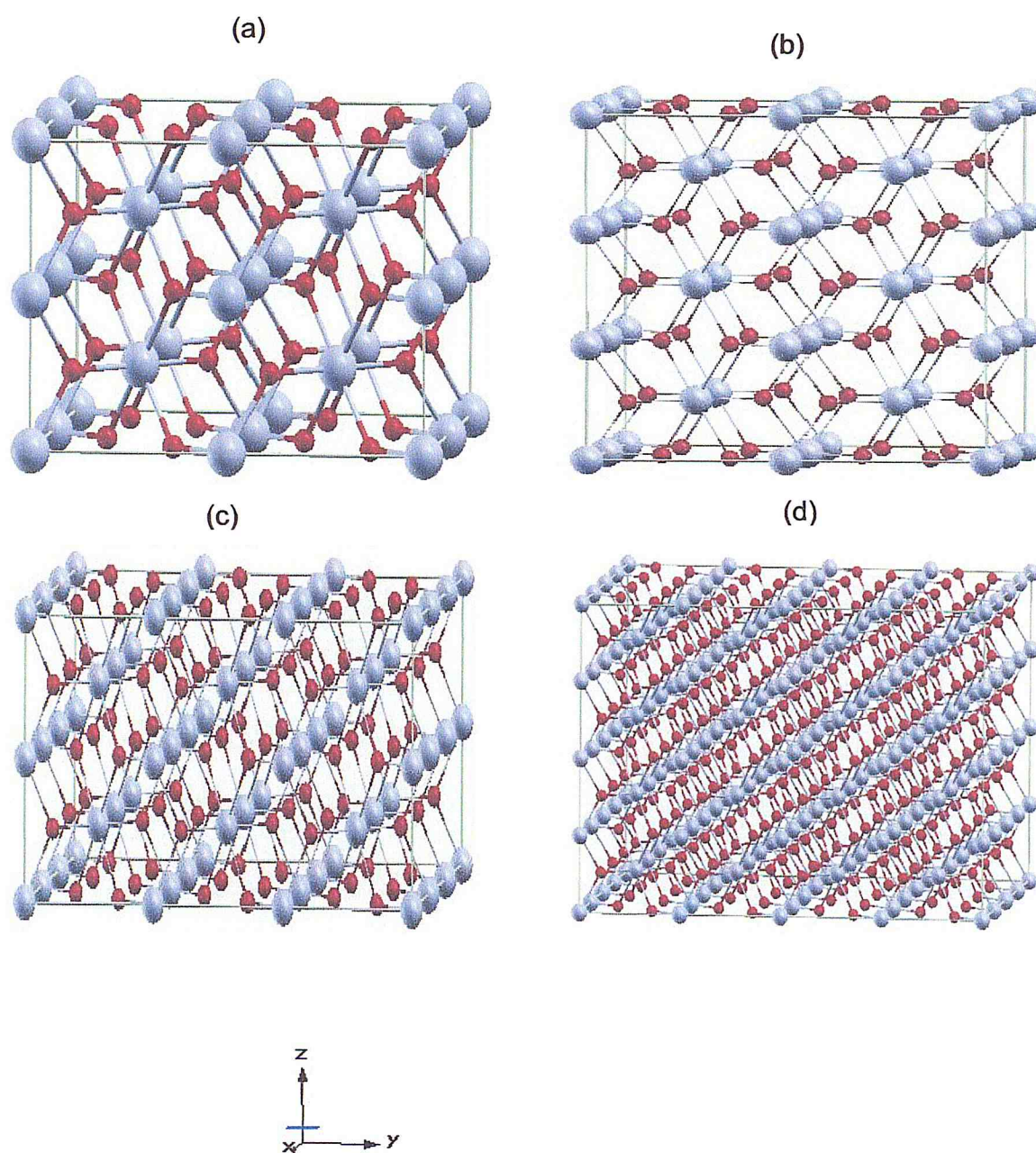


Figure.3.1 : Supercellules de la structure rutile SnO_2 , (a) 48 atomes $(2 \times 2 \times 2)_p$; (b) 72 atomes $(2 \times 2 \times 3)_p$; (c) 108 atomes $(3 \times 3 \times 2)_p$ et (d) 192 atomes $(2 \times 2 \times 4)_p$. Les sphères grise et rouge désignent, respectivement, les atomes Sn et O.

Dans le tableau 3.1, nous avons représenté les caractéristiques géométriques, tels que la formule cristallographique, le nombre d'atomes par cellule et les nouveaux paramètres de maille de chaque supercellules.

Supercellule	formule cristallographique	Nombre d'atomes/cell	Paramètres de maille
(2x2x2)p	$\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$	48	$a' = b' = 9.46800 \text{ \AA}$ $c' = 6.37200 \text{ \AA}$
(2x2x3)p	$\text{Sn}_{24}\text{O}_{48}$	72	$a' = b' = 9.46800 \text{ \AA}$ $c' = 9.55800 \text{ \AA}$
(3x3x2)p	$\text{Sn}_{36}\text{O}_{72}$	108	$a' = b' = 14.20200 \text{ \AA}$ $c' = 6.37200 \text{ \AA}$
(2x2x4)p	$\text{Sn}_{64}\text{O}_{128}$	192	$a' = b' = 13.38977 \text{ \AA}$ $c' = 12.74400 \text{ \AA}$

Tableau3.1 : paramètres géométriques des différentes supercellules.

2-2- Effet de sites d'oxygène vacants (VO)

Pour étudié l'effet de VO sur les propriétés vibrationnelles et spectroscopiques IR et Raman, nous avons choisis la supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{38}$, ce choix de la supercellule à taille moyenne est justifié par la convergence des calculs avec un temps de calcul plus au moins long. Les structures étudiées sont représentées dans la figure3.2. Notons que la création de VO doit respecter la symétrie du système pour assurer la convergence des calculs.

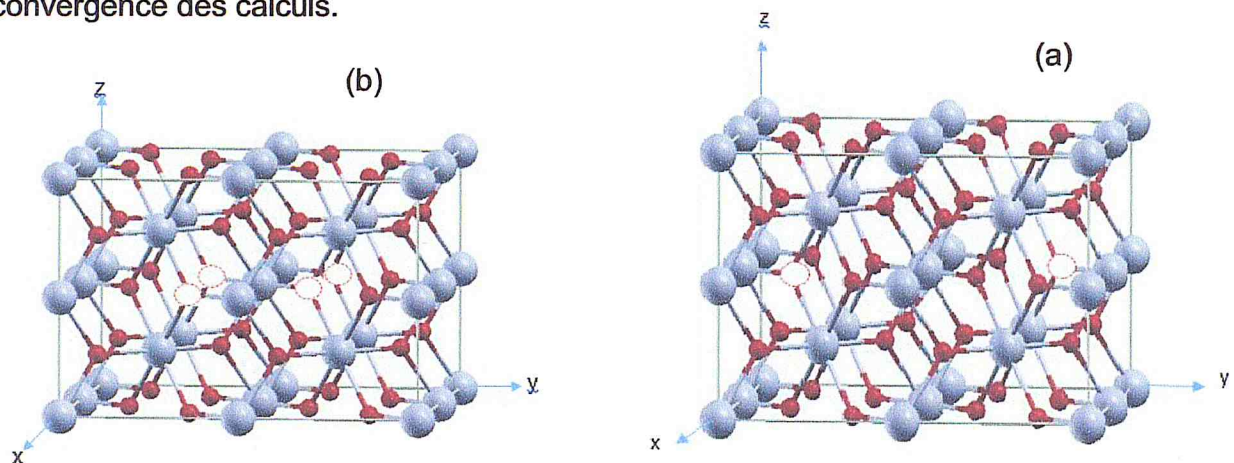


Figure.3.2 : Modèles géométriques de la supercellule $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ en présence de VO (a) $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et (b) $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$ correspond aux rapports atomiques 6,66% et 14,28% respectivement.

Pour voir l'effet de la présence de VO dans la matrice de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$, nous avons représenté dans le tableau 3-2 les paramètres géométriques des deux structures $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$ avant et après relaxation.

formule cristallographique	Nombre d'atomes/cell	Paramètres de maille avant relaxation	Paramètres de maille après relaxation	Δa
$\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$	46	$a = b =$	$a' =$	$\Delta a = \Delta b = -0,05 \text{ \AA}$
		9.46800 \AA	$b' = 9.41757 \text{ \AA}$	$\Delta c = -0,02 \text{ \AA}$
		$c = 6.37200 \text{ \AA}$	$c' = 6.34233 \text{ \AA}$	
$\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$	44	$a = b =$	$a' = 9.42923 \text{ \AA}$	$\Delta a = -0,03 \text{ \AA}$
		9.46800 \AA	$b' = 9.44083 \text{ \AA}$	$\Delta b = -0,02 \text{ \AA}$
		$c = 6.37200 \text{ \AA}$	$c' = 6.27569 \text{ \AA}$	$\Delta c = -0,09 \text{ \AA}$

Tableau 3.2 : paramètres géométriques avant et après relaxation des structures $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$.

Nous constatons d'après ces résultats que la présence de VO dans la matrice n'a pas une grande influence sur les paramètres du réseau cristallin, ceci est justifié par les faibles valeurs de variation des paramètres a, b et c.

3- Etude de l'effet de la taille et VO sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman, la fonction diélectrique et la réflectance de SnO_2 en couche minces

3-1-Modes de vibration IR et Raman de SnO_2

Dans l'espace 3d (structure cristalline), le nombre de modes normaux de N atomes de la cellule élémentaire est 3N. La cellule élémentaire de la structure rutile de SnO_2 contient 6 atomes (2 atomes Sn et 4 atomes O) donnent un total de 18 (3x6) modes normaux de vibration représentés chacun par une branche dans la première zone de Brillouin. Sur la base de la théorie des groupes, on dénombre le nombre de modes du SnO_2 de la structure tétragonale rutile de groupe de symétrie D_{4h}^{14} au centre de la première zone de Brillouin :

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

Ces différents modes sont répartis entre IR et Raman (fig.3.3) :

- A_{2u} se compose d'un mode optique et un mode acoustique (TO, LO). Et E_u est un mode dégénéré trois fois (E_{u1}, E_{u2}, E_{u3}), alors qu'il est composé par

deux modes acoustiques et un mode optique. Ces deux modes (A_{2u} et E_u) sont actifs en infrarouge.

- Les trois modes A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} non dégénérés et E_g est un mode dégénéré deux fois. Ces modes sont actifs Raman.
- Les modes $2B_{1u}$ et A_{2g} sont inactifs en Raman et IR.

Les atomes d'oxygène vibrent mais les atomes d'étain sont au repos dans les modes actifs Raman. Dans les modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} , les atomes d'oxygènes vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{oz} tandis que dans le mode doublement dégénéré, les atomes d'oxygènes vibrent dans la direction \vec{oz} (fig.3.3.b).

La figure 3.3.c illustre les modes de vibration de la molécule O-Sn-O correspondant aux modes de vibration Raman actifs.

- ❖ A_{1g} et B_{2g} sont des modes de vibration associés respectivement à la dilatation et à la contraction des liaisons Sn-O dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{oz} .
- ❖ Le mode de vibration E_g prend en compte la vibration de deux atomes d'oxygène l'un en face de l'autre mais parallèle à l'axe \vec{oz} .

Dans les modes de vibration actifs IR les atomes d'oxygènes et d'étain vibrent. Les deux atomes *Sn et O* vibrent dans le plan perpendiculaire à \vec{OZ} dans le mode E_u . Dans le mode A_{2u} les deux atomes *Sn et O* vibrent dans la direction \vec{oz} (fig.3.3.d).

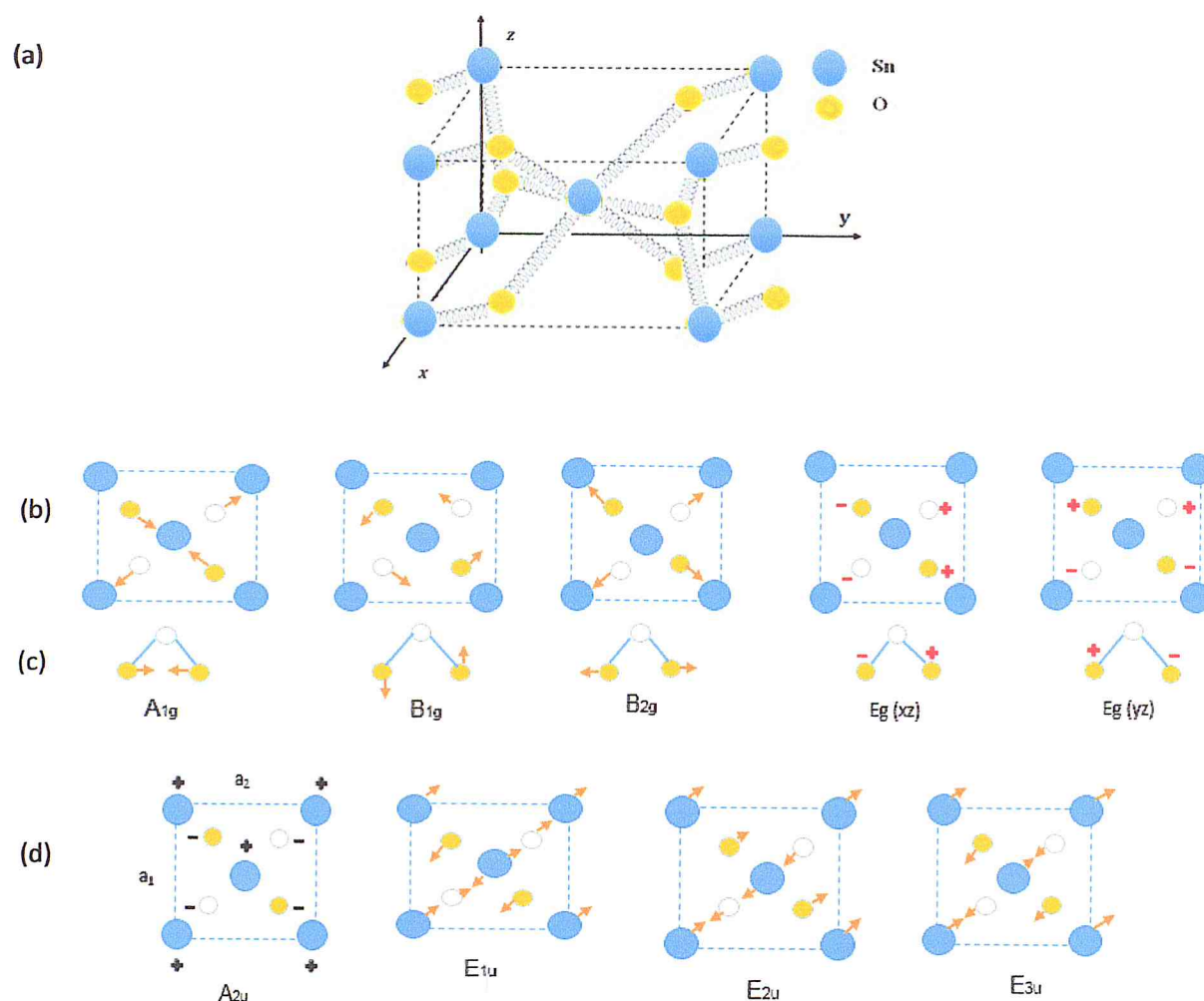


Figure.3.3 : Modèle de vibration harmonique de la cellule élémentaire de SnO_2 rutile (a), (b-c) modes de vibration Raman et (d) modes de vibration IR actifs.

3-2- Etude de l'effet de la taille sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman

Comme nous l'avons mentionné précédemment dans les détails de calcul, nous avons étudié l'effet de la taille de la cellule sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman. Pour cela, nous avons représenté les spectres IR (Figure 3.4) et nous avons retiré les valeurs des fréquences correspondantes de ces derniers et celles de Raman. L'analyse des résultats obtenus a été faite sur la base des résultats expérimentaux obtenus par le deuxième binôme [51].

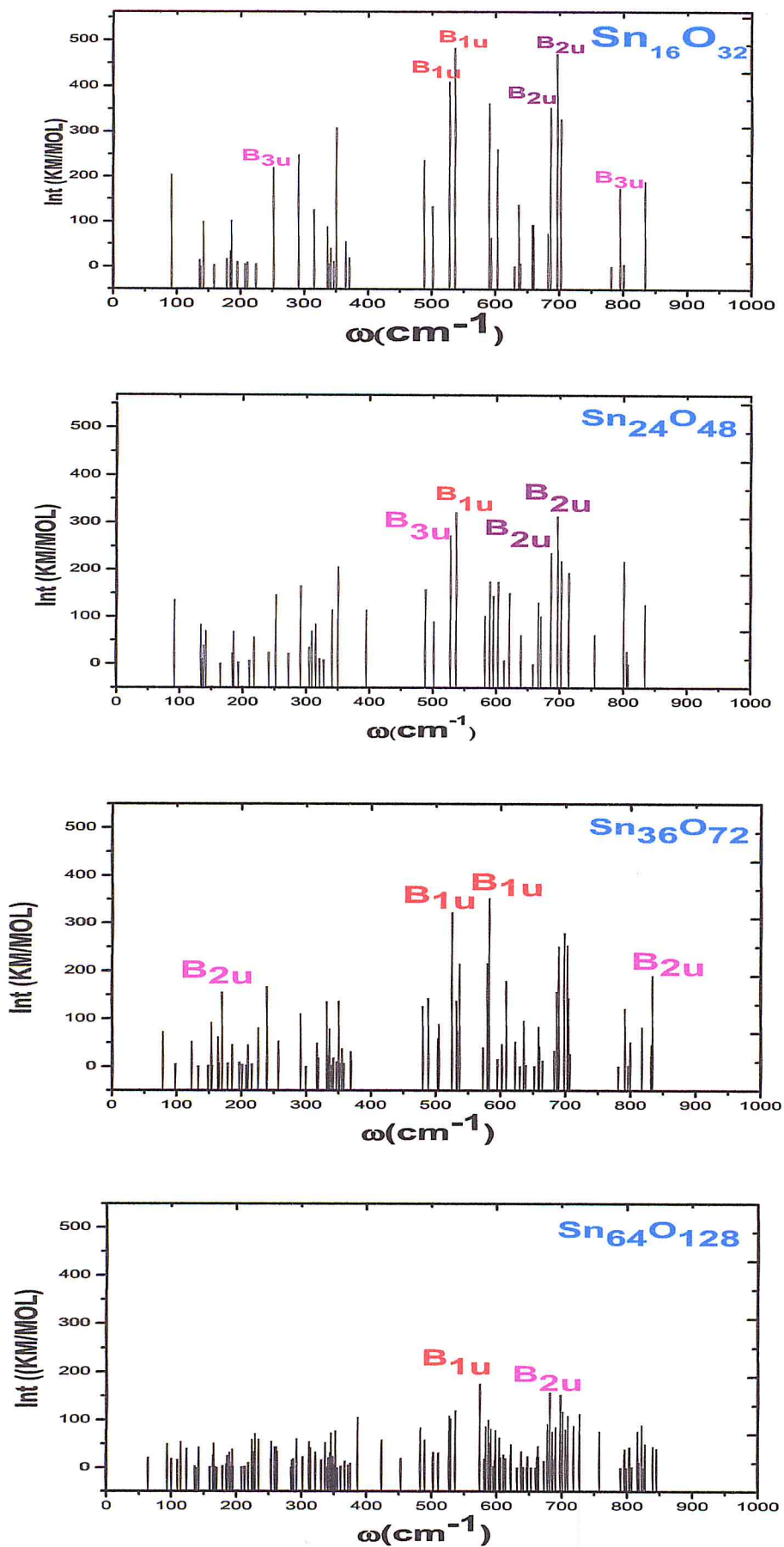


Figure 3.4 : les Spectres IR des différentes supercellules.

Les modes de vibration de SnO₂ non dopé dans la gamme de fréquences 200-900 cm⁻¹ obtenues par nos calculs théoriques au centre de la 1BZ, Γ , montrent que plus la taille de la supercellule augmente il y a apparition des nouvelles valeurs de fréquences en se rapprochant aux résultats expérimentaux. Dans le tableau suivant (3.3), nous avons représenté les résultats de nos calculs et expérimentaux.

expérimentale		Calcul								
			Sn ₁₆ O ₃₂		Sn ₂₄ O ₄₈		Sn ₃₆ O ₇₂		Sn ₆₄ O ₁₂₈	
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶
416	1,96028	B1U	-	-	-	-	-	-	423.7576	20.82
		B2U	-	-	-	-	-	-	423.5511	50.051
		B3U	-	-	-	-	-	-	423.7641	58.06
457	1,36459	B3U	-	-	-	-	-	-	453.0767	19.83
		B2U	-	-	-	-	-	-	453.0787	6.97
474	1,01967	B2U	488.3728	4.13	488.3721	2.75	479.8397	4.07	482.9790	26.66
			-	-	-	-	488.1559	53.80	-	-
516	1,37725	B3U	488.3728	237.13	488.3721	158.08	479.8397	126.26	482.9431	84.07
		B1U	-	-	-	-	524.6970	322.47	-	-
		B2U	501.9019	86.75	501.9030	57.84	502.8452	9.71	502.8007	21.74
540	1,16753	B3U	501.8993	134.25	501.9037	89.49	502.8452	58.09	502.8240	32.99
		B1U	536.5730	482.70	536.6044	321.87	531.8168	137.85	536.7498	119.40
		B2U	-	-	582.7351	101.91	-	-	583.5589	47.70
572	1,1479	B3U	-	-	582.7351	18.07	572.7246	1.94	581.2743	0.33
		B1U	-	-	582.7286	86.87	572.7073	39.62	574.3619	175.72
		B2U	636.7662	138.30	638.9220	5.68	635.7800	95.75	638.6042	34.15
634	1,13079	B2U	629.7589	1.71	639.0388	0.21	629.8182	0.76	631.8872	0.43
		B3U	636.7627	5.22	639.0757	61.29	635.7646	7.52	638.5801	1.24
		B1U	-	-	658.2703	0.05	-	-	648.0108	1.39
650	1,12093	B2U	657.9878	3.83	-	-	651.6579	1.33	647.9957	0.32
		B3U	657.6617	93.31	-	-	658.2584	82.96	648.0108	9.84
		B1U	-	-	-	-	664.2979	12.80	-	-
664	1,15572	B2U	-	-	666.7220	130.14	664.2918	2.58	660.3586	0.96
		B3U	-	-	666.7162	118.11	-	-	662.7162	22.73
		B1U	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3.3.a : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration IR.

expérimentale		Calcul									
		Sn ₁₆ O ₃₂			Sn ₂₄ O ₄₈		Sn ₃₆ O ₇₂		Sn ₆₄ O ₁₂₈		
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	
687	1,20494	B1U	682.6298	74.01			682.7077	32.89	686.3876	18.47	
		B2U	686.2240	353.71	686.2405	235.82	686.2694	157.31	685.4913	75.42	
		B3U	686.2160	88.54	686.2694	59.03	686.2774	39.38	681.5228	73.51	
734	1,15647	B1U							727.5488	42.66	
		B2U							727.5745	89.57	
		B3U							727.5488	1.72	
772	1,11701	B1U	781.2464	1.72			781.2303	0.77			
803	1,1651	B2U			801.0644	12.37			803.6411	0.00	
		B3U			801.0644	217.78			803.6411	42.64	
		B1U	800.5529	6.48	801.0604	8.78			803.6147	0.66	
826	1,10341	B1U							827.9329	15.24	
		B2U					831.8138	22.50	822.8193	88.92	
		B3U					831.9886	45.70	822.8413	6.77	

Tableau 3.3.b : Fréquences et intensités de vibration IR expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration IR.

Et de même pour le Raman, nous avons rassemblé les résultats obtenus théoriquement et expérimentalement dans les tableaux 3-4.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	IntX10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
201	27296,8	B2G			196.2989	
		B3G			196.2989	
		AG			200.7077	
		B1G			196.3008	197.7097
207	27512,3	B3G	207.0062		207.0061	208.6837
210	27439,7	B1G	210.6090	210.6094	209.7013	212.9475
		AG	210.6090	210.6094	209.7013	213.2560
		B3G				212.9685
217	27947,7	B2G		218.0216		
		B3G		218.0250	215.6566	
		B1G			215.6643	
		AG				218.9793
219	28012,5	B3G	223.9736			225.7434
		AG			225.9584	223.8991
244	31799,2	B2G		241.5048		234.3842
		B3G		241.5085		234.3993
		AG			257.1215	
		B1G		238.9835	238.9835	234.3993
255	30254,5	B1G		257.1215	257.1215	
259	30026,6	AG				259.1129
		B2G				259.0861
		B3G				
		B1G				259.1129
269	30388,3	AG				261.6065
		B1G				261.9263
		B2G				263.0016
		B3G				263.0086
276	30711,9	AG		272.4816		
285	32105,3	AG				284.6211
		B1G				284.6211

Tableau 3.4.a : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
285	32105,3	B2G				284.6383
		B3G				284.6383
291	32270,6	B1G		294.4765		
296	32150,4	AG			299.1068	
		B1G			299.1068	
305	32706,8	AG		305.2343		
		B2G				302.1991
		B1G				302.1991
		B3G				302.2057
310	32945,5	B1G	312.3970			
		AG		309.1113		
		B2G		309.1153		
		B3G				
315	33082,4	AG	315.4962	315.5027		314.0932
		B1G	315.4962	315.5027	316.4672	314.0932
		B3G				314.0899
		B2G				314.0899
318	33051,8	B2G			318.1812	
		B1G			318.2260	319.2901
323	33436,6	AG		328.0546		
		B2G		328.0562		
323	33436,6	B3G		328.0562		
		B1G	325.5880	325.5989		321.6156
330	33579	B1G			333.7957	
		AG			331.7854	
		B3G			332.5395	
		B2G				331.0210

Tableau 3.4.b : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
336	34138,7	AG	338.4227		335.5270	
		B1G			335.5270	336.8790
		B2G			335.5206	336.8790
		B3G			335.5206	336.8962
346	34558,8	B2G	341.5813	341.1367	341.6127	345.5069
		AG	346.2176		347.0282	340.4905
		B1G	348.4067			344.4235
		B3G	348.4321	341.1340		345.5240
353	34606,1	B2G			351.4700	350.9250
		B3G			351.4700	352.9292
		AG			351.4790	350.8960
		B1G			351.4790	352.9116
359	34633,1	AG			357.7771	
		B3G			357.7852	
365	34861,1	B2G	365.0504			
		B3G				360.8481
		AG				360.8443
368	35217,3	B2G			368.4697	367.0636
		B1G			368.4718	
		B3G			369.0960	
		AG			369.1034	
373	35489,5	B1G	376.2560		376.1957	375.2924
		AG			479.8397	
		B2G				375.2393
387	36210,5	AG				386.7181
		B1G				382.8177
		B2G				386.7181
		B3G				386.7677

Tableau 3.4.c : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
392	36694,7	AG		394.7508		
		B1G		394.7508		
		B2G		394.7353		
		B3G		394.7353		
420	38154,7	B3G				423.5511
		B2G				423.5625
		B1G				423.7576
		AG				423.7576
448	40922,1	B1G		448.5518		
457	41206,8	B2G				453.0767
		B1G				453.0787
		B3G				453.0787
476	43390,8	B1G			479.8397	
		AG			479.8397	
487	43639,8	AG	488.3855	488.3586	488.1245	482.9431
		B1G	488.3855	488.3586		482.6014
493	43598,1	AG				490.2086
		B1G				490.2086
502	44469,5	B1G	515.3333	515.3118	502.8452	510.9853
		AG			502.8452	
522	45602,1	B3G	527.7670	527.7724	524.6970	527.2635
		B2G	527.7670	527.7724	524.6970	527.2912
		B1G				520.2140
533	46720	B3G	538.9877	538.9936	531.8613	
		B2G	538.9962	538.9892	531.8168	
541	47554,6	B3G			543.7172	541.3539
		B2G			543.7310	541.3651
545	48417,6	B3G	545.1771	545.1753		544.3723
		B2G	545.1774	545.1772		544.3581

Tableau 3.4.d : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
571	50204,6	B3G			572.7073	574.3619
		B2G			579.5879	574.3704
		AG			572.7246	
585	51437	AG	581.1257	582.7286		581.2743
		B1G	581.1257	582.7286		585.7978
		B3G	581.1331	582.7351	582.2347	581.2822
		B2G	581.1331	582.7351	582.2536	583.5183
592	52407,8	B3G			594.9849	590.1906
		B2G			594.9849	590.1769
		B1G			594.9853	
618	54735,2	B3G	602.8856	602.9622	608.3762	604.6668
		B2G	602.8856	602.9622	601.8587	604.6668
		B1G				606.1963
		AG			601.8648	606.1963
621	55446,6	B2G	629.7485	621.0965	622.2646	621.8302
		B3G		621.0965	622.2646	621.7930
		B1G		621.0927		
		AG		621.0927		
635	57437,9	B2G		639.0388	635.7800	631.8928
		B3G		639.0757	635.7800	
		B1G			635.7646	
		AG			635.7646	
656	55429,8	AG		658.2703		653.1493
		B1G			651.6579	
		B3G	657.6610		658.2529	
		B2G	657.9783		651.6599	

Tableau 3.4.e : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
662	55665,7	B2G			664.2979	660.3916
		B3G				662.7362
		AG			664.2918	
		B1G				663.8855
667	55968,2	B2G		666.7162		
		B3G		666.7220		
676	56526,7	B2G		670.5846		673.2166
		B3G		670.5682		678.2971
		AG				673.1923
681	56488	AG	682.6005		682.6095	
		B2G				681.5228
		B3G				681.5279
		B1G				681.5228
683	56936,7	AG				686.4167
		B2G				685.4865
		B3G				685.4913
690	57064,9	AG			688.2195	
		B1G			689.5325	
694	57103,1	B1G	696.7366	696.7532	696.7532	698.0029
		AG	696.7366	696.7532		
706	57582,5	AG			702.9381	702.9526
		B2G			702.9526	
		B1G			702.9526	701.0835
		B3G			702.9526	706.0399
708	57924,9	AG	708.0390	709.5773	709.5773	709.5773
		B1G	708.0390			709.3236
		B3G	708.0390			709.3236
		B2G	708.0390			709.3236

Tableau 3.4.f : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

expérimentale		Calcul				
			Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₂₄ O ₄₈	Sn ₃₆ O ₇₂	Sn ₆₄ O ₁₂₈
ω (cm ⁻¹)	Int X10 ⁶	Modes	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)
719	58414,6	AG		714.1733		714.1733
		B1G		714.6382		718.5055
		B2G		714.6610		718.4101
		B3G		714.6610		718.4101
727	58824,7	AG				727.5488
		B2G				727.5488
		B3G				727.5745
752	60832,1			755.6696		
757	61512,3					757.8363
780	63961,6	AG	781.2404		781.2493	

Tableau 3.4.g : Fréquences et intensités de vibration Raman expérimentales et théoriques de SnO₂ non dopé en couches minces et attribution des modes de vibration Raman.

En conclusion, on peut dire que selon l'expérimentale ou il a été montré que pour le SnO₂ commerciale, les modes A_{1g}, A_{2u} et B_{2g} localisés aux fréquences 635, 696 et 775cm⁻¹, respectivement. Ces modes ont été identifiés par nos calculs pour la supercellule Sn₆₄O₁₂₈. Donc, l'effet de la taille a une grande influence sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman. Le reste des résultats obtenus de la littérature sont représentés dans le tableau (3.5). Nous constatons que l'identification de quelques modes de vibration IR et Raman et un bon résultat qui nous permis de dire que les conditions de calcul choisis sont bonne surtout pour étudié l'effet des sites d'oxygène vacants sur ces propriétés.

Mode (THz)	Théor [52]	Exp [52]	Exp [52]	Exp. [52]	Théor [52]	Théor [52]	Théor [52]	Théor [52]	Nos résultats		
									Exp (cm ⁻¹)	THZ	Théor B3LYP
A _{1g}	18.1	19.13	19.00	19.07	19.13	18.98	18.51	19.36	732	21.94	21.93
A _{2g}	10.19	11.93	-	-	10.98	10.79	9.60	8.94	522	15.64	15.48
B _{1g}	2.94	3.00	3.69	-	3.14	3.12	2.48	4.32	201	6.02	5.62
B _{2g}	22.27	23.44	23.26	23.29	22.84	22.93	22.00	22.23	772	23.14	25.51
E _g	14.24	14.27	14.24	14.21	14.08	14.03	13.86	14.59	522	15.64	16.41
B _{1u}	4.41	4.20	-	-	4.40	4.41	4.15	3.93	207	6.20	5.61
B _{1u}	14.24	15.14	-	-	17.54	16.91	16.57	17.47	635	19.03	19.51
A _{2u} (TO)	13.82	14.30	-	-	13.82	13.67	13.71	14.23	545	16.33	16.31
Eu (TO)	6.75	7.31	-	-	7.24	6.69	6.00	5.34			-
Eu (TO)	8.42	8.78	-	-	8.57	8.54	8.11	8.16	285	8.54	-
Eu (TO)	16.97	18.53	-	-	18.43	18.38	17.51	18.24	621	18.61	-
A _{2u} (LO)	19.10	21.13	-	-	19.70	20.09	19.44	14.22	592	17.74	-
Eu (LO)	8.00	8.27	-	-	8.36	8.06	7.55	8.16	291	8.72	8.73
Eu (LO)	10.61	10.97	-	-	12.18	10.04	9.20	8.16	353	10.58	10.65
Eu (LO)	21.59	23.08	-	-	21.09	22.33	21.34	18.24	706	21.16	21.16

Tableau3.5 : Comparaison de nos résultats théoriques et expérimentaux de SnO₂ rutile en couches minces des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ modélisé par les supercellules de la figure 3.1.

3-3- Etude de l'effet de la taille sur les spectres de réflectance et la fonction diélectrique

La réponse linéaire d'un système à une radiation électromagnétique est représentée par la fonction $\varepsilon(\omega)$. Cette fonction qui détermine les transitions inter- et intra-bandes. Les formes analytique de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, utilisées dans le programme CRYSTAL, sont représentées dans le chapitre2. Les valeurs des composantes diagonale de tenseur de la constante diélectrique ε obtenues de l'expérimentale [53] sont 3.18 et 2.25 qui correspond à la valeur parallèle et perpendiculaire à l'axe c. En plus, nous avons représenté et discuter les courbes d'une autre grandeur retenu de la constante diélectrique qui est la réflectance, qui représente le rapport entre les intensités du champ électrique incidente et réfléchie.

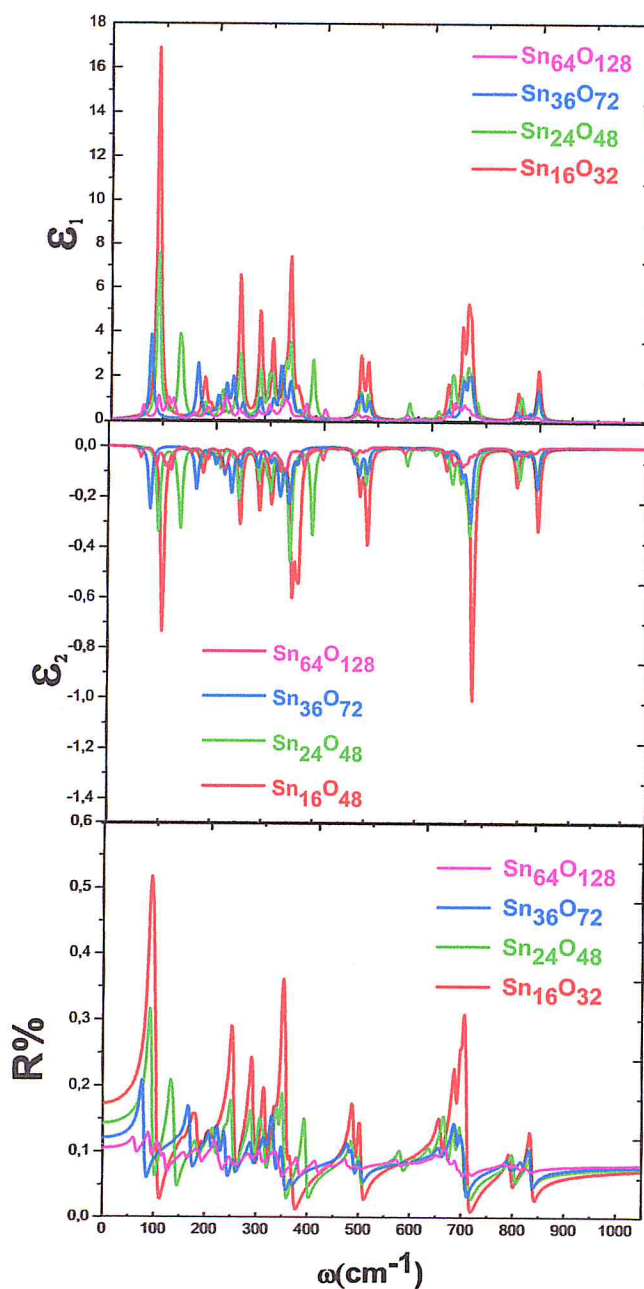


Figure.3.5 : les Spectres de réflectance et fonction diélectrique de différentes supercellules.

De ces spectres, la valeur positive de la partie réelle de la fonction diélectrique confirme le caractère diélectrique de nos structures de SnO_2 . En plus, on remarque que pour les trois spectres $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ et R , l'allure générale n'est pas changé. Par contre, on remarque une grande différence de l'amplitude de l'intensité entre les quatre structures, d'où on peut conclure, que plus la taille de la supercellule augmente plus l'intensité des pics diminue. A basse valeur de l'énergie, nous avons

remarqué que le spectre de $R(\omega)$ est plat. Finalement, les faibles valeurs de la réflectance $R(\omega)$ montre que nos systèmes sont des systèmes transparent dans le domaine UV-visible d'où des bon éléments pour les applications optiques.

3-4-Etude de l'effet de sites d'oxygène vacants VO sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman

Expérimentalement, il a été montré que en plus du dopage de l'oxyde d'étain en couches minces, la présence de sites d'oxygène vacants VO, est responsable non seulement sur le décalage des spectres des modes Raman, mais il rend actif des modes qui non pas été actifs. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé cette partie intéressante du travail. Pour cela nous avons utilisé la supercellule de la taille moyenne $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$, et nous avons procédé à optimiser les différentes positions possible pour la création des VO, à la fin, nous avons choisis les deux cas représentés dans le figure.3.2 La structure rutile est toujours gardée pour la comparaison. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 3.6 et 3.7.

Mo des	SnO ₂ Sans déficit		SnO ₂ Avec déficit				
	Sn ₁₆ O ₃₂		Sn ₁₆ O ₃₀		Sn ₁₆ O ₂₈		modes
	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)	
B3U	-0.5253	22.21	-26.0654	4.26	-23.2444	9.33	BU
	92.0929	77.84	86.9471	96.50	-14.4130	31.66	
	158.2973	0.46	141.4430	0.49	80.0379	93.95	
	158.2973	34.30	172.3201	99.22	88.5042	207.52	
	194.6792	10.50	180.8526	3.89	130.7385	0.24	
	207.0108	6.19	197.3718	6.29	143.0334	6.87	
	210.5923	10.22	205.0204	33.32	144.1468	6.67	
	223.9711	6.29	215.4811	6.55	177.9993	17.54	
	252.0048	220.04	227.6711	289.20	179.2644	54.39	
	291.1571	248.91	261.6491	477.93	179.6391	27.37	
	315.5066	126.43	272.7431	206.32	181.5654	12.61	
	336.0925	0.39	290.6753	84.90	182.4440	11.56	
	350.2144	138.02	321.9076	32.52	202.4837	10.86	
	370.5423	8.08	359.5409	13.50	203.0701	9.45	
	488.3728	237.13	444.7157	199.17	205.7757	26.46	
	501.8993	134.25	444.7265	374.14	222.4960	11.21	
	636.7627	5.22	632.7970	63.38	233.4584	243.52	
	657.6617	93.31	634.2868	63.63	252.4564	68.53	
	659.6687	93.41	638.6155	1.38	263.4738	364.50	
	686.2160	88.54	657.9378	53.63	294.5085	46.35	
	696.7433	2.30	670.2941	35.81	312.1013	183.66	
	702.3892	65.56	695.3477	0.09	313.3086	30.64	
	795.0622	174.55	795.4142	108.24	315.4637	122.75	
	834.3642	155.43	817.6960	142.04	321.6013	14.52	

Tableau 3.6.a : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibration infrarouges de Sn₁₆O₃₂ sans et avec VO.

Mo des	SnO ₂ Sans déficit		SnO ₂ Avec déficit						
	Sn ₁₆ O ₃₂		Sn ₁₆ O ₃₀		Sn ₁₆ O ₂₈		Modes		
	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)	W (CM ⁻¹)	Int (KM/MOL)			
B2U	-0.5238	29.78	-7.9986	19.99	329.0831	182.08	BU		
	92.0875	203.70	87.9924	175.19	342.0789	41.89			
	137.3081	0.37	119.7838	0.50	349.1516	260.91			
	158.2973	4.13	141.4430	2.26	350.3641	31.78			
	178.4040	17.11	172.3201	33.89	363.0719	48.80			
	183.8181	19.00	178.3730	13.59	388.9023	67.29			
	194.6792	5.09	180.8526	4.16	448.8815	194.92			
	210.5923	8.64	205.0204	7.77	464.6792	183.42			
	252.0065	76.58	249.1182	56.25	470.9501	247.23			
	291.1562	2.53	272.7431	272.7431	477.2163	119.48			
	315.5066	65.79	276.4460	0.27	643.6709	116.26			
	336.0925	88.56	316.0330	266.64	643.9979	112.62			
	341.5847	40.43	321.9076	20.36	646.7148	17.37			
	350.2115	308.89	343.8290	34.97	647.8903	17.75			
	365.0459	55.05	359.5409	65.52	653.0638	0.73			
	370.5423	20.31	383.9943	39.52	654.6081	424.35			
	488.3728	4.13	444.7265	1.38	666.6008	448.61			
	501.9019	86.75	453.9552	63.97	667.3665	452.47			
	629.7589	1.71	638.5255	0.00	669.3331	109.38			
	636.7627	0.41	638.6155	4.70	669.6367	5.29			
	657.9878	3.83	656.5122	8.54	681.9264	49.77			
	686.2240	353.71	676.0438	318.51	682.1658	376.49			
	696.7433	470.36	689.3027	310.00	795.4756	147.41			
	702.3897	327.89	695.3477	454.05	796.0329	126.76			
	795.0622	0.00	795.4142	0.12	798.1190	110.10			
	834.3642	189.16	817.6960	162.49	799.3895	86.37			
	B1U	-0.0622	27.40	-20.4107	20.44	-25.0423		58.11	AU
		135.6978	14.90	71.0051	142.49	118.3318		231.54	
141.8577		99.71	139.9387	30.90	120.9762	9.13			
141.8829		75.97	141.8153	165.33	132.3456	8.93			
158.3002		0.36	146.5184	39.46	138.0943	7.92			
185.7545		102.22	179.0675	7.56	140.8909	8.32			
194.6850		4.10	192.0119	140.26	144.9062	1.08			
336.0889		8.85	310.2234	1.86	183.5415	0.01			
338.4448		6.74	338.4519	8.85	183.5584	138.46			
346.2159		11.58	342.7273	17.56	187.2131	2.42			
370.5433		10.58	363.4892	37.47	293.9648	5.49			
527.7708		409.63	543.9820	984.23	314.0696	0.75			
536.5730		482.70	550.6975	836.05	314.1812	22.76			
590.0009		362.79	558.0733	271.61	341.5401	12.34			
590.0133		82.37	588.3123	279.72	348.9317	8.30			
593.4449		64.41	598.7813	439.50	360.7673	4.82			
602.8885		261.26	599.1943	0.14	365.2350	8.23			
636.7662		138.30	616.7910	263.85	368.6017	0.58			
638.8740		8.51	621.9361	794.44	562.7588	618.76			
682.6298		74.01	661.4614	2.58	566.1185	307.69			
781.2464		1.72	771.9743	2.82	609.2361	468.54			
795.0601		2.76	774.8379	3.43	615.9455	120.66			
800.5529		6.48	778.1524	0.01	630.3602	158.31			
					631.5290	138.94			
					647.2457	169.97			
					662.6206	6.51			
					668.2698	151.07			
					671.7606	136.96			
				781.4521	5.97				
				786.5864	18.85				
				796.7890	11.73				

Tableau 3.6.b : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibration infrarouges de Sn₁₆O₃₂ sans et avec VO.

Modes	SnO ₂ Sans déficit	SnO ₂ Avec déficit		
	Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₁₆ O ₃₀	Sn ₁₆ O ₂₈	
	W (CM ⁻¹)	W (CM ⁻¹)	W (CM ⁻¹)	Modes
B1G	183.8166	172.1644	107.1044	BG
	192.2065	179.7679	117.5433	
	210.6090	204.3121	118.1456	
	312.3970	273.2993	130.7138	
	315.4962	300.2319	200.4349	
	325.5880	308.8271	214.7592	
	325.5920	313.8219	328.2935	
	348.4067	347.5567	338.1711	
	376.2560	375.4199	338.1984	
	488.3855	417.8324	341.0143	
	515.3333	471.7925	545.7342	
	581.1257	558.8914	546.3353	
	696.7366	658.3707	559.3540	
	708.0390	671.0997	564.9982	
	834.3672	780.0387	574.9633	
B2G	135.6924	61.7706	576.0046	
	137.3091	80.4964	577.5901	
	178.4030	136.1273	580.7713	
	341.5813	309.1134	622.7629	
	348.4321	323.9230	623.7325	
	365.0504	337.0900	625.7904	
	527.7670	540.8843	626.2438	
	545.1774	549.2564	658.9188	
	581.1331	557.7952	670.5674	
	602.8856	563.7614	678.6099	
	629.7485	596.0100	679.9966	
	657.9783	607.4196		
	708.0381	630.8999		
		646.5447		
	B3G	135.6924	136.1273	
207.0062		202.0258		
223.9736		219.8791		
348.4321		323.9230		
527.7670		540.8843		
538.9877		561.2640		
545.1771		563.7614		
581.1331		565.7956		
602.8856		630.8999		
657.6610		642.8176		
AG	659.6686	643.1067		
	708.0381	646.5447		
	183.8166	179.7679	51.8514	AG
	210.6090	204.3121	148.6146	
	315.4962	241.0514	168.3837	
338.4227	292.0583	197.4726		
346.2176	300.2319	202.1326		

Tableau.3.7.a : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibrations Raman de Sn₁₆O₃₂ sans et avec déficits VO.

Mo des	SnO ₂ Sans déficit	SnO ₂ Avec déficit		
	Sn ₁₆ O ₃₂	Sn ₁₆ O ₃₀	Sn ₁₆ O ₂₈	
	W (CM ⁻¹)	W (CM ⁻¹)	W (CM ⁻¹)	Modes
AG	348.4067	179.7679	241.9868	AG
	488.3855	204.3121	299.4104	
	581.1257	241.0514	241.9868	
	593.4483	292.0583	299.4104	
	682.6005	300.2319	330.6307	
	696.7366	347.5567	357.5762	
	708.0390	417.8324	358.1066	
	710.3239	558.8914	373.7420	
	781.2404	576.0766	442.5439	
	800.5415	653.7037	443.8808	
	818.5680	658.3707	477.8505	
	818.6013	671.0997	541.0649	
	831.2473	707.6663	581.4486	
	834.3672	766.6510	609.9586	
		780.0387	644.7105	
		785.1526	672.0435	
		796.1530	701.5512	
		807.0056	701.7100	
		817.5598	709.2198	
			765.4331	
		773.0473		
		794.1490		
		795.5434		
		795.9819		
		803.6550		
		819.4160		
		831.4877		

Tableau.3.7.b : Bandes de fréquences et intensités des modes de vibrations Raman de Sn₁₆O₃₂ sans et avec déficits VO.

L'analyse de ces résultats est faite en comparant les bandes de fréquences expérimentales de SnO₂ sans et avec VO en couches minces aux bandes de fréquences obtenues par les calculs évalués au centre de la 1BZ (Γ) avec l'approche DFT-B3LYP.

Cette comparaison a permis l'attribution de plusieurs fréquences expérimentales aux modes de vibration de SnO₂ qui sont prédits par la théorie des groupes. Nous avons trouvé que les modes de vibration soit IR ou Raman actifs reste toujours actifs.

Pour les modes inactifs de l'IR, B_u, sont devenus actifs en présence de sites vacants 2VO et 4VO. Contrairement au mode A_u, qui est devenu actif pour Sn₁₆O₂₈ et reste inactif pour Sn₁₆O₃₀. Ceci peut être expliqué par le choix des oxygènes enlevés de la supercellule.

Dans le travail de Liu et al. [54], il a été montré que les modes de vibration Raman A_{1g}, A_{2u(L)} et B_{2g} localisé aux fréquences 635, 696 et 775cm⁻¹, respectivement, sont

identifiables pour le SnO₂ nanostructures sans VO. En présence de VO, dans les plans interne, le mode B_{2g} reste toujours localisé à la fréquence 775cm⁻¹. Si on regarde nos résultats, on remarque pratiquement la même chose avec une faible différence de la valeur de la fréquence (773cm⁻¹ au lieu de 775cm⁻¹) pour la supercellule Sn₁₆O₂₈ (avec 4 sites vacants) et (780cm⁻¹ au lieu de 775cm⁻¹) pour la supercellule Sn₁₆O₃₀ donc avec 2 sites d'oxygène vacants. Le reste des résultats obtenus de la littérature sont représentés dans le tableau (3.8).

Mode (THz)	Théor [52]	Exp [52]	Exp [52]	Exp. [52]	Théor [52]	Théor [52]	Théor [52]	Théor [52]	Nos résultats Théor B3LYP	
									cm ⁻¹	THZ
A _{1g}	18.1	19.13	19.00	19.07	19.13	18.98	18.51	19.36	658.37	19.73
A _{2g}	10.19	11.93	-	-	10.98	10.79	9.60	8.94	347.55	10.41
B _{1g}	2.94	3.00	3.69	-	3.14	3.12	2.48	4.32	117.54	3.52
B _{2g}	22.27	23.44	23.26	23.29	22.84	22.93	22.00	22.23	646.54	19.38
E _g	14.24	14.27	14.24	14.21	14.08	14.03	13.86	14.59	471.79	14.14
B _{1u}	4.41	4.20	-	-	4.40	4.41	4.15	3.93	146.51	4.39
B _{1u}	14.24	15.14	-	-	17.54	16.91	16.57	17.47	588.31	17.63
A _{2u} (TO)	13.82	14.30	-	-	13.82	13.67	13.71	14.23	543.98	16.30
Eu (TO)	6.75	7.31	-	-	7.24	6.69	6.00	5.34	-	-
Eu (TO)	8.42	8.78	-	-	8.57	8.54	8.11	8.16	-	-
Eu (TO)	16.97	18.53	-	-	18.43	18.38	17.51	18.24	-	-
A _{2u} (LO)	19.10	21.13	-	-	19.70	20.09	19.44	14.22	647.24	19.40
Eu (LO)	8.00	8.27	-	-	8.36	8.06	7.55	8.16	-	-
Eu (LO)	10.61	10.97	-	-	12.18	10.04	9.20	8.16	-	-
Eu (LO)	21.59	23.08	-	-	21.09	22.33	21.34	18.24	-	-

Tableau 3.8 : Comparaison de nos résultats théoriques et expérimentaux de SnO₂ rutile en couches minces avec déficits des modes de vibration IR et Raman de SnO₂ modélisé par les supercellules de la figure 3.2.

3-5- Etude de l'effet de sites d'oxygène vacants VO sur les propriétés optiques et élastiques

Comme nous l'avons fait auparavant, les propriétés optiques sont représentées par le paramètre le plus intéressant, la fonction diélectrique et la réflectance.

Pour voir l'effet d'une contrainte sur l'oxyde d'étain, nous avons calculé les constantes du tenseur d'élasticité.

Les spectres de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et les spectres de la réflectance des deux supercellules Sn₁₆O₃₀ et Sn₁₆O₂₈ ont été représentés dans la figure.3.5. A chaque fois, nous avons représenté les spectres de la supercellule Sn₁₆O₃₂ comme référence pour la comparaison.

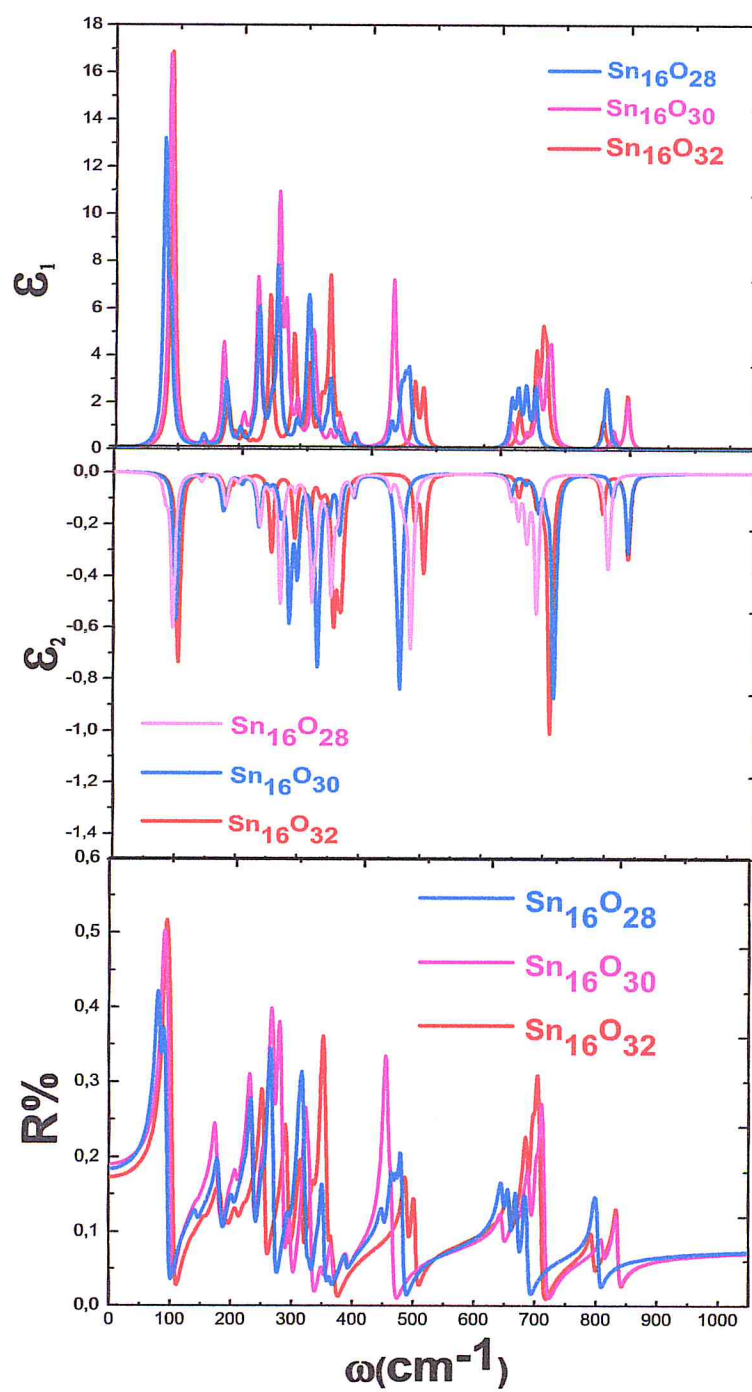


Figure.3.6 : les Spectres de réflectance et fonction diélectrique de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{28}$

De point de vue forme, l'allure générale des différents spectres est la même.

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique confirme toujours le caractère diélectrique de nos systèmes. La comparaison entre les spectres de la cellule de référence $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ et les deux autres montrent que les pics fondamentaux de SnO_2 monocristallin sont préservés avec un décalage vers des fréquences plus petites.

Sous l'effet d'une contrainte mécanique faible, la réponse de l'oxyde d'étain en présence de déficits en oxygène est représentée par les composantes du tenseur d'élasticité $C_{\alpha\beta}$.

Pour cela nous avons ajouté le mot clés « ELASTCON » dans l'input géométrique.

Nous avons décrit les différentes étapes de calcul du tenseur d'élasticité suivit par le programme CRYSTAL pour une structure.

Pour commencer, nous appliquons la contrainte selon l'axe x pour déterminer les coefficients C_{11} :

$$\begin{array}{c} | 1 \ 0 \ 0 \ | \\ | 0 \ 0 \ 0 \ | \\ | 0 \ 0 \ 0 \ | \end{array}$$

Les coefficients du tenseur d'élasticité deviennent :

$$C_{11} = 323.8064 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 223.9293 \text{ GPa}$$

$$C_{13} = 161.0604 \text{ GPa}$$

$$C_{14} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{15} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{16} = 0.0000 \text{ GPa}$$

Ensuite, pour déterminer les composantes C_{33} , on applique la contrainte suivant l'axe z :

$$\begin{array}{c} | 0 \ 0 \ 0 \ | \\ | 0 \ 0 \ 0 \ | \\ | 0 \ 0 \ 1 \ | \end{array}$$

Les coefficients retenus pour la déformation 3 sont :

$$C_{31} = 161.1106 \text{ GPa}$$

$$C_{32} = 161.1106 \text{ GPa}$$

$$C_{33} = 566.1094 \text{ GPa}$$

$$C_{34} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{35} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{36} = -0.0001 \text{ GPa}$$

Les composantes C_{44} sont déterminées en appliquant la contrainte :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les valeurs obtenues sont :

$$C_{41} = 0.0058 \text{ GPa}$$

$$C_{42} = -0.0166 \text{ GPa}$$

$$C_{43} = 0.0201 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 137.2976 \text{ GPa}$$

$$C_{45} = -0.0025 \text{ GPa}$$

$$C_{46} = 0.0002 \text{ GPa}$$

Pour la composante C_{66} , nous avons appliqué la contrainte

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le résultat est le suivant :

$$C_{61} = -0.0004 \text{ GPa}$$

$$C_{62} = -0.0004 \text{ GPa}$$

$$C_{63} = 0.0126 \text{ GPa}$$

$$C_{64} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{65} = 0.0000 \text{ GPa}$$

$$C_{66} = 263.1311 \text{ GPa}$$

A la fin, les constantes obtenues pour le tenseur d'élasticité de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ exprimées en (Gpa) sont représentées par les matrices suivantes :

1- Tenseur d'élasticité de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$:

$$\begin{pmatrix} 323.806 & 223.929 & 161.086 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ & 323.806 & 161.086 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ & & 566.109 & 0.000 & 0.000 & 0.006 \\ & & & 137.298 & -0.003 & 0.000 \\ & & & & 137.298 & 0.000 \\ & & & & & 263.131 \end{pmatrix}$$

2-Tenseur d'élasticité de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$:

	278.082	182.806	136.270	0.000	0.000	-21.588	
		278.082	136.270	0.000	0.000	-21.588	
			481.522	0.000	0.000	-7.758	
				98.549	-28.346	0.000	
					98.549	0.000	
						230.684	

Dans le tableau.3.6, nous avons réécrit les valeurs des constantes d'élasticité pour faire la comparaison entre nos calculs (B3LYP) et d'autres calculs (LDA).

C_{ij} (GPa)		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Nos calculs (B3LYP)	Sn_{16}O_3 ₂	323.806	223.929	223.929	566.109	137.298	263.131
	Sn_{16}O_3 ₀	278.082	182.806	136.270	481.522	98.549	230.684
(LDA) [E]	SnO_2	306,3	212,6	179,2	516	114,7	245,2
Exp. []	SnO_2	261.7	177.2	155.5	449.6	103.7	207.4

Tableau.3.9 : constantes d'élasticité en GPa, pour $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ et $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ et de SnO_2 en couches mince obtenus par LDA et les valeurs expérimentales.

Pour un premier résultat, puisque les valeurs des constantes d'élasticité sont toutes positives ceci signifie que la stabilité de la structure tétragonale de l'oxyde d'étain est préservée. La comparaison entre les deux cas sans et avec déficit montre qu'il y a une différence de valeur remarquable. Mais, les valeurs des constantes d'élasticité de $\text{Sn}_{16}\text{O}_{30}$ sont proches à celles de l'expérimentale par rapport à la structure sans déficits.

Pour le SnO_2 sans déficits nos résultats avec B3LYP sont comparables aux résultats avec LDA.

4-Conclusion

L'étude menée sur les propriétés spectroscopique IR, Raman et optiques de la structure rutile SnO_2 en présence de déficit en oxygène a été réalisé à l'aide du programme CRYSTAL09 en utilisons l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique. Dans cette étude nous avons montrés que la présence de sites d'oxygène vacants VO, a une grande influence sur ces propriétés.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'effet de la présence et non de sites d'oxygène vacants dans les matrices de l'oxyde d'étain en couches minces sur les propriétés spectroscopiques IR et Raman, les propriétés optiques représentées par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$, où on a représenté les spectres de la partie réelle et la partie imaginaire, la réflectance $R(\omega)$ et à la fin, en vue de prédire de la réponse de l'oxyde d'étain en couches minces sans et avec déficits à une contrainte faible, nous avons calculé les composantes de tenseur d'élasticité $C_{\alpha\beta}$. Cette étude théorique a été réalisée en utilisant l'approche SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique. Dans cette approche, nous avons utilisé le potentiel d'échange et de corrélation hybride B3LYP et les bases ECP de Durand et Barthelat pour représenter les OA de valence des atomes Sn et O. Les calculs sont réalisés à l'aide du code de calcul CRYSTAL09. Nous avons utilisé pour cela des supercellules ((2x2x2)_p, (2x2x3)_p, (3x3x2)_p et (2x2x4)_p. Pour des raisons de comparaison avec les résultats de l'expérimentale.

Nous avons calculé les bandes de fréquences correspondantes aux modes IR et Raman fondamentaux de SnO₂ rutile établis par la théorie des groupes. Nous avons examiné l'effet de VO sur ces modes.

Nous avons attribué plusieurs modes IR et Raman prédits par le calcul aux bandes de fréquences déduites de la mesure expérimentale des spectres d'absorbance IR et Raman de SnO₂ sans et avec VO.

Cependant, les sites d'oxygène vacants sont responsables de l'apparition ou de l'identification des bandes de fréquences expérimentales IR et Raman. Notons que, plusieurs paramètres influencés sur ce type d'étude, tels que l'épaisseur des couches minces, la taille et la forme des cristallites...etc.

A la fin, les calculs ont montrés que les structures rutile de SnO₂ et SnO₂ avec VO maintiens leurs stabilité sous l'effet d'une faible contrainte, ceci est vérifié par le calcul des constantes d'élasticité.

ANNEXE

« INPUT » utilisée pour le SnO₂ bulk sans déficit d'oxygène.

```
BULK SnO2
CRYSTAL
0 0 0
136
4.734 3.186
2
250 0.0 0.0 0.0
208 0.31 0.31 0.00
SCELPHONO
2 0 0
0 2 0
0 0 2
FREQCALC
INTENS
PREOPTGEOM
NOTRISTR
ENDOPT
DIELTENS
3.18 0 0
0 3.18 0
0 0 2.25
REFLECTANCE
REFLDIR
1
1
END
END
END
```

Block 1 de l'input :
géométrie

```
208 2
DURAND
```

ANNEXE

0 1 4 6. 1.
23.711274 0.016944 0.026384
6.226854 -0.161506 0.115073
2.108452 0.112376 0.298993
0.706472 0.669954 0.470880
0 1 1 0. 1.
0.2103 1.0 1.0
250 2
DURAND
0 1 3 4 1
1.4671875 0.6357 0.222275
1.166 -0.9845625 -0.4304
0.25171875 0.6086 0.6241
0 1 1 0 1
0.15 1 1
99 0
ENDBS

Block 2 de
l'input : bases

SCFDIR
DFT
B3LYP
END
SHRINK
6 6
FMIXING
40
LEVSHIFT
3 1
TOLDEE
9
MAXCYCLE
2000
ENDSCF

Block 3 de
l'input : calculs
SCF

ANNEXE

« INPUT » utilisée pour le SnO₂ bulk avec déficit en oxygène.

BULK SnO2

CRYSTAL

0 0 0

136

4.734 3.186

2

250 0. 0. 0.

208 0.31 0.31 0.

SCELPHONO

2 0 0

0 2 0

0 0 2

FREQCALC

INTENS

DIELTENS

3.18 0 0

0 3.18 0

0 0 2.25

REFLECTANCE

REFLDIR

1

1

END

END

END

208 2

DURAND

0 1 4 6. 1.

23.711274 0.016944 0.026384

6.226854 -0.161506 0.115073

2.108452 0.112376 0.298993

0.706472 0.669954 0.470880

ANNEXE

0 1 1 0. 1.
0.2103 1.0 1.0
250 2
DURAND
0 1 3 4 1
1.4671875 0.6357 0.222275
1.166 -0.9845625 -0.4304
0.25171875 0.6086 0.6241
0 1 1 0 1
0.15 1 1
99 0
GHOSTS
2
18 26
END
SCFDIR
DFT
B3LYP
END
SHRINK
6 6
FMIXING
40
LEVSHIFT
3 1
TOLDEE
7
MAXCYCLE
2000
ENDSCF

ANNEXE

« INPUT » utilisée pour le tenseur d'élasticité avec déficit.

BULK SnO2 IR

CRYSTAL

0 0 0

136

4.734 3.186

2

250 0.0 0.0 0.0

208 0.31 0.31 0.00

SCELPHONO

2 0 0

0 2 0

0 0 2

ELASTCON

END

END

208 2

DURAND

0 1 4 6. 1.

23.711274 0.016944 0.026384

6.226854 -0.161506 0.115073

2.108452 0.112376 0.298993

0.706472 0.669954 0.470880

0 1 1 0. 1.

0.2103 1.0 1.0

250 2

DURAND

0 1 3 4 1

1.4671875 0.6357 0.222275

1.166 -0.9845625 -0.4304

0.25171875 0.6086 0.6241

0 1 1 0 1

0.15 1 1

ANNEXE

99 0

GHOSTS

2

18 26

ENDBS

SCFDIR

DFT

B3LYP

END

SHRINK

4 4

FMIXING

40

LEVSHIFT

10 1

MAXCYCLE

2000

ENDSCF

Bibliographie

- [1] L.-B. Shi, G.-Q. Qi, H.-K. Dong, *Mat. Sci. in S.C. Pro.* 16(2013) 877-883.
- [2] H. H. Nguyen, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, *Phys. Rev. B* 73, 132404(2006).
- [3] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, K.M. Reddy, *Phys. Rev. B* 72, 075203 (2005).
- [4] D.-D. Lee, W.-Y Chung and B.-K. Sohn, *Sensors and Actuators B*, 13-14(1993), 252-255.
- [5] M. Anton and B. Büdy, Sohn, *Sensors and Actuators B*, 13-14(1993), 252-255.
- [6] K.-C. Zhang, Y.Liu, Y.-F. and Y. Zhu, *J. App. Phys.* 113,053713(2013).
- [7] H. Wang, Y. Yan, Y.S. Mohammed, X.Du, K. Li, H. Jin, *J Mag. And Mag . Mat.* 321 (2009) 3114-3119.
- [8] W.-Z. Xiao, H. Luo, J.-Y. And D. Shuang, *Eu. Phys. J. B*, 80,337-341(2011).
- [9] R. White. *J. Mag. Mag. Mater.* 209, 1, 2000.
- [10] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University press, Cambridge, 1966.
- [11] F. J. Arlinghaus, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 931.
- [12] Wang Jianhua, "XPS Invertigation of Segregation of Sb in SnO₂ powders", *Journal of science and technology. Sci. Ed.* Feb. 2008.
- [13] S. Laazeb, *Mémoire de Master, Université Blida1* (2015).
- [14] K. Bouachria, *Mémoire de Master, Université Blida1* (2015).
- [15] M.A. Yildirim, et al. *Solid State Sciences* 14 (2012) 1282-1288.
- [16] Donglin Guo, Chenguo Hu, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6987–6992.

- [17] K.A. Mishji et al, Journal of Electron Devices, Vol. 14, 2012, pp. 1170-1177
- [18] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, March 2003, p. 45 – 54.
- [19] S. Elhelli, Mémoire master, université kasdi merbah Ouargla, (2014).
- [20] S. Sujatha Lekshmy, Georgi P. Daniel a, K. Joy, Applied Surface Science 274 (2013) 95–100.
- [21] M. Didi, Mémoire de Master, Université Blida1 (2015)
- [22] Dr.Adawiya J. Haider Eng. & Tech. Journal, Vol.31, No. 2013.
- [23] S. Yahiaoui, Mémoire magister, université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [24] B.Cheng, C.Xie, L.Fang, Y.Xiao, S.Lei, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 713-717.
- [25] N. Bouchelarem, Mémoire Master Université de Blida 1, 2015.
- [26] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F.J.Schmitte, Thin Solid Films121 (1984) 217-225.
- [27] F. Bouamra. Thèse de Doctorat Université de Blida 1, 2014.
- [28] A. Boumeddiene. Thèse de Doctorat Université de Blida 1, 2014.
- [29] M. Batzill, et al, Phys. Rev. B 72,165414(2005)
- [30] D.S. Ginley, C. Bright, MRSBull, 25(2000)15.
- [31] L.Z. Liua- X.L et al. Applied Surface Science 347 (2015) 265–268
- [32] Renaud Schleck Thèse de doctorat Univ. Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2010)
- [33] A.ayeshamarian et al. spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy 118(2014) 1135.
- [34] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172(1927).
- [35] N. Ozcan et al. Phys. Rev. B 81 (2010) 235202.
- [36] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc (1927)23,452.

- [37] E. Fermi, Z. Physik 48(1928), 73-79.
- [38] Hadrien perron. Thèse de Doctorat, Université de Paris 11 orsay 2007
- [39] P. Hohenberg et W. Khon. Phys. Rev B136 :864, 1964.
- [40] W. Kohn. Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5,(1999).
- [41] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, B37, 785. (1988).
- [42] A. D. Beck, Phys. Rev. B38, 3098. (1988).
- [43] CRYSTAL09 User's Manual March 12, 2010. R. Dovesi, V.R.Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Clivalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell.
- [44] John Wiley & Sons, Ltd. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications 2004.
- [45] Manjusha N. Dole et al. Volume 7, Issue 2(2011); Article-029 ISSN 0976 – 044X
- [46] 'nae`l Gouadec et Philippe Colomban. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) 1e56
- [47] Ra_aele Resta et David Vanderbilt. Springer-Verlag, 2007
- [48] M. O. Katanae vul. Gubkina, 8, Moscow, 119991, Russia (2012)
- [49] Pierre Labeguerie. Thèse de Doctorat, Université de pau et des pays de L'adour (2005)
- [50] Lorenzo Maschio et al. The journal of chimical Physics 137, 204113 (2012)
- [51] K. Barkat, Mémoire de Master, Université Blida1 (2016)
- [52] I. Erdem et al. Journal of Alloys and Compounds 633 (2015) 272–279
- [53] R.S.Katiyar et al. Solid St. Phys.1971, Vol.4.Printed in Great Britain
- [54] L.Z.Liu et al. Applied Surface Science 347(2015)265-268.

