UNIVERSITE YAHYA FARÉS DE MÉDÉA
FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÉRE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de :

Master En Physique

Spécialité :

Physique des matériaux

Par :

Benzid Heba

Thème :

Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain par DFT

Soutenu publiquement le :20 /06 /2026, devant le jury composé de :

Dr. HOUATIS Djamel	MCA Univ. Yahia FARES -Médéa	**Président**
Dr. AHMED Ammar Mohamed	MCA Univ. Yahia FARES -Médéa	**Examinateur**
Dr. HAIRECHE Sofiane	MCA Univ. Yahia FARES -Médéa	**Encadreur**

Année universitaire : 2025 / 2026

Dédicace

Je dédie ce modeste travail
À toutes les personnes qui ont cru en moi .
À mon père, qu'Allah lui fasse miséricorde, qui n'a eu d'autre souhait que de me voir réussir et m'épanouir.
À ma mère, mon paradis, qui m'a entourée de son amour, de son soutien et de ses encouragements tout au long de mes années d'études.
À mes sœurs Deniazade, Zineb, Rania, Manel et Rebiha, ainsi qu'à mon institutrice, et à tous les enfants de mes sœurs que je porte dans mon cœur.
À mon frère Yazid, mon pilier, mon soutien et mon second père, ainsi qu'à mes frères Youssef, Salim, Amine.
À mes amies : Rania, Thouraya, Souhila, Rihab, Asma, Salima et Sihame, ainsi qu'à tous mes amis et collègues.
À mes professeurs, ainsi qu'à toutes les enseignantes et tous les enseignants qui ont contribué à notre formation avec dévouement.
À toute ma famille, et à tous ceux que j'aime sincèrement.
Et enfin, à moi-même.

BENZID Hiba

Remerciements

Louange à Allah, le Premier et le Dernier, qui m'a accordé la force et la détermination nécessaires pour poursuivre ce chemin sous la lumière de Sa guidance et de Sa miséricorde.

J'adresse mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, **Dr. Haireche Sofiane**, qui m'a offert l'honneur de compter parmi ses étudiants et qui m'a constamment entouré de ses précieux conseils, de son expertise, de sa patience et de ses discussions scientifiques enrichissantes. Son accompagnement a joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail ainsi que dans mon parcours académique. Son soutien et ses encouragements resteront à jamais gravés dans ma mémoire. Ce fut un grand honneur et un immense privilège de travailler et d'étudier sous sa direction.

J'adresse également mes vifs remerciements à **Dr. Houatis Djamel**, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en consacrant son temps à l'évaluation de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à **Dr. Ahmed Ammar Mohamed** pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement **Dr. Zitouni** pour le temps qu'il nous a consacré ainsi que pour son aide précieuse chaque fois que nous avons rencontré des difficultés au cours de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **Louz Khadidja**, ingénieure de laboratoire, ainsi qu'à l'ensemble des enseignants de physique du Département des Sciences de la Matière de l'Université de Médéa, pour les connaissances précieuses qu'ils nous ont transmises, pour la richesse de leur enseignement tout au long de notre formation académique, ainsi que pour leurs efforts remarquables visant à instaurer un environnement d'apprentissage fondé sur la coopération, le respect et la convivialité.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'Université de Médéa, qui m'a accueilli tout au long de mon parcours universitaire et m'a offert un environnement académique stimulant, propice à l'acquisition des connaissances, au développement de l'esprit scientifique et à l'épanouissement personnel. Je lui exprime toute ma gratitude pour les conditions favorables qu'elle a mises à la disposition des étudiants en matière d'enseignement et de recherche scientifique, lesquelles ont joué un rôle essentiel dans ma

formation académique et dans l'aboutissement de ce travail.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance à tous mes instituteurs, enseignants et professeurs qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours scolaire et universitaire, depuis l'école primaire jusqu'à l'enseignement supérieur, et qui ont contribué à bâtir les fondements de ma formation et de mon éducation.

Je n'oublie pas d'adresser mes sincères remerciements à tous mes amis et collègues qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de notre parcours académique, ainsi que pour tous les beaux souvenirs que nous avons partagés. Que chacun d'eux sache qu'il occupe une place particulière dans mon cœur et dans ma mémoire.

Enfin, du fond du cœur, j'adresse mes remerciements et ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

Résumé

Cette étude présente une investigation théorique des propriétés électroniques, élastiques et optiques du composé SnO_2 à l'aide de la méthode des premiers principes (*ab initio*) basé e sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été réalisés avec le code CASTEP en utilisant principalement l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), ainsi que la correction de Hubbard (GGA+U) afin d'améliorer l'estimation de la bande interdite.

Les simulations ont été effectuées sur la cellule élémentaire avec une énergie de coupure de 600 eV et un maillage de points k de $6 \times 6 \times 6$, ainsi que sur une supercellule $(2 \times 2 \times 1)$ avec une énergie de coupure de 750 eV et un maillage $3 \times 3 \times 4$.

Après optimisation géométrique, les propriétés électroniques ont été analysées à travers la structure de bandes, la densité des états (DOS) et la densité de charge électronique. Les résultats montrent que la bande interdite calculée par GGA-PBE est de 1,248 eV pour la cellule élémentaire et de 1,25 eV pour la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$. L'application de la correction GGA+U conduit à des valeurs de 3,613 eV et 3,673 eV, respectivement, en bon accord avec les données expérimentales, confirmant le caractère semiconducteur du SnO_2. L'analyse de la densité des états a permis d'identifier les contributions orbitalaires dominantes, tandis que la densité de charge électronique a révélé le caractère essentiellement ionique des liaisons chimiques.

Les constantes élastiques C_{ij} indiquent que le matériau possède une bonne stabilité mécanique et une rigidité élevée. L'étude des propriétés optiques, notamment la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la transmittance, met en évidence une forte transparence dans le domaine visible et une faible réflectivité. Ces résultats soulignent l'intérêt du SnO_2 pour les applications électroniques, les électrodes transparentes conductrices et les cellules solaires.

Mots-clés : SnO_2, DFT, CASTEP, GGA-PBE, GGA+U, bande interdite.

ملخص

تُقدِّم هذه الدراسة استقصاءً نظرياً للخصائص الإلكترونية والمرنة والبصرية لمركب SnO_2 باستخدام منهجية المبادئ الأولى المعتمدة على نظرية دالة الكثافة (DFT)، وقد أُجريت الحسابات باستعمال برنامج CASTEP، بالاعتماد أساساً على تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE)، إضافةً إلى تصحيح هوبارد (GGA+U) بهدف تحسين تقدير فجوة الطاقة.

أُنجزت عمليات المحاكاة على الخلية الأولية باستخدام طاقة قطع مقدارها 600 eV وشبكة نقاط k من الرتبة $6 \times 6 \times 6$، كما أُجريت على خلية فائقة ذات الأبعاد $(1 \times 2 \times 2)$ باستعمال طاقة قطع قدرها 750 eV وشبكة نقاط k من الرتبة $4 \times 3 \times 3$.

بعد إجراء التحسين الهندسي للبنية، تم تحليل الخصائص الإلكترونية من خلال بنية الحزم الإلكترونية، وكثافة الحالات، وكثافة الشحنة الإلكترونية. وتُظهر النتائج أن فجوة الطاقة المحسوبة باستعمال GGA-PBE تبلغ 1.248 eV بالنسبة للخلية الأولية و1.25 eV بالنسبة للخلية الفائقة $(1 \times 2 \times 2)$. أما تطبيق تصحيح هوبارد (GGA+U) فقد أفضى إلى قيمتي 3.613 eV و3.673 eV على التوالي، في توافق جيد مع المعطيات التجريبية، مما يؤكد الطبيعة شبه الموصلة لمركب SnO_2. كما مكّن تحليل كثافة الحالات من تحديد المساهمات المدارية السائدة، في حين كشفت كثافة الشحنة الإلكترونية عن الطابع الأيوني الغالب للروابط الكيميائية.

وتُشير ثوابت المرونة C_{ij} إلى أن المادة تتمتع باستقرار ميكانيكي جيد وصلابة مرتفعة. كما تُبرز دراسة الخصائص البصرية، ولا سيما الدالة العازلية، ومعامل الانكسار، ومعامل الامتصاص، والنفاذية الضوئية، درجةً عالية من الشفافية في المجال المرئي وانعكاسيةً منخفضة. وتؤكد هذه النتائج الأهمية التطبيقية لمركب SnO_2 في مجالات الإلكترونيات، والأقطاب الشفافة الموصلة، والخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية: SnO_2، DFT، CASTEP، GGA-PBE، GGA+U، فجوة الطاقة.

Abstract

This study presents a theoretical investigation of the electronic, elastic, and optical properties of SnO_2 using the *ab initio* first-principles method based on Density Functional Theory (DFT). The calculations were performed using the CASTEP code, mainly within the framework of the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE). In addition, the Hubbard correction (GGA+U) was employed to improve the estimation of the band gap.

The simulations were carried out on the primitive cell using a cutoff energy of 600 eV and a $6 \times 6 \times 6$ k-point mesh, as well as on a $(2 \times 2 \times 1)$ supercell with a cutoff energy of 750 eV and a $3 \times 3 \times 4$ k-point mesh.

After geometric optimization, the electronic properties were analyzed through the band structure, density of states (DOS), and electronic charge density. The results show that the band gap calculated using GGA-PBE is 1.248 eV for the primitive cell and 1.25 eV for the $(2 \times 2 \times 1)$ supercell. The application of the GGA+U correction increases these values to 3.613 eV and 3.673 eV, respectively, in good agreement with experimental data, confirming the semiconducting nature of SnO_2. The density of states analysis allowed the identification of the dominant orbital contributions, while the electronic charge density revealed the predominantly ionic character of the chemical bonds.

The calculated elastic constants C_{ij} indicate that the material possesses good mechanical stability and high rigidity. The investigation of the optical properties, including the dielectric function, refractive index, absorption coefficient, and transmittance, reveals high transparency in the visible region and low reflectivity. These findings highlight the potential of SnO_2 for applications in electronic devices, transparent conductive electrodes, and solar cells.

Keywords : SnO_2, DFT, CASTEP, GGA-PBE, GGA+U, band gap.

Table des matières

Remerciements ii

Résumé iv

Abstract vi

Abréviations et symboles xiii

Introduction Générale 1

1 Bibliographie de l'oxyde d'étain 3

1.1 Matériaux conducteurs et antireflets 4

1.1.1 Conductivité électrique 4

1.1.2 Transmission optique 5

1.2 Formes des TCO utilisés en microélectronique 5

1.3 Oxyde d'étain dans l'écorce terrestre 6

1.3.1 Contexte géologique de l'oxyde d'étain (SnO_2) 6

1.3.2 Structure cristalline du SnO_2 7

1.4 Différentes techniques d'élaboration 8

1.4.1 Synthèse des structures unidimensionnelles (1D) 8

1.4.2 Synthèse des structures bidimensionnelles (2D) 9

1.4.3 Synthèse des structures tridimensionnelles (3D) 9

1.5 Applications technologiques 10

1.5.1 Capteurs de gaz et dispositifs électroniques 10

1.5.2 Catalyse et applications chimiques 11

1.5.3 Stockage d'énergie et batteries 11

1.5.4 Applications photovoltaïques 11

1.6 Choix du SnO_2 parmi les autres matériaux TCO 12

1.6.1 Propriétés optiques et conductivité 12

1.6.2 Stabilité chimique et thermique 12

1.6.3 Existence et coût 12
1.7 Dopage de l'oxyde d'étain (SnO_2) 12
1.7.1 Principe du dopage du SnO_2 13
1.7.2 Dopage par des éléments non métalliques 13
1.7.3 Dopage par des éléments métalliques 13
1.7.4 Effet du dopage sur les propriétés du SnO_2 14
1.8 Propriétés physiques de l'oxyde d'étain (SnO_2) 15
1.8.1 Propriétés physiques du SnO_2 15
1.8.2 Propriétés structurales 15
1.8.3 Propriétés électroniques 15
1.8.4 Propriétés élastiques 16
1.8.5 Propriétés optiques 17
1.9 Autres propriétés du SnO_2 18
1.9.1 Propriétés thermiques du SnO_2 18
1.9.2 Propriétés magnétiques du SnO_2 19
1.9.3 Propriétés chimiques et stabilité environnementale 19
1.9.4 Propriétés multifonctionnelles et perspectives 20

2 Fondements théoriques de la DFT 21
2.1 Introduction 22
2.2 Équation de Schrödinger 22
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer 24
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) 24
2.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 26
2.5.1 1er théorème de Hohenberg–Kohn 26
2.5.2 2ème théorème de Hohenberg–Kohn 27
2.6 Approximation de Kohn et Sham 28
2.7 Terme d'échange et de corrélation E_{XC} 29
2.7.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) 29
2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 30
2.8 Théorème de Bloch 30
2.9 Approximation des ondes planes (PW) 31
2.10 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes 31
2.11 Approximation du pseudo-potentiel (PP) 32
2.12 Choix et description de code CASTEP 33
2.12.1 Choix de code CASTEP 33

2.12.2 Description du code CASTEP 33
2.12.3 Conditions nécessaires de calculs 34
2.12.4 Propriétés physiques obtenues par CASTEP 36
2.13 Code de calculs CASTEP 36
2.14 Conclusion 37

3 Résultats et discussions **38**
3.1 Introduction 39
3.2 Détails de calcul et Modèle géométrique 39
3.2.1 Test de convergence de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ 39
3.2.2 Test de convergence du nombre de points $N_{\mathbf{kpt}}$ 40
3.2.3 Optimisation géométrique 41
3.3 Propriétés électroniques 41
3.3.1 Structure de bandes d'énergie 42
3.3.2 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) 44
3.3.3 Densité de charges 45
3.4 Propriétés élastiques 47
3.4.1 Constantes élastiques C_{ij} 47
3.4.2 Propriétés mécaniques 49
3.5 Propriétés optiques 51
3.5.1 Fonction diélectrique 51
3.5.2 Conductivité optique 51
3.5.3 Indice de réfraction 52
3.5.4 Spectre d'absorption 54
3.5.5 Transmission optique 55
3.6 Conclusion 56

Conclusion Générale **57**

Table des figures

1.1 Différentes formes de l'oxyde d'étain SnO_2 de cassitérite (a) et de poudre (b) [33, 34]. 7
1.2 Cellule élémentaire de SnO_2 utilisé par VESTA. 8
1.3 Structure de bandes de SnO_2 16
1.4 Variation des constantes élastiques (Cij) (a) et des propriétés mécaniques (Y, G et B) (b) du SnO_2 en fonction de la pression. 17
1.5 Propriétés optiques de SnO_2 [77]. 18

3.1 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure 40
3.2 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points $N_{\mathbf{kpt}}$ 40
3.3 Structures cristallines de SnO_2 41
3.4 Zones de Brillouin du SnO_2. 42
3.5 Structure de bandes du SnO_2 calculée par la méthode GGA-PBE pour la maille élémentaire et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$. 43
3.6 Structure de bandes du SnO_2 calculée par la méthode GGA+U pour la maille élémentaire(a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b). 43
3.7 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de SnO_2 : (a) maille élémentaire, (b) supercellule $(2 \times 2 \times 1)$ 45
3.8 densite de charge de SnO_2 46
3.9 Fonction diélectrique de SnO_2 pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b). 52
3.10 conductivité optique de SnO_2 pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b). 52
3.11 Indice de réfraction n et coefficient d'extinction κ de SnO_2 en fonction de l'énergie des photons incidents 53
3.12 Courbe d'absorption optique $\alpha(\omega)$ de SnO_2 en fonction de l'énergie des photons incidents pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b). 54

3.13 Courbe de transmission $T(\%)$ de SnO_2 en fonction de la longueur d'onde pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b). 55

Liste des tableaux

1.1 Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (1D, 2D, 3D), méthodes de synthèse, morphologies et applications. 10
1.2 Valeurs caractéristiques de la conductivité électrique après dopage non métallique de SnO_2. 13
1.3 Valeurs caractéristiques de la conductivité électrique après dopage métallique de SnO_2. 14
1.4 Quelques propriétés thermiques du SnO_2 [79]. 19
1.5 Quelques propriétés magnétiques du SnO_2 [81]. 19
1.6 Quelques propriétés et stabilité environnementale du SnO_2 [82]. 20

2.1 Comparaison de quelques codes de calcul. 33
2.2 Quelques propriétés obtenues avec CASTEP 36

3.1 Comparaison des énergies de bande interdite (E_g) de SnO_2 obtenues par différentes méthodes expérimentales et théoriques 44
3.2 Comparaison des constantes élastiques (en GPa) de SnO_2 avec d'autres travaux expérimentales et théorique. 48
3.3 Comparaison des propriétés mécaniques de SnO_2 (en GPa, sauf le coefficient de Poisson) 50

Abréviations et symboles

APW : Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DOS : Densité d'états (Density of States)

E : Module de Young (Young Modulus)

$E_{Cut-off}$: Énergie de coupure (Energy cut-off)

E_g : Énergie du gap (Energy band gap)

E_{xc} : Énergie d'échange et corrélation

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

$PDOS$: Densité d'états partielle (Partial Density of States)

PP : Pseudo-potentiel (Pseudopotential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

$TDOS$: Densité d'états totale (Total Density of States)

H_e : Hamiltonien électronique

V_{n-n} : Potentiel d'interaction noyau-noyau

V_{e-n} : Potentiel d'interaction électron-noyau

V_{eff} : Potentiel effectif

V_{ext} : Potentiel extérieur

V_H : Potentiel de Hartree

V_{xc} : Potentiel d'échange et corrélation

Sn : Étain

SnO : Oxyde d'étain

SnO_2 : Dioxyde d'étain

T_e : Énergie cinétique des électrons

T_n : Énergie cinétique des noyaux

$T(\rho)$: Fonctionnelle d'énergie cinétique

υ : Coefficient de Poisson (Poisson ratio)

ρ : Densité d'état

$\rho(\vec{r})$: Densité électronique

μ : Module de cisaillement

ψ : Fonction d'onde du système

ψ_e : Fonction d'onde électronique

ε_{xc} : Densité d'énergie d'échange et corrélation

ε_x : Densité d'énergie d'échange

ε_c : Densité d'énergie de corrélation

$\Phi_i(\vec{r})$: Orbitale de Kohn-Sham

Introduction Générale

Les oxydes conducteurs transparents (Transparent Conducting Oxides, TCO) constituent une classe de matériaux fondamentaux dans le domaine de l'optoélectronique moderne. Ils se distinguent par une combinaison rare de propriétés physiques habituellement antagonistes, à savoir une forte transparence optique dans le domaine du visible, généralement supérieure à 80 %, associée à une conductivité électrique élevée, ajustable par dopage. Cette dualité remarquable est directement liée à leur structure électronique caractérisée par une large bande interdite ($E_g > 3$ eV), ce qui leur confère un intérêt majeur pour de nombreuses applications technologiques [1, 2].

Parmi les matériaux appartenant à cette famille, le dioxyde d'étain (SnO_2) occupe une place importante en raison de ses propriétés physiques et chimiques particulièrement attractives. À l'état naturel, il se présente sous forme du minéral cassitérite et cristallise dans une structure de type rutile de symétrie tétragonale appartenant au groupe d'espace $P4_2/mnm$ [3, 4]. En plus de son abondance naturelle et de son faible coût de production comparé à d'autres matériaux conducteurs transparents tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), le SnO_2 se distingue par sa stabilité chimique élevée, sa robustesse thermique et sa résistance aux environnements agressifs [5, 6].

Grâce à cet ensemble de propriétés, le dioxyde d'étain est largement exploité dans de nombreuses applications technologiques avancées, notamment dans les cellules photovoltaïques, les dispositifs d'affichage tels que les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes (LED), les systèmes de stockage d'énergie, ainsi que les capteurs de gaz à haute sensibilité [7].

Malgré les progrès significatifs réalisés sur le plan expérimental, la compréhension approfondie des mécanismes fondamentaux régissant les propriétés du SnO_2 nécessite une approche théorique rigoureuse. Dans ce contexte, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory, DFT) s'est imposée comme un outil incontournable pour l'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux à l'échelle atomique . Cependant, les calculs DFT standards basés sur les fonctionnelles GGA présentent souvent une sous-estimation de la bande interdite des semi-conducteurs et oxydes

[8].

Pour remédier à cette limitation, plusieurs approches correctives ont été proposées, notamment la correction de Hubbard (DFT+U), qui permet une amélioration significative de la description des propriétés électroniques des oxydes métalliques [9, 10].

Dans le cadre de cette étude, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du dioxyde d'étain sont examinées à l'aide de calculs ab initio basés sur la DFT. Une attention particulière est portée à l'influence des paramètres de calcul ainsi qu'à l'amélioration de la description de la structure électronique par l'introduction de la correction de Hubbard (DFT+U), permettant une estimation plus réaliste de la bande interdite et une meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux.

Ce travail est structuré en trois chapitres complémentaires. Le premier chapitre présente une étude bibliographique détaillée du dioxyde d'étain (SnO_2), en abordant son origine géologique, sa structure cristalline, ses différentes méthodes de synthèse, ainsi que ses propriétés physiques et ses principales applications industrielles et technologiques. Le deuxième chapitre est consacré aux bases théoriques et aux méthodes de calcul employées dans cette étude. Après un rappel des principes fondamentaux de la mécanique quantique et de l'approximation de Born-Oppenheimer, il expose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations LDA et GGA, la méthode des ondes planes et des pseudo-potentiels, ainsi que le code de calcul CASTEP utilisé pour les simulations. Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur analyse. Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du SnO_2 y sont étudiées en détail à travers une analyse comparative des structures de bandes électroniques, des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS), des constantes élastiques ainsi que des propriétés optiques telles que l'absorption, la réflectivité et la transmission. L'effet de la correction de Hubbard (DFT+U) sur la structure électronique est également examiné afin de mettre en évidence son rôle dans l'amélioration de la description du gap électronique. Ainsi, ce travail s'inscrit dans l'étude approfondie des propriétés et des mécanismes de fonctionnement du dioxyde d'étain SnO_2 à travers une approche théorique et numérique fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Chapitre 1

Bibliographie de l'oxyde d'étain

Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que SnO_2, ZnO, TiO_2 et In_2O_3 sont des matériaux clés en optoélectronique moderne en raison de leur large bande interdite ($E_g > 3$ eV) [11, 12], de leur forte transparence optique dans le domaine visible (supérieure à 80 %) et de leur conductivité électrique ajustable par dopage [13, 14]. Ces propriétés permettent leur utilisation comme électrodes conductrices transparentes dans les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les dispositifs LED ainsi que les capteurs optiques [15–17].

Parmi ces matériaux, le dioxyde d'étain (SnO_2) se distingue par sa grande stabilité chimique, son abondance naturelle sous forme de cassitérite et son faible coût comparé à l'oxyde d'indium-étain (ITO) [18]. De plus, le SnO_2 peut être synthétisé sous différentes morphologies, telles que les couches minces et les structures nanométriques unidimensionnelles (1D), bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D), permettant ainsi l'optimisation de ses propriétés structurales, électroniques et optiques en fonction de l'application visée [19].

L'étude théorique de ces propriétés, notamment à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), constitue un outil puissant pour comprendre le comportement électronique et optique du SnO_2, et pour orienter son utilisation dans les technologies optoélectroniques avancées [20].

1.1 Matériaux conducteurs et antireflets

1.1.1 Conductivité électrique

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides cristallins dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des isolants et celle des conducteurs, cette propriété dépend essentiellement de leur structure électronique, caractérisée par l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une bande interdite (gap énergétique), généralement comprise entre 0,5 et 4 eV [21]. Le dioxyde d'étain (SnO_2) présente une bande interdite d'environ 3,6 eV [22], ce qui le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette caractéristique lui confère une forte transparence dans le domaine du spectre visible, ce qui le rend particulièrement intéressant pour des applications optiques et électroniques [23].

Par ailleurs, les propriétés électriques des semi-conducteurs peuvent être ajustées par dopage. Ce procédé consiste à introduire des impuretés contrôlées dans le réseau

cristallin afin de modifier la concentration des porteurs de charge (électrons ou trous), permettant ainsi d'adapter le matériau aux applications visées. La conductivité des semi-conducteurs peut être contrôlée par le dopage, qui consiste à introduire des impuretés dans le réseau cristallin :

— Le dopage donneur (Sb, F) conduit à un semi-conducteur de type n, avec une concentration électronique pouvant atteindre 10^{20} cm^{-3} [24].

— Le dopage accepteur (Cu, Ni) peut induire un comportement de type p, bien que celui-ci reste plus difficile à stabiliser dans le SnO_2 en raison des mécanismes de compensation électronique [25].

1.1.2 Transmission optique

Un revêtement antireflet est constitué d'une ou de plusieurs couches minces de matériaux transparents déposées sur une surface optique (telle qu'une lentille, un miroir ou un verre) dans le but de réduire la quantité de lumière réfléchie et, par conséquent, d'augmenter la transmission lumineuse. Ce principe repose sur le phénomène d'interférence optique [26]. L'épaisseur de la couche ainsi que son indice de réfraction sont soigneusement choisis afin que la lumière réfléchie par la surface externe interfère de manière destructive avec celle réfléchie par la surface interne de la couche, ce qui permet d'annuler une grande partie de la réflexion [27].

1.2 Formes des TCO utilisés en microélectronique

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) constituent une famille de matériaux semi-conducteurs caractérisés par la combinaison de deux propriétés essentielles : une forte transparence optique dans le domaine du visible et une conductivité électrique élevée. Cette double fonctionnalité en fait des matériaux incontournables dans le domaine de la microélectronique et de l'optoélectronique, où ils sont utilisés comme électrodes transparentes dans de nombreux dispositifs, notamment les cellules solaires à couches minces, les diodes électroluminescentes (LED), les écrans plats, les transistors à couches minces (TFT), les fenêtres intelligentes ainsi que divers capteurs optiques et électroniques transparents [28].

Les TCO de type n sont les plus largement exploités en raison de leurs excellentes performances électriques et optiques. Les composés les plus représentatifs de cette catégorie sont l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde d'indium (In_2O_3). Ces matériaux possèdent une large bande interdite, générale-

ment supérieure à 3 eV, ce qui leur confère une transparence élevée dans le domaine visible. Leur conductivité électrique résulte principalement de défauts intrinsèques, tels que les lacunes en oxygène, ou d'un dopage contrôlé par des éléments donneurs, comme l'aluminium dans le ZnO (AZO) ou l'antimoine dans le SnO_2 (ATO) [29].

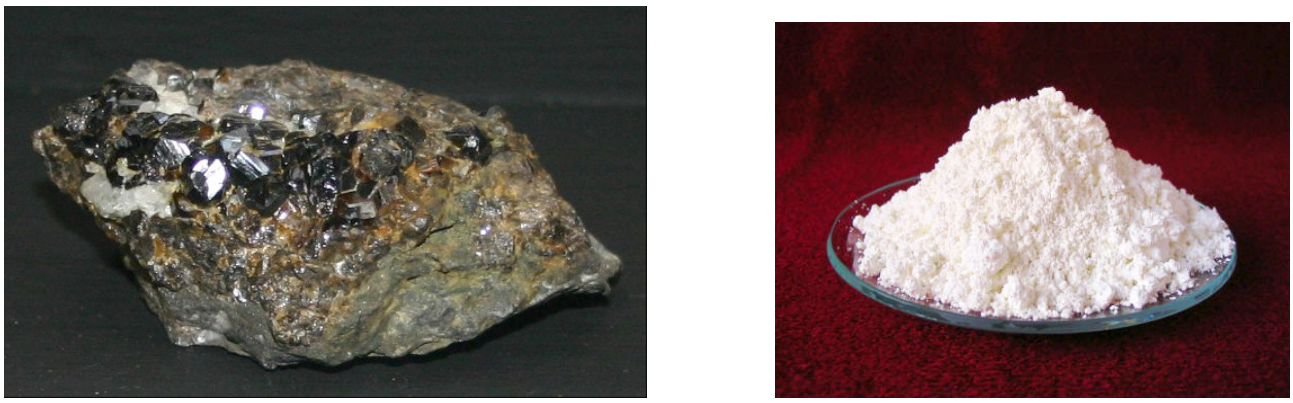
Selon les applications visées, les TCO peuvent être élaborés sous différentes formes structurales. Les couches minces constituent la forme la plus répandue dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques grâce à leur faible épaisseur et à leurs excellentes propriétés de conduction. Les matériaux massifs sont principalement utilisés pour les études fondamentales visant à comprendre leurs propriétés physiques et électroniques. Les nanostructures, telles que les nanofils, les nanotiges, les nanoparticules et les couches bidimensionnelles, offrent une surface spécifique élevée particulièrement adaptée aux capteurs de gaz, à la photocatalyse et aux dispositifs nanoélectroniques. Enfin, les procédés de synthèse chimique, notamment la méthode sol-gel, permettent d'obtenir des matériaux sous forme moléculaire ou hybride, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la fabrication de revêtements fonctionnels et de matériaux multifonctionnels [30].

Parmi l'ensemble des oxydes conducteurs transparents, le SnO_2 occupe une place privilégiée en raison de sa grande stabilité chimique, de sa bonne résistance aux environnements oxydants, de son abondance relative et de ses excellentes propriétés optiques et électriques. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour un large éventail d'applications en microélectronique, en optoélectronique et dans les technologies de détection. L'étude des différentes formes structurales de ce matériau contribue ainsi au développement de dispositifs transparents toujours plus performants et adaptés aux exigences des technologies modernes [31].

1.3 Oxyde d'étain dans l'écorce terrestre

1.3.1 Contexte géologique de l'oxyde d'étain (SnO_2)

L'oxyde d'étain (SnO_2), connu en minéralogie sous le nom de cassitérite, constitue la principale forme naturelle de l'étain dans la croûte terrestre [32]. L'oxyde d'étain (SnO_2), connu en minéralogie sous le nom de cassitérite, constitue la principale forme naturelle de l'étain dans la croûte terrestre. Comme l'illustre la figure 1.1, l'oxyde d'étain peut se présenter sous forme de cassitérite naturelle (a) ou sous forme de poudre (b), utilisée dans diverses applications technologiques.



(a) (b)

Figure 1.1 – Différentes formes de l'oxyde d'étain SnO_2 de cassitérite (a) et de poudre (b) [33, 34].

La cassitérite est également associée à des contextes magmatiques, notamment dans les granites riches en étain, ce qui explique sa large distribution géologique. Elle est fréquemment observée en étroite association avec des granites différenciés, des pegmatites et des systèmes de greisen, où les conditions physicochimiques des fluides favorisent la stabilisation de l'étain sous forme Sn^{4+} et sa précipitation sous forme de cassitérite. Des travaux récents basés sur la géochimie et les isotopes de l'étain montrent que la cassitérite constitue un excellent traceur de l'évolution des fluides magmatiques ainsi que de l'origine crustale des minéralisations stannifères [35]. Par ailleurs, la cassitérite peut également se concentrer dans des gisements secondaires détritiques, formés par l'altération, l'érosion et le transport mécanique des gisements primaires. Cette concentration est favorisée par sa forte densité et sa grande résistance chimique [36]. Ces études récentes soulignent l'importance des sources naturelles de SnO_2 pour la compréhension des processus métallogéniques ainsi que pour l'évaluation des ressources stratégiques en étain à l'échelle mondialec [37]

1.3.2 Structure cristalline du SnO_2

La structure cristalline du dioxyde d'étain (SnO_2), la plus couramment rencontrée dans les applications technologiques, appartenant à un système tétragonal (rutile). Son groupe d'espace est $P4_2/mnm$. Les paramètres de maille sont $a = b = 4{,}737$ Å et $c = 3{,}186$ Å, avec $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ [38, 39]. La maille élémentaire contient six atomes, dont deux atomes d'étain (Sn) et quatre atomes d'oxygène (O) figure1.2. Les atomes d'étain occupent les positions (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2), tandis que les atomes d'oxygène se situent aux positions (0.305,0.305,0), (0.695,0.695,0), (0.165,0.805,1/2) et (0.805,0.195,1/2). Le SnO_2 est un semi-conducteur de type n à large bande interdite et présente une phase unique

stable à pression ambiante [37, 40].

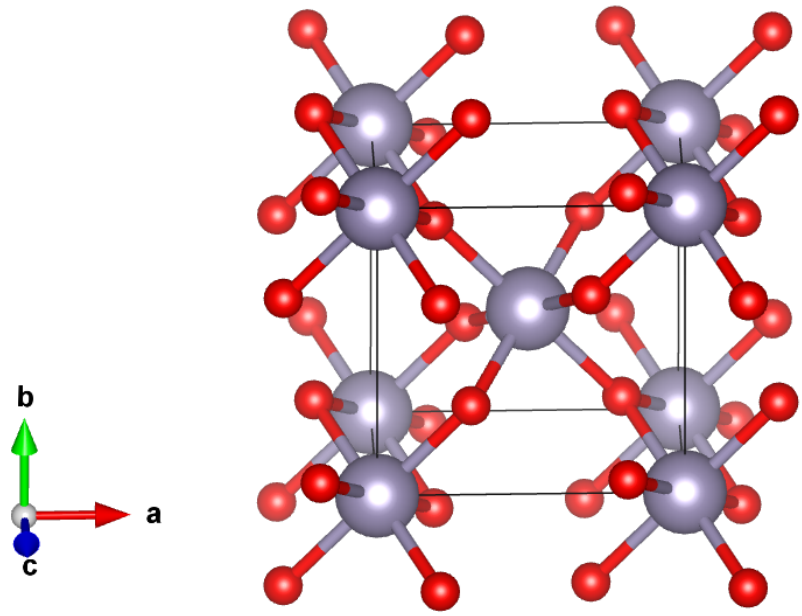


Figure 1.2 – Cellule élémentaire de SnO_2 utilisé par VESTA.

1.4 Différentes techniques d'élaboration

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau polyvalent qui peut être synthétisé expérimentalement sous plusieurs morphologies selon la méthode de fabrication choisie. La morphologie du matériau influence directement ses propriétés physico-chimiques, sa surface spécifique ainsi que ses applications industrielles et électroniques. Les principales morphologies étudiées sont les structures unidimensionnelles (1D), bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D).

1.4.1 Synthèse des structures unidimensionnelles (1D)

Les structures 1D incluent principalement les nanofils, nanorods et nanotubes. Ces formes sont caractérisées par une longueur largement supérieure à leur diamètre ou épaisseur, ce qui leur confère des propriétés électroniques et optiques remarquables. Les méthodes les plus utilisées pour leur synthèse sont :

— **Synthèse hydrothermale** : elle consiste à dissoudre des précurseurs chimiques dans un solvant à haute température et pression. Les conditions contrôlées permettent la formation homogène de nanofils de SnO_2.

— **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : les précurseurs gazeux réagissent sur un substrat chauffé afin de former des nanorods. Cette technique permet un

contrôle précis de la taille et de l'orientation cristalline.

— **Croissance vapeurliquidesolide (VLS)** : un catalyseur métallique facilite la croissance de nanofils à partir des vapeurs de précurseurs.

Ces structures 1D sont largement utilisées dans les capteurs de gaz, les dispositifs photovoltaïques et les électrodes pour batteries, en raison de leur conductivité et de leur grande surface spécifique [41].

1.4.2 Synthèse des structures bidimensionnelles (2D)

Les structures 2D comprennent les nanosheets, nanofeuillets et nanoplates. Elles possèdent une épaisseur nanométrique et une grande surface latérale, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications nécessitant des interactions de surface importantes. Les méthodes principales de synthèse sont :

— **Synthèse solvothermale** : similaire à la méthode hydrothermale, mais utilisant des solvants organiques afin de mieux contrôler la croissance des feuillets.

— **Croissance couche par couche** : permet l'élaboration de films minces réguliers de SnO_2 sur un substrat, particulièrement utilisés en électronique.

— **Exfoliation contrôlée** : des cristaux préexistants sont séparés mécaniquement ou chimiquement afin d'obtenir des nanosheets minces.

Les structures 2D sont largement utilisées dans la catalyse, les capteurs optiques et chimiques, ainsi que comme matériaux d'anodes dans les batteries lithium-ion [42].

1.4.3 Synthèse des structures tridimensionnelles (3D)

Les structures 3D regroupent les réseaux poreux, les microstructures hiérarchiques et les agrégats auto-assemblés. Elles offrent une grande surface spécifique globale et améliorent la diffusion des réactifs au sein du matériau. Les principales méthodes de synthèse sont :

— **Solgel** : les précurseurs chimiques sont transformés en gel, puis calcinés pour former des architectures 3D poreuses.

— **Spray pyrolysis** : une solution contenant le précurseur est pulvérisée dans une flamme ou un four, donnant naissance à des particules sphériques ou des structures hiérarchiques.

— **Auto-assemblage avec agents structurants** : l'utilisation de tensioactifs ou de polymères permet d'orienter la formation de microstructures complexes.

Les structures 3D sont particulièrement utilisées dans la catalyse hétérogène, les électrodes de batteries et les dispositifs de stockage d'énergie, grâce à leur stabilité méca-

nique et à leur grande surface spécifique. Le tableau 1.1 présente une classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (1D, 2D et 3D), leurs méthodes de synthèse, leurs morphologies ainsi que leurs principales applications. élevée [43].

Morphologie	**Méthode de synthèse**	**Forme finale**	**Applications principales**
1D	Hydrothermale, CVD, VLS	Nanofils, Nanorods, Nanotubes	Capteur de gaz, photovoltaïque, électrodes batteries
2D	Solvothermale, Croissance couche par couche, Exfoliation	Nanosheets, Nanofeuillets, Nanoplates	Catalyse, capteurs chimiques et optiques, anodes batteries
3D	Sol-gel, Spray pyrolysis, Auto-assemblage	Réseaux poreux, Microstructures hiérarchiques	Catalyse hétérogène, électrodes batteries, stockage d'énergie

Table 1.1 – Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (1D, 2D, 3D), méthodes de synthèse, morphologies et applications.

1.5 Applications technologiques

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau très polyvalent grâce à ses propriétés électriques, optiques et chimiques. Ses différentes morphologies (1D, 2D et 3D) permettent son utilisation dans de nombreuses applications technologiques. Les recherches récentes ont montré que la structure et la taille des nanomatériaux influencent directement leur efficacité dans diverses applications industrielles et scientifiques.

1.5.1 Capteurs de gaz et dispositifs électroniques

Le SnO_2 est largement utilisé dans les capteurs de gaz pour la détection de composés tels que le CO, le NO_2 ou le H_2S. Sa grande surface spécifique et sa conductivité élevée le rendent très sensible aux variations chimiques de l'environnement. Les nanofils et nanorods (1D) sont particulièrement efficaces car ils offrent un chemin de conduction direct et une grande surface de contact avec les gaz [44]. En électronique, le SnO_2 est utilisé dans les transistors à effet de champ (FET) et les dispositifs optoélectroniques, notamment sous forme de nanosheets (2D), qui améliorent la mobilité électronique grâce à leur structure plane et régulière [45].

1.5.2 Catalyse et applications chimiques

Le SnO_2 présente une excellente activité catalytique pour des réactions telles que l'oxydation de composés organiques ou la réduction de polluants. Les structures 2D et 3D, notamment les nanosheets et les architectures poreuses, offrent une grande surface spécifique, ce qui améliore l'efficacité catalytique. Les réseaux hiérarchiques 3D sont particulièrement utilisés en catalyse hétérogène industrielle grâce à leur bonne diffusion des réactifs [46].

1.5.3 Stockage d'énergie et batteries

Grâce à sa conductivité et sa stabilité chimique, le SnO_2 est utilisé dans les électrodes de batteries lithium-ion et sodium-ion. Les structures 1D facilitent le transport des ions, tandis que les architectures 3D offrent une grande surface de stockage et améliorent la cyclabilité des batteries. Les nanosheets 2D sont également efficaces dans les supercondensateurs pour augmenter la densité énergétique [47].

1.5.4 Applications photovoltaïques

Le dioxyde d'étain (SnO_2) constitue un matériau particulièrement prometteur pour les applications photovoltaïques en raison de la combinaison remarquable de ses propriétés optiques et électriques. Sa forte transmittance dans le domaine visible permet le passage d'une grande partie du rayonnement solaire avec des pertes minimales, tandis que sa conductivité électrique assure une collecte et un transport efficaces des charges. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour la fabrication de couches conductrices transparentes utilisées dans les cellules solaires de nouvelle génération. Au-delà du domaine photovoltaïque, le SnO_2 est également largement employé dans les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes (LED) et divers dispositifs optoélectroniques. Il peut être élaboré sous forme de films minces bidimensionnels (2D) ou de structures tridimensionnelles (3D) présentant une surface spécifique élevée. Ces différentes architectures contribuent à l'amélioration simultanée de la transparence optique et des propriétés de conduction électrique, favorisant ainsi une augmentation des performances globales des dispositifs. Grâce à ces atouts, le SnO_2 occupe une place importante dans le développement des technologies photovoltaïques et optoélectroniques modernes [46].

1.6 Choix du SnO_2 parmi les autres matériaux TCO

Les oxydes conducteurs transparents (TCO, *Transparent Conducting Oxides*) sont utilisés dans de nombreuses applications électroniques et optiques, notamment les écrans tactiles, les cellules solaires et les LED. Parmi les principaux TCO, on trouve SnO_2, TiO_2, ZnO, CdO et In_2O_3. Le choix du SnO_2 repose sur plusieurs critères liés à ses propriétés électriques, optiques, chimiques et économiques.

1.6.1 Propriétés optiques et conductivité

Le SnO_2 possède une large bande interdite ($\sim 3{,}6$ eV), ce qui lui confère une excellente transparence dans le domaine visible. Sa conductivité peut être améliorée par dopage, notamment avec le fluor (F :SnO_2). Comparé à d'autres TCO comme ZnO ou In_2O_3, le SnO_2 présente un bon compromis entre transparence et conductivité [48, 49].

1.6.2 Stabilité chimique et thermique

Le SnO_2 est chimiquement stable même dans des environnements acides ou basiques et résiste aux hautes températures. Il est donc plus fiable pour les applications industrielles que certains TCO comme CdO, sensible à l'oxydation, ou ZnO, qui peut se dégrader dans certaines conditions [50, 51].

1.6.3 Existence et coût

Le SnO_2 provient principalement de la cassitérite, un minerai abondant et relativement peu coûteux comparé à l'In_2O_3, dont l'indium est rare et cher. Cette différence s'explique notamment par le fait que l'indium est considéré comme une matière première critique avec une abondance terrestre d'environ 0.25 ppm, ce qui entraîne un coût élevé sur le marché mondial. En revanche, l'étain est nettement plus abondant et son coût industriel reste largement inférieur, ce qui réduit considérablement les frais de production globale. Cet aspect économique est déterminant pour les applications à grande échelle telles que les panneaux solaires et les vitrages conducteurs [52].

1.7 Dopage de l'oxyde d'étain (SnO_2)

Le dopage de l'oxyde d'étain (SnO_2) est une technique largement utilisée pour améliorer ses propriétés électriques, optiques et fonctionnelles. Le SnO_2 pur présente une bonne

transparence optique, mais une conductivité électrique relativement limitée. Le dopage permet d'augmenter la concentration en porteurs de charge et d'adapter le matériau à différentes applications technologiques.

1.7.1 Principe du dopage du SnO_2

Le dopage consiste à introduire une faible quantité d'éléments étrangers (dopants) dans le réseau cristallin du SnO_2. Ces dopants remplacent généralement les ions Sn^{4+} ou occupent des sites interstitiels, ce qui modifie la structure électronique du matériau. Dans la majorité des cas, le dopage du SnO_2 vise à obtenir un comportement de type n, caractérisé par une augmentation des électrons libres [53].

1.7.2 Dopage par des éléments non métalliques

Parmi les dopants non métalliques, le fluor (F) est le plus couramment utilisé. Il remplace partiellement loxygène dans le réseau cristallin, conduisant à la formation de SnO_2 dopé au fluor (FTO). Ce type de dopage améliore fortement la conductivité électrique tout en conservant une excellente transparence optique, ce qui rend le FTO très utilisé dans les cellules solaires, les écrans tactiles et les électrodes transparentes. Le tableau 1.2 présente les valeurs caractéristiques de la conductivité électrique du SnO_2 après dopage non métallique. [54, 55].

Élément dopant	**Conductivité électrique** ($\Omega^{-1} \cdot \mathbf{cm}^{-1}$)	**Réf**
Fluor (F)	$1.0 \times 10^3 - 2.5 \times 10^3$	[56, 57]
Chlore (Cl)	$2.0 \times 10^2 - 5.0 \times 10^2$	[58, 59]

Table 1.2 – Valeurs caractéristiques de la conductivité électrique après dopage non métallique de SnO_2.

1.7.3 Dopage par des éléments métalliques

Le SnO_2 peut également être dopé par des éléments métalliques tels que lantimoine (Sb), laluminium (Al), le gallium (Ga) ou le cuivre (Cu). Le dopage à lantimoine est particulièrement étudié car il permet daugmenter significativement la conductivité électrique sans affecter fortement la transparence. Ces dopants influencent également la taille des grains et la morphologie du matériau [51]. Le tableau 1.3 présente les valeurs caractéristiques de la conductivité électrique du SnO_2 après dopage métallique. [60].

Élément dopant	**Conductivité électrique** ($\Omega^{-1} \cdot \mathbf{cm}^{-1}$)	**Réf**
Antimoine (Sb)	$5.0 \times 10^{2} - 1.8 \times 10^{3}$	[61, 62]
Aluminium (Al)	$1.0 \times 10^{-1} - 1.5 \times 10^{1}$	[63, 64]
Gallium (Ga)	$5.0 \times 10^{-2} - 8.0 \times 10$	[65, 66]
Cuivre (Cu)	$1.0 \times 10^{-2} - 2.0 \times 10$	[67, 68]

Table 1.3 – Valeurs caractéristiques de la conductivité électrique après dopage métallique de SnO_2.

1.7.4 Effet du dopage sur les propriétés du SnO_2

Le dopage du SnO_2 entraîne plusieurs effets importants :

— augmentation de la conductivité électrique .

— amélioration de la sensibilité aux gaz, notamment pour les capteurs .

— modification des propriétés optiques (transmission et absorption) .

— amélioration des performances électrochimiques dans les batteries et supercondensateurs.

Cependant, un taux de dopage trop élevé peut provoquer des défauts structuraux et une diminution des performances, ce qui nécessite un contrôle précis de la concentration en dopant [54, 55].

1.8 Propriétés physiques de l'oxyde d'étain (SnO_2)

1.8.1 Propriétés physiques du SnO_2

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur de type *n* appartenant à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO). Ses propriétés physiques peuvent être significativement modifiées par le dopage avec des éléments métalliques ou non métalliques tels que l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'aluminium (Al) ou le tantale (Ta). Le dopage permet principalement d'augmenter la concentration en porteurs de charge, d'améliorer la conductivité électrique et d'ajuster les propriétés optiques et électroniques du matériau [53, 69].

1.8.2 Propriétés structurales

Le SnO_2 cristallise généralement dans une structure de type rutile tétragonale, qui représente la phase la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Dans cette structure, chaque atome détain est coordonné à six atomes doxygène, formant un environnement octaédrique légèrement distordu. Cette organisation confère au matériau une bonne stabilité structurale ainsi que des propriétés physiques et électroniques intéressantes.

Cependant, cette structure nest pas totalement rigide et peut être influencée par les conditions externes. Les variations de température et de pression peuvent entraîner des changements dans les paramètres de maille, provoquant de légères dilatations ou contractions du réseau cristallin. De telles modifications peuvent également affecter la taille des cristallites, notamment lors des procédés de synthèse ou des traitements thermiques, ce qui joue un rôle important sur les propriétés finales du matériau.

En outre, la présence de défauts cristallins, comme les lacunes doxygène, peut apparaître naturellement et contribuer à de faibles distorsions locales du réseau. Ces imperfections influencent la structure à léchelle microscopique sans pour autant remettre en cause la stabilité globale de la phase rutile, qui reste dominante dans la plupart des conditions. [70].

1.8.3 Propriétés électroniques

Sur le plan électronique, le SnO_2 est caractérisé par une large bande interdite comprise entre 3,6 et 3,8 eV, ce qui en fait un matériau semi-conducteur à large gap. Cette valeur élevée de lénergie de gap est responsable de ses propriétés optoélectroniques parti-

culières, notamment sa transparence dans le domaine du visible et sa faible conductivité électrique à létat intrinsèque.

Comme le montre la figure 3.5, aucune bande électronique ne traverse le niveau de Fermi, ce qui confirme clairement labsence de porteurs libres dans cet état et met en évidence le caractère non métallique du matériau. Le niveau de Fermi se situe ainsi dans la région de la bande interdite, séparant nettement la bande de valence de la bande de conduction.

Cette séparation bien définie entre les contributions orbitalaires explique la stabilité électronique du SnO_2 et son comportement semi-conducteur intrinsèque, qui peut être modulé uniquement par des défauts structuraux ou des conditions externes [71].

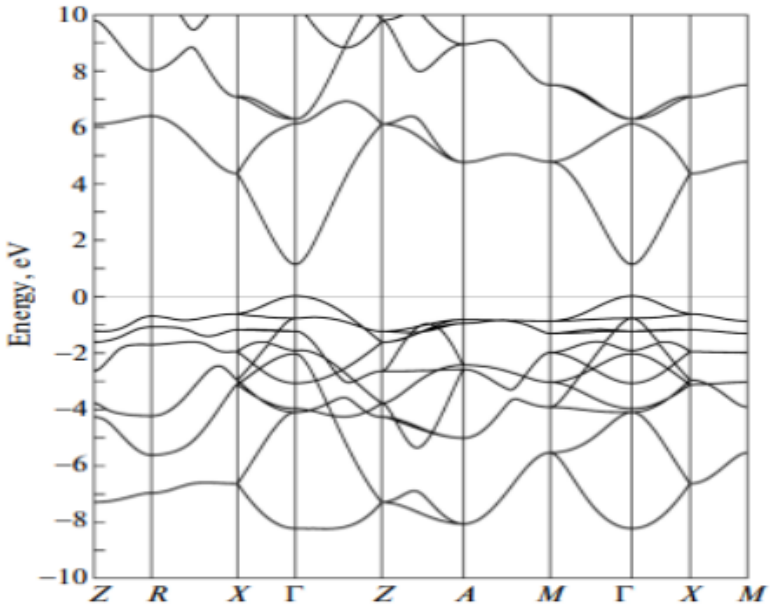


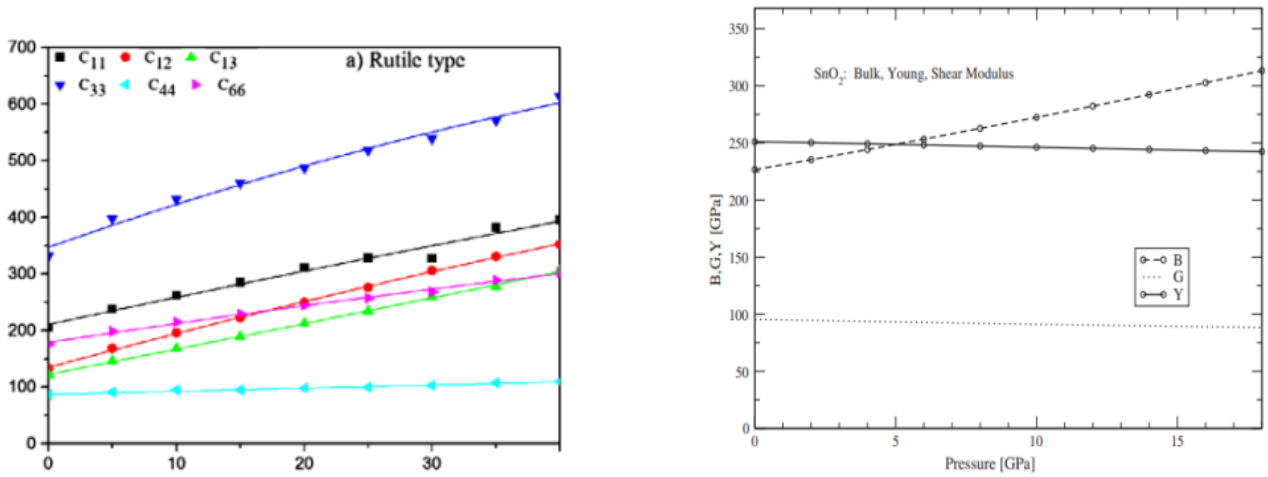
Figure 1.3 – Structure de bandes de SnO_2 [72].

Le dopage par Sb^{5+} ou F^- entraîne une augmentation significative de la densité des électrons libres, ce qui améliore la conductivité électrique. Cette modification électronique est essentielle pour les applications en électrodes transparentes, capteurs de gaz et dispositifs optoélectroniques. [71].

1.8.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques du SnO_2, notamment le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, dépendent fortement de la microstructure et du taux de dopage. La variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression,la figure 1.4 montre une augmentation progressive de ces constantes, indiquant un renforcement de la rigidité du matériau sous pression. Par ailleurs, la variation des modules

mécaniques macroscopiques, tels que le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B), met en évidence une évolution différente de ces paramètres avec la pression. Ces résultats confirment que le dopage et les conditions de synthèse peuvent soit améliorer la rigidité mécanique du matériau, soit entraîner une fragilisation, selon la nature de l'élément dopant et la méthode utilisée [73].



(a) [74] (b) [75]

Figure 1.4 – Variation des constantes élastiques (Cij) (a) et des propriétés mécaniques (Y, G et B) (b) du SnO_2 en fonction de la pression.

1.8.5 Propriétés optiques

Le SnO_2 se distingue par une forte transparence optique dans le domaine visible, comme le montrent les courbes de réflectivité et d'absorption présentées à la figure 1.5, où l'absorption reste faible aux basses énergies. Par ailleurs, les variations des fonctions diélectriques, de la conductivité optique et de la fonction de perte confirment un comportement optique favorable dans cette région spectrale. Le dopage peut induire un élargissement apparent du gap optique (effet de Burstein–Moss), ce qui se traduit par un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies sur les courbes. Malgré cela, une transmission élevée est maintenue, notamment pour les directions cristallographiques (100) et (001), comme observé dans les différentes réponses optiques calculées.

Ces caractéristique confirment que le SnO_2 dopé est un matériau prometteur pour des applications technologiques telles que les cellules photovoltaïques, les écrans plats et les fenêtres intelligentes [76].

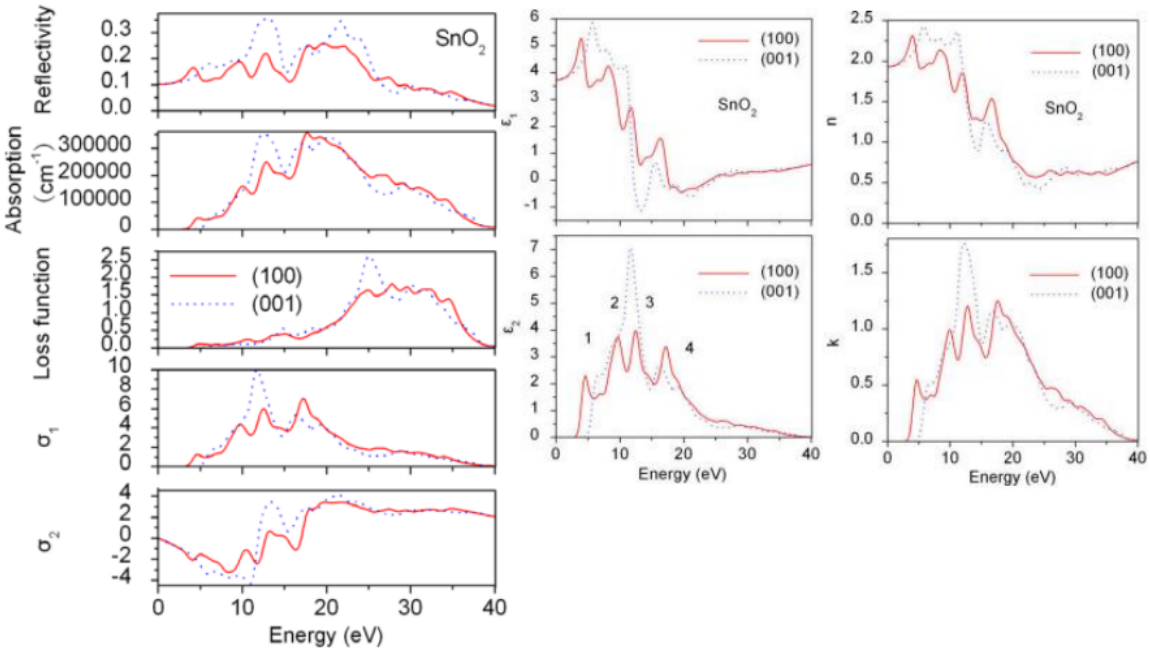


Figure 1.5 – Propriétés optiques de SnO_2 [77].

1.9 Autres propriétés du SnO_2

En plus de ses propriétés structurales, électroniques et optiques, l'oxyde d'étain (SnO_2) présente d'autres propriétés physiques importantes qui renforcent son intérêt en tant que matériau semi-conducteur fonctionnel. Parmi celles-ci, on distingue principalement les propriétés thermiques, magnétiques et chimiques, qui jouent un rôle clé dans les applications avancées telles que les capteurs, les dispositifs fonctionnant à haute température et les systèmes multifonctionnels.

1.9.1 Propriétés thermiques du SnO_2

Le SnO_2 se caractérise par une excellente stabilité thermique, ce qui lui permet de conserver ses propriétés physiques et chimiques à des températures élevées. Cette stabilité est particulièrement importante pour les capteurs de gaz et les dispositifs électroniques fonctionnant dans des environnements sévères.

La conductivité thermique du SnO_2 est relativement modérée, ce qui contribue à une bonne gestion thermique dans les dispositifs semi-conducteurs. Le dopage peut influencer les propriétés thermiques en modifiant la densité des défauts et la microstructure du matériau. Les études récentes montrent que le dopage contrôlé améliore la résistance thermique sans dégrader les performances électroniques. Le tableau 1.4 présente quelques propriétés thermiques caractéristiques du SnO_2 [78].

Propriété thermique	**Valeur approximative**
Conductivité thermique	10 – 40 W/m.K
Coefficient de dilatation thermique	4×10^{-6} K^{-1}
Point de fusion	1630 °C
Capacité thermique massique (Cp)	0.35 J/g.K

Table 1.4 – Quelques propriétés thermiques du SnO_2 [79].

1.9.2 Propriétés magnétiques du SnO_2

À l'état pur, le SnO_2 est considéré comme non magnétique (diamagnétique). Cependant, des propriétés magnétiques peuvent apparaître suite au dopage par des métaux de transition (Fe, Co, Mn, Ni) ou en raison de la présence de défauts structuraux, notamment les lacunes d'oxygène.

Ces phénomènes ont suscité un intérêt croissant pour l'utilisation du SnO_2 dopé dans le domaine de la spintronique, où le contrôle du spin des électrons est essentiel. Les recherches récentes indiquent que le magnétisme observé dépend fortement du type de dopant, de sa concentration ainsi que des conditions de synthèse. Le tableau 1.5 présente quelques propriétés magnétiques du SnO_2 [80].

Etat du matériau	**Nature magnétique**	**Observations**
SnO_2 pur	Diamagnétique	Susceptibilité magnétique faible et négative
Dopage aux métaux (Co, Fe, Mn)	Ferromagnétique	Apparition du ferromagnétisme à température ambiante (DMS)
Lacunes d'oxygène	Magnétisme induit	Les défauts structuraux favorisent l'ordre magnétique

Table 1.5 – Quelques propriétés magnétiques du SnO_2 [81].

1.9.3 Propriétés chimiques et stabilité environnementale

Le SnO_2 présente une forte inertie chimique et une excellente résistance à la corrosion, même dans des milieux agressifs. Cette propriété est particulièrement avantageuse pour les applications environnementales, notamment dans les capteurs de gaz et les catalyseurs. Le tableau 1.5 présente quelques propriétés magnétiques du SnO_2..

De plus, la surface du SnO_2 peut être fonctionnalisée afin daméliorer son interaction avec différentes espèces chimiques ou molécules de gaz, ce qui renforce sa sensibilité et sa sélectivité dans les dispositifs de détection [82].

Paramètre chimique	**Condition**	**Valeur / Observation**
Énergie d'adsorption	Surface (110)	-0.5 à -1.2 eV
Stabilité en milieu acide	$pH < 3$	Stable / Insoluble
Sensibilité aux gaz	à 300 °C	$S = R_{\text{air}}/R_{\text{gaz}}$
Température de désorption	Oxygène	500 – 600 K

Table 1.6 – Quelques propriétés et stabilité environnementale du SnO_2 [82].

1.9.4 Propriétés multifonctionnelles et perspectives

Grâce à la combinaison de ses propriétés thermiques, magnétiques et chimiques, le SnO_2 est considéré comme un matériau multifonctionnel. Le contrôle simultané du dopage et de la morphologie permet d'ajuster ces propriétés pour des applications spécifiques, telles que les dispositifs intelligents, les systèmes énergétiques et les technologies émergentes [83, 84].

Conclusion

Ce travail bibliographique a permis d'examiner les caractéristiques fondamentales des oxydes conducteurs transparents (TCO) et leur rôle clé dans diverses innovations technologiques contemporaines. Parmi cette famille de matériaux, l'oxyde d'étain (SnO_2) se distingue particulièrement en raison de sa large bande interdite, de son excellente transparence dans le domaine visible et de sa conductivité électrique élevée après dopage.

L'analyse des publications scientifiques récentes a mis en évidence les propriétés structurales, électroniques et optiques remarquables du SnO_2. Ces travaux confirment son fort potentiel pour de nombreuses applications, notamment dans les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz, les dispositifs optoélectroniques et les couches antireflet.

La littérature scientifique recense également une grande diversité de techniques d'élaboration et de dépôt de couches minces à base de SnO_2. Il apparaît que le choix de la méthode de synthèse influence directement la qualité cristalline, la microstructure et, par conséquent, les performances finales du matériau. Par ailleurs, la maîtrise du dopage et la gestion des défauts structuraux s'avèrent déterminantes pour optimiser ses propriétés fonctionnelles.

En définitive, l'oxyde d'étain s'impose comme un candidat de choix pour les applications nécessitant des semi-conducteurs à la fois transparents et conducteurs. Une connaissance approfondie de ses mécanismes physico-chimiques et des paramètres qui gouvernent son comportement est indispensable pour envisager son intégration optimale dans les futures générations de dispositifs électroniques et énergétiques.

Chapitre 2

Fondements théoriques de la DFT

2.1 Introduction

Le développement de l'informatique a suivi le rythme des progrès technologiques dans des domaines aussi variés que la chimie, la biophysique, la physique de la matière condensée, la physique des hautes énergies, la physique nucléaire et la physique des plasmas. Les perspectives croissantes offertes par ces disciplines ont nécessité des ressources informatiques plus puissantesPar ailleurs, la prolifération des technologies numériques a contribué à la généralisation des simulations dans un large éventail de recherches sur les matériaux et les structures. Pour explorer ces structures, la mécanique quantique offre un cadre théorique puissant, notamment via les méthodes *ab initio*. Ces dernières permettent, en principe, de résoudre l'équation de Schrödinger et d'accéder à la fonction d'onde d'un système, bien que cette ambition nécessite inévitablement le recours à des approximations [85] .

Nous avons choisi d'explorer les propriétés électroniques des matériaux via la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce chapitre en présente les bases théoriques et met en lumière l'influence des approximations sur la pertinence des résultats.

2.2 Équation de Schrödinger

Depuis sa formulation par Erwin Schrödinger en 1925, l'équation de Schrödinger constitue l'un des piliers fondamentaux de la physique théorique des solides. Elle permet de décrire les états stationnaires d'un système quantique en déterminant ses énergies propres ainsi que les fonctions d'onde associées. [86] .

Elle s'écrit :

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.1}$$

où :

- $\Psi(\vec{r},\vec{R})$: fonction d'onde
- E : énergie du système
- $\vec{r}$ et $\vec{R}$: coordonnées des électrons et des noyaux
- $\hat{\mathrm{H}}$: opérateur Hamiltonien

La forme complète de l'Hamiltonien est :

$$\mathrm{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{N-e} \tag{2.2}$$

avec :

T_e Opérateur d'énergie cinétique des électrons.

T_N Opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} Opérateur d'interaction coulombienne entre électrons.

V_{N-N} Opérateur d'interaction coulombienne entre noyaux.

V_{N-e} Opérateur d'interaction coulombienne attractive entre noyaux et électrons.

$$T_e = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \tag{2.3}$$

$$T_N = -\sum_{A=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \tag{2.4}$$

$$V_{e-e} = \sum_{1<i}^{n} \sum_{1<j}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.5}$$

$$V_{N-N} = \sum_{A=1}^{N} \sum_{A<B}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \tag{2.6}$$

$$V_{N-e} = -\sum_{A=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \tag{2.7}$$

Tels que :

- Les indices i et j sont utilisés pour les électrons.
- Les indices A et B sont utilisés pour les noyaux.
- m_e et M_A sont respectivement les masses des électrons et des noyaux .
- Z_A et Z_B sont les charges des noyaux.
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: La distance entre les deux électrons i et j.
- $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$: La distance entre les deux noyaux A et B.
- $|\vec{R}_A - \vec{r}_i|$: La distance entre le noyau A et lélectron i.

Les défis de la résolution, bien que fondamentale, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps se heurte à des obstacles majeurs. La difficulté principale provient de la complexité intrinsèque de la fonction d'onde Ψ, qui dépend de l'ensemble des coordonnées spatiales et des spins de toutes les particules du système. Cette complexité croît de manière exponentielle avec le nombre de particules, rendant une résolution directe impossible pour la plupart des systèmes réels.

Face à ce constat, il devient impératif de recourir à des approximations, tant sur la forme de l'Hamiltonien que sur celle de la fonction d'onde électronique. L'objectif est de réduire significativement le nombre de degrés de liberté à traiter, afin de rendre les calculs plus maniables et d'extraire une information physique pertinente sur le système étudié [87].

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, la masse d'un noyau est très grande devant celle d'un électron (pour l'hydrogène, le rapport est d'environ 1836). Il en résulte que les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. On peut dès lors considérer que les électrons évoluent autour de noyaux fixes. Dans ce cadre, l'énergie cinétique des noyaux devient négligeable et l'énergie potentielle de répulsion internucléaire est constante. L'hamiltonien total de l'équation 2.2 se réduit alors à ce que l'on nomme l'hamiltonien chimique [88]. Ainsi, le problème aux valeurs propres associé à l'équation 2.1 se sépare en deux problèmes indépendants, ce qui permet d'exprimer la fonction d'onde totale comme un produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(r, R) = \Psi_n(R)\,\Psi_e(r, R) \tag{2.8}$$

où $\Psi_n(R)$ décrit le mouvement des noyaux et $\Psi_e(r, R)$ représente la fonction d'onde des électrons, les noyaux étant fixés dans leurs positions (R). Cette approximation modifie profondément l'équation, elle permet en effet de négliger l'énergie cinétique des noyaux et de considérer que l'énergie d'interaction entre noyaux est constante [89], notée $\{V_{n-n} = \mathrm{C}^{\mathrm{ste}}$.

$$H = T_e + V_{e-e} + \mathrm{C}^{\mathrm{ste}} + V_{N-e} \tag{2.9}$$

L'équation 2.9 obtenue, bien que simplifiée par rapport à l'équation de départ, reste formellement insoluble analytiquement, à l'exception de cas modèles comme l'atome d'hydrogène. Sa résolution pour des systèmes polyélectroniques nécessite le recours à des méthodes *ab initio* approchées, fondées sur des approximations contrôlées (approximation de Born-Oppenheimer, méthodes de champ moyen, développements en bases de fonctions, etc.).

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode fondamentale de la chimie quantique largement utilisée pour l'étude des propriétés électroniques des atomes, des molécules et des matériaux. Ses premières bases conceptuelles remontent à 1927 avec les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi, qui ont proposé un modèle reliant l'énergie cinétique d'un système électronique à sa densité. La formulation rigoureuse de la théorie a toutefois été établie en 1964 par Pierre Hohenberg et Wal-

ter Kohn, démontrant que la densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique l'ensemble des propriétés du système. Par la suite, l'approche pratique développée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham, fondée sur des équations à particules indépendantes soumises à un potentiel effectif, a permis de simplifier considérablement la résolution du problème quantique à N corps. Complémentaire des méthodes de HartreeFock method et post-HF, la DFT offre un compromis optimal entre précision et coût computationnel, ce qui en fait un outil incontournable en chimie théorique et en science des matériaux [90].

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode fondée exclusivement sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$, fonction dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales x, y, z. Contrairement aux méthodes de Hartree et de Hartree–Fock, qui reposent sur la fonction d'onde électronique dépendant de $3n$ variables pour un système comportant n électrons, la DFT considère la densité électronique comme la grandeur fondamentale [91].

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente le nombre d'électrons par unité de volume. Pour un système composé de n électrons, elle s'exprime en fonction de la fonction d'onde électronique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n)$ selon la relation :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n)|^2 \, d\vec{r}_2 \, d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_n \tag{2.10}$$

où l'intégration est effectuée sur toutes les coordonnées électroniques à l'exception de $\vec{r}$. La densité électronique est une grandeur mesurable expérimentalement. Elle vérifie les conditions de normalisation suivantes :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \displaystyle\int \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} = n \end{cases} \tag{2.11}$$

La DFT est une méthode fondamentale en physique quantique, qui décrit les propriétés électroniques d'un système exclusivement à partir de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les approximations du potentiel effectif permettent de résoudre efficacement le problème à N corps tout en conservant une précision adéquate pour l'étude des atomes, molécules et matériaux.

2.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

2.5.1 1er théorème de Hohenberg–Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn.

Le premier théorème stipule que le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ [92].

Puisque le potentiel extérieur détermine de manière univoque l'Hamiltonien du système, l'état fondamental à N particules est lui-même une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Il existe donc une correspondance biunivoque entre $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et $\rho(\mathbf{r})$ [93].

L'énergie totale de l'état fondamental peut alors être écrite comme une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \tag{2.12}$$

Elle s'exprime sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \tag{2.13}$$

où la fonctionnelle universelle de Hohenberg–Kohn est définie par :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{2.14}$$

avec :

- $F_{\text{HK}}[\rho]$: fonctionnelle universelle de Hohenberg–Kohn ;
- $T[\rho]$: énergie cinétique électronique ;
- $V_{ee}[\rho]$: énergie d'interaction électron–électron ;
- $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$: potentiel extérieur représentant l'interaction électron–noyaux.

La densité électronique exacte de l'état fondamental est obtenue par minimisation de la fonctionnelle d'énergie totale sous la contrainte de conservation du nombre d'électrons :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})] \tag{2.15}$$

La densité électronique de l'état fondamental contient donc, en principe, toute l'information nécessaire à la description complète du système. La justification formelle de

cette procédure variationnelle est donnée par le second théorème de Hohenberg–Kohn.

2.5.2 2ème théorème de Hohenberg–Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn établit le principe variationnel de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Il affirme que, pour tout potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale absolue pour la densité électronique correspondant à l'état fondamental du système.

Autrement dit, l'énergie exacte de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle d'énergie par rapport à la densité électronique [92], sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons :

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = 0 \tag{2.16}$$

avec la contrainte :

$$\int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N \tag{2.17}$$

Cette condition variationnelle constitue l'analogue, en termes de densité électronique, de la méthode variationnelle appliquée à la fonction d'onde dans l'approche de Hartree–Fock :

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0 \tag{2.18}$$

En théorie de la fonctionnelle de la densité, cette condition devient :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \tag{2.19}$$

Ainsi, la densité électronique de l'état fondamental est suffisante,en principe, pour déterminer l'ensemble des propriétés du système électronique.

Cependant, bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn garantissent l'existence d'une fonctionnelle universelle $F[\rho]$, ils ne fournissent aucune expression explicite de sa forme analytique. La détermination pratique de cette fonctionnelle est introduite dans l'approche de Kohn–Sham.

2.6 Approximation de Kohn et Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, le système physique d'électrons en interaction est remplacé par un système auxiliaire d'électrons indépendants qui possède la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ que le système réel. Cette approche permet de reformuler le problème à N corps en un problème à une particule [94].

L'énergie totale du système s'exprime alors comme une somme de contributions fonctionnelles de la densité :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{2.20}$$

où :

- $T_s[\rho]$ correspond à l'énergie cinétique des électrons sans interaction
- $E_H[\rho]$ représente l'énergie de Hartree, c'est-à-dire l'interaction coulombienne classique entre les densités électroniques :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{2.21}$$

- $E_{XC}[\rho]$ est le terme d'échange-corrélation qui rassemble toutes les contributions quantiques non prises en compte par les deux premiers termes

La résolution pratique s'effectue via les équations de Kohn-Sham, qui doivent être satisfaites de manière auto-cohérente :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{22}$$

Ces équations font intervenir :

- les orbitales monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$
- leurs énergies associées ε_i
- la densité électronique construite à partir de ces orbitales :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{23}$$

où f_i sont les nombres d'occupation

Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est la somme de trois contributions :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \tag{24}$$

avec :

- $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ (potentiel de Hartree)
- $V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ (potentiel d'échange-corrélation)

La qualité des résultats obtenus par cette méthode dépend crucialement de l'approximation choisie pour la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$, dont la forme exacte reste inconnue. Le développement d'approximations toujours plus précises constitue ainsi l'un des principaux axes de recherche en théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.7 Terme d'échange et de corrélation E_{XC}

Le calcul du terme d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximations. Parmi ces approches, on trouve l'approximation de la densité locale LDA (*Local Density Approximation*) ou l'approximation de la densité de spin locale LSDA (*Local Spin Density Approximation*) ainsi que l'approximation du gradient généralisé de la densité GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [95].

2.7.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation la plus courante pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'Approximation de la Densité Locale (LDA, ou LSDA pour son extension avec spin). Cette approximation suppose que la densité électronique fluctue relativement lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons en interaction. Ce gaz électronique est considéré avec la même densité que celle au point calculé, permettant d'obtenir une expression exacte. Ces travaux ont été réalisés au début des années 80 [96].

L'énergie d'échange et corrélation est donnée par l'équation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.22}$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme, qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique. La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être décomposée en une contribution d'échange et une contribution de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \tag{2.23}$$

La contribution d'échange est spécifiée analytiquement pour le gaz homogène par la formule de Dirac [90] :

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}[\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \tag{2.24}$$

Pour les systèmes magnétiques, une extension de la LDA à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) est nécessaire. Dans ce cadre, l'énergie d'échange et corrélation devient fonction des deux densités de spin, up and down, afin de prendre en compte les spécificités de tels systèmes [97]. On obtient ainsi :

$$E_{xc}[\rho^{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho^{\uparrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho^{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho^{\uparrow}(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \tag{2.25}$$

Généralement, les méthodes DFT offrent une interface de calcul rapide, facile à utiliser et empêchent les systèmes moléculaires de présenter des symptômes de dispersion significatifs.

2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Concernant les méthodes GGA, l'énergie d'échange et corrélation n'est pas influencée uniquement par la densité, mais aussi par son gradient. Cela reflète les caractéristiques non uniformes du gaz électronique, et tous les systèmes réels possibles sont intrinsèquement hétérogènes en raison des fluctuations spatiales de la densité électronique.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.26}$$

Cette forme d'approximation améliore les valeurs de l'énergie de cohésion et affine la description des longueurs de liaison et des paramètres de maille. Cependant, les corrections dérivées du gradient entraînent des surestimations par rapport à l'approximation LDA [98]. Parmi les fonctions d'approximation du gradient généralisé (GGA) notables, on peut citer les fonctionnelles de Perdew et Wang [99] et de Perdew, Burke et Enzerhof [100].

2.8 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [101], établit que la fonction d'onde d'un électron se déplaçant dans un potentiel périodique peut s'écrire sous la forme :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{2.27}$$

où $\vec{k}$ est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin et $f_i(\vec{r})$ est

une fonction périodique ayant la même périodicité que le potentiel cristallin.

Puisque $f_i(\vec{r})$ est périodique, elle peut être développée en série de Fourier :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{2.28}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation précédente, la fonction d'onde monoélectronique devient :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \tag{2.29}$$

Cette formulation permet de ramener l'étude des électrons dans un cristal à l'étude des vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin.

2.9 Approximation des ondes planes (PW)

En principe, la description exacte de la fonction d'onde nécessite un nombre infini d'ondes planes. En pratique, on introduit une énergie de coupure E_{cut} afin de limiter la base à un nombre fini d'ondes planes [102],Seules les ondes planes satisfaisant la condition suivante sont retenues :

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \tag{2.30}$$

où m est la masse de l'électron.

Plus l'énergie de coupure est grande, plus la base d'ondes planes est étendue, ce qui améliore la précision des calculs. Cependant, cela augmente le coût computationnel en termes de temps de calcul, de mémoire (RAM) et de ressources processeur (CPU).

L'approximation des ondes planes constitue ainsi un compromis entre précision numérique et efficacité informatique.

2.10 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Pour déterminer la structure électronique d'un système, il est nécessaire de résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente. Cette approche vise à obtenir une représentation cohérente du potentiel, de la densité électronique et des orbitales monoélectroniques [103].

Le potentiel peut être exprimé avec différents niveaux de précision, en utilisant par exemple des pseudopotentiels ou des potentiels de type Muffin-tin. Par ailleurs, plusieurs approximations existent pour décrire le potentiel d'échange-corrélation, et il est possible d'effectuer des calculs en tenant compte de l'état de spin des électrons.

La représentation des orbitales de Kohn et Sham repose sur le choix d'une base, qui peut prendre diverses formes :

— Des fonctions localisées ou délocalisées ;

— Une description entièrement numérique, où les fonctions d'onde sont définies directement sur une grille sans passer par une base de fonctions analytiques.

Le choix de la base est fondamental car il détermine le champ d'application de la méthode, tant pour les systèmes étudiés que pour les propriétés calculables. Une méthode de calcul est d'ailleurs essentiellement définie par sa base.

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham s'expriment comme une combinaison linéaire :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij}\, \phi_j(\vec{r}) \tag{2.31}$$

où $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients à déterminer.

La résolution des équations de Kohn et Sham consiste à trouver les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale du système. Les calculs peuvent être simplifiés en ne considérant que les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Cette résolution s'effectue de manière itérative via un cycle d'itérations auto-cohérent.

2.11 Approximation du pseudo-potentiel (PP)

À la fin des années 1950, Fermi (1934) [104] puis Hellmann (1935) [105] ont jeté les bases de la méthode du pseudo-potentiel, un outil conçu pour faciliter le calcul des structures de bandes d'énergie. Cette approche répond à la difficulté posée par la représentation des électrons de cœur gelés, dont les fonctions d'onde oscillent fortement près du noyau. En éliminant la nécessité de traiter explicitement les états des électrons de cœur, elle simplifie considérablement les calculs de structure électronique.

Ainsi, l'interaction complexe entre les électrons de valence, le noyau et les électrons de cœur (formant un ion rigide) peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel nu du noyau. Ce potentiel effectif est ce que l'on appelle communément un pseudo-potentiel [106]. L'idée fondamentale est de trouver un pseudo-potentiel $V_{pp}(r)$ et une pseudo-fonction d'onde $\Psi_{pp}(r)$ associée, qui reproduisent le compor-

tement de la vraie fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'extérieur d'une certaine région tout en étant plus lisses à l'intérieur.

$$\begin{cases} V_{pp}(r) \approx V_{ext}(r) \\ \Psi_{pp}(r) \approx \Psi(r) \end{cases} \tag{2.32}$$

Plus le rayon de coupure (r_c) est grand, plus les pseudo-fonctions d'onde et les pseudo-potentiels sont lisses, ce qui réduit le nombre d'ondes planes nécessaires pour les décrire avec précision. Ce pseudo-potentiel $V_{pp}(r)$ est destiné à se substituer au potentiel externe $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn et Sham.

2.12 Choix et description de code CASTEP

2.12.1 Choix de code CASTEP

Le choix de code dépend de plusieurs critères : précision, coût de calcul, facilité d'utilisation et type de système étudié [107].

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) a été choisi dans ce travail pour les raisons suivantes :

— Basé sur une méthode ondes planes + pseudopotentiels, efficace pour les solides.
— Bonne précision pour les propriétés structurales et électroniques.
— Interface intuitive (souvent utilisé avec Materials Studio).
— Large communauté scientifique.

Code	**Méthode adoptée**	**Avantages**
CASTEP	Ondes planes	Rapide et robuste
VASP	Ondes planes	Très précis mais coûteux
WIEN2k	APW (all-electron)	Très haute précision
CRYSTAL	Orbitales locales	Adapté aux molécules et cristaux

Table 2.1 – Comparaison de quelques codes de calcul.

2.12.2 Description du code CASTEP

CASTEP est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant :

— Ondes planes comme base de fonctions.
— Pseudopotentiels pour simplifier l'interaction électron-noyau.
— Résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

Il permet de simuler des matériaux périodiques (cristaux) et d'obtenir leurs propriétés fondamentales.

2.12.3 Conditions nécessaires de calculs

La modélisation *ab initio* des matériaux, reposant principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et certaines approches semi-empiriques, s'est imposée comme un outil essentiel pour explorer et prédire les propriétés physiques, chimiques et électroniques. La qualité des résultats obtenus dépend étroitement du choix approprié des paramètres de simulation et du respect rigoureux des critères de convergence. Avant toute analyse approfondie d'un système, il est donc crucial de définir précisément un ensemble de paramètres numériques et physiques garantissant la stabilité et l'exactitude des calculs :

Paramètres principaux :

Ces paramètres constituent la base de toute modélisation numérique et conditionnent directement la précision des résultats.

1. **Choix de la méthode de calcul :** La première décision consiste à sélectionner l'approche théorique la mieux adaptée au système étudié. Plusieurs méthodes quantiques existent, parmi lesquelles la méthode de Hartree, la méthode de Hartree-Fock (intégrant le principe d'exclusion de Pauli) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est aujourd'hui la plus répandue en science des matériaux car elle offre un bon compromis entre précision et coût de calcul pour les systèmes à plusieurs électrons.
2. **Énergie de coupure (cut-off energy) :** Dans les calculs utilisant des ondes planes, les fonctions d'onde électroniques sont décomposées sur une base limitée par une énergie maximale, dite énergie de coupure. Cette grandeur fixe la taille de la base de calcul. Une valeur élevée améliore généralement la précision, mais augmente également le temps de calcul et les besoins en ressources informatiques.
3. **Maillage des points k (méthode de Monkhorst-Pack) :** Pour les systèmes périodiques, les intégrales dans l'espace réciproque sont évaluées sur un ensemble discret de points k répartis dans la première zone de Brillouin. Le schéma de Monkhorst-Pack est fréquemment utilisé pour générer un maillage uniforme et efficace. Une densité de points k bien choisie est essentielle pour obtenir des résultats convergés tout en maîtrisant le coût numérique.

4. **Choix du fonctionnel d'échange-corrélation :** L'un des aspects clés de la DFT est la description des effets d'échange et de corrélation électroniques au moyen d'une fonctionnelle approchée. Les approximations les plus courantes sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette dernière offre généralement une meilleure représentation des liaisons chimiques et des propriétés structurales.

Critères de convergence :

Ces critères permettent de vérifier que la solution numérique obtenue est stable et physiquement cohérente. Ils définissent les seuils de précision à atteindre pour les grandeurs calculées lors du processus itératif.

1. **Convergence de l'énergie totale :** Les calculs auto-cohérents (SCF) sont poursuivis jusqu'à ce que la variation de l'énergie totale entre deux cycles successifs devienne inférieure à une valeur prédéfinie, typiquement de l'ordre de 10^{-6} eV. Cette stabilisation énergétique minimale est le signe direct de la formation et de l'équilibre des liaisons chimiques entre les atomes du système.
2. **Convergence des forces interatomiques :** Les forces s'exerçant sur les atomes doivent être réduites à des valeurs très faibles, typiquement inférieures à $0{,}01$ eV/Å.
3. **Convergence des contraintes mécaniques :** Les contraintes internes au sein de la maille cristalline doivent également être minimisées afin d'obtenir un état d'équilibre structurel.

Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique est une étape incontournable dans toute étude *ab initio*. Elle vise à déterminer la configuration atomique la plus stable en minimisant l'énergie totale du système. Les positions des atomes et, le cas échéant, les paramètres de la maille cristalline sont ajustés itérativement jusqu'à satisfaction des critères de convergence.

On obtient ainsi l'état fondamental du matériau, caractérisé par une énergie minimale et une stabilité maximale. L'optimisation géométrique constitue donc un préalable indispensable à la fiabilité des résultats de simulation.

Avant tout calcul de propriétés, la structure doit être optimisée afin d'atteindre l'état d'équilibre.

2.12.4 Propriétés physiques obtenues par CASTEP

Le code CASTEP permet de déterminer un large éventail de propriétés physiques des matériaux à partir des calculs basés sur la DFT. En particulier, il donne accès aux propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états (DOS) et le gap énergétique, qui sont essentielles pour comprendre le comportement électronique des solides. Par ailleurs, il permet d'obtenir les propriétés structurales, notamment les paramètres de maille et les positions atomiques optimisées à l'équilibre. En outre, CASTEP offre la possibilité d'étudier les propriétés optiques, comme la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, ainsi que les propriétés mécaniques telles que les modules élastiques et la stabilité mécanique. L'ensemble de ces résultats fournit une description complète et détaillée des caractéristiques physiques des matériaux étudiés [108].

Type de propriétés	Propriétés calculées
Propriétés électroniques	Structure de bande, densité d'états (DOS), gap énergétique
Propriétés structurales	Paramètres de maille, positions atomiques optimisées
Propriétés optiques	Fonction diélectrique, indice de réfraction
Propriétés mécaniques	Modules élastiques, stabilité mécanique

Table 2.2 – Quelques propriétés obtenues avec CASTEP

2.13 Code de calculs CASTEP

Initialement développé en 1988 par le professeur McPayne [107], puis perfectionné par des chercheurs du Royaume-Uni, notamment au sein du groupe de recherche de Cambridge, CASTEP est aujourd'hui un outil de simulation largement utilisé en physique du solide. Ce code repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de résoudre l'équation de Schrödinger sous conditions périodiques, en s'appuyant sur le théorème de Bloch. Dans sa formulation, CASTEP utilise les approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation) [109] pour décrire le fonctionnel d'échange-corrélation. Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des pseudopotentiels combinée aux ondes planes (PP-PW), ce qui permet de traiter efficacement les systèmes périodiques. Ce logiciel permet de déterminer les énergies totales, les forces interatomiques ainsi que les contraintes dans les systèmes étudiés. Il est également utilisé pour l'optimisation géométrique des structures cristallines et l'analyse des structures de bandes électroniques [110].

2.14 Conclusion

Ce chapitre a établi les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), présentée comme une approche centrale pour l'étude des propriétés électroniques de la matière, depuis les atomes jusqu'aux solides étendus. En partant de l'équation de Schrödinger, nous avons souligné la difficulté intrinsèque du problème à N corps. Pour le rendre résoluble numériquement, nous avons introduit des approximations successives, en premier lieu celle de Born-Oppenheimer, qui sépare les mouvements des noyaux de ceux des électrons.

La DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui font de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ la variable fondamentale, porteuse de toute l'information relative à l'état fondamental. L'apport décisif de Kohn et Sham a ensuite permis de transformer ce problème d'interaction en un jeu d'équations à une particule, solubles par des méthodes numériques.

Nous avons aussi insisté sur le fait que la précision de la méthode dépend directement de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\mathbf{xc}}[n]$, dont le spectre va de l'approximation de densité locale (LDA) aux approximations du gradient généralisé (GGA). Enfin, dans le cas des solides, la combinaison du théorème de Bloch, de la base d'ondes planes et de la technique du pseudo-potentiel permet de traiter efficacement la périodicité cristalline tout en contrôlant le coût de calcul.

En conclusion, la DFT constitue un outil incontournable en physico-chimie des matériaux, offrant un équilibre optimal entre précision et efficacité pour l'exploration et la prédiction des propriétés électroniques de systèmes complexes.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre présente une analyse détaillée des résultats obtenus à partir de nos calculs portant sur l'étude théorique des propriétés électroniques, optiques et élastiques du composé SnO_2, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les simulations ont été effectuées à l'aide du code `CASTEP`, en utilisant la méthode des pseudo-potentiels associée à une base d'ondes planes (PP-PW). La description du potentiel d'échange-corrélation a été réalisée à travers l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans sa version révisée. Par ailleurs, afin d'améliorer l'évaluation de la largeur de la bande interdite (E_g), une correction de type DFT+U a été introduite pour mieux prendre en compte les effets de corrélation électronique.

3.2 Détails de calcul et Modèle géométrique

Les simulations *ab initio* réalisées avec le code `CASTEP` dans ce mémoire s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les pseudo-potentiels (PP) et une base d'ondes planes (PW). La fonctionnelle d'échange-corrélation relève de l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon PerdewBurkeErnzerhof (PBE) [111], tandis que l'interaction électron-ion est décrite à l'aide de pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [112]. Une optimisation géométrique préliminaire, indispensable à l'analyse ultérieure des propriétés électroniques et optiques, a été réalisée en contrôlant rigoureusement l'énergie de coupure (E_{cut}) et le maillage des points k (N_{k}) dans la zone de Brillouin. La sélection des pseudo-potentiels permet d'obtenir les configurations électroniques de valence suivantes : Sn : [Kr] $4d^{10}5s^25p^2$ O : [He] $2s^22p^4$

La stabilisation de l'énergie totale du système constitue le critère de convergence des calculs auto-cohérents. Ainsi, les seuils suivants ont été imposés : une tolérance sur l'énergie totale inférieure à 10^{-6} eV par atome, une force maximale de Hellmann–Feynman de $0{,}01$ eV/Å, ainsi qu'un déplacement atomique maximal de 5×10^{-4} Å.

3.2.1 Test de convergence de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$

Cette étude repose sur l'analyse de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie totale du système. Dans un premier temps, la valeur de $E_{\text{cut-off}}$ a été augmentée progressivement tout en maintenant constant le nombre d'ondes planes, afin de déterminer le nombre d'états nécessaires à inclure dans les calculs. Ensuite, cette valeur a été fixée et le test de convergence a été effectué en suivant l'évolution de l'énergie totale. Les calculs ont été réalisés pour des valeurs de $E_{\text{cut-off}}$ comprises entre 100 et 1000 eV avec un pas

de 100 eV. Les résultats montrent qu'une valeur de 600 eV est suffisante pour atteindre une bonne convergence et garantir la fiabilité des calculs.

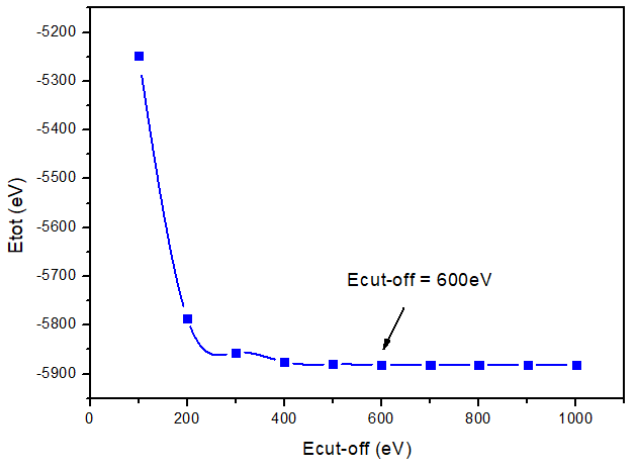


Figure 3.1 – Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure

3.2.2 Test de convergence du nombre de points $N_{\mathbf{kpt}}$

Après avoir déterminé la valeur optimale de l'énergie de coupure, une étude similaire a été menée pour analyser l'effet du maillage des points k sur les résultats. Plusieurs grilles ont été testées, allant de la configuration $1 \times 1 \times 1$ au $10 \times 10 \times 10$, afin de trouver un compromis entre précision et coût de calcul. Les résultats obtenus indiquent qu'un maillage $6 \times 6 \times 6$ permet d'atteindre une convergence satisfaisante et une description adéquate de la première zone de Brillouin.

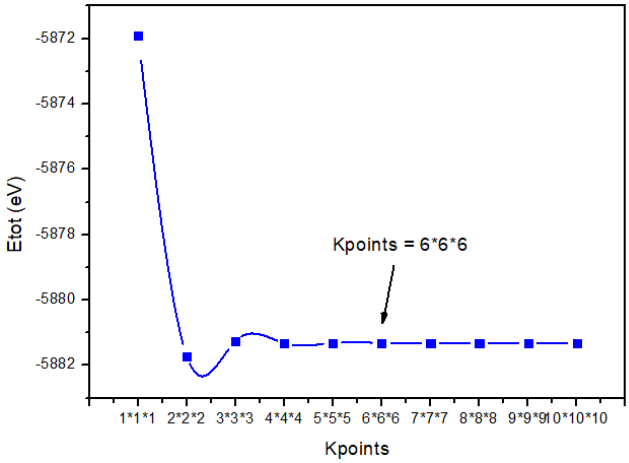


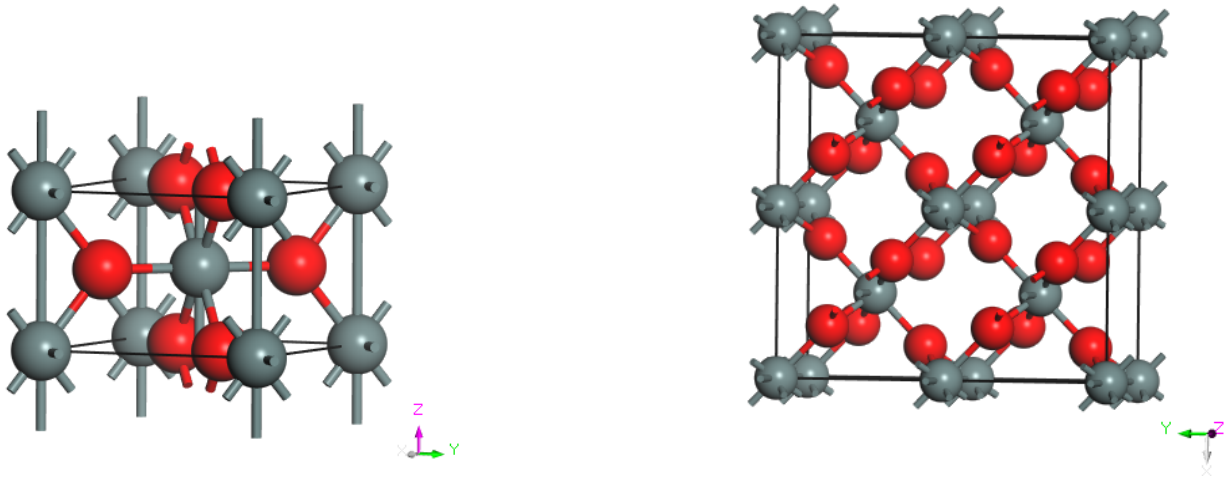
Figure 3.2 – Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points $N_{\mathbf{kpt}}$

— **Pour la maille élémentaire** : les valeurs de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}} = 600$ eV et du maillage des points k, $N_{\mathbf{kpt}} = 6\times6\times6$, ont été fixées et maintenues constantes pour l'ensemble des calculs ultérieurs.

— **Pour la supercellule** $2\times2\times1$: les valeurs de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}} = 750$ eV et du maillage des points k, $N_{\mathbf{kkpt}} = 3\times3\times4$, ont été fixées et maintenues constantes pour l'ensemble des calculs ultérieurs.

3.2.3 Optimisation géométrique

Nous avons commencé par importer la structure cristalline du composé SnO_2 à partir d'un fichier externe (import). Ensuite, nous avons effectué un test de convergence (*convergence test*) pour l'énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) et le maillage des points k ($N_{\mathbf{kpt}}$), afin de déterminer les valeurs optimales garantissant la stabilité de l'énergie totale du système et la précision des calculs. Sur la base des résultats de ce test, les valeurs appropriées de $E_{\text{cut-off}}$ et $N_{\mathbf{kpt}}$ ont été sélectionnées, puis une optimisation structurale a été réalisée. Les résultats ont montré que la phase stable de SnO_2 correspond à une structure tétragonale de type rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$), avec des paramètres de maille optimisés d'environ : $a = b \approx 4,73727$ Å, $c \approx 3,1863$ Å.



(a) Maille élémentaire (b) Supercellule $(2 \times 2 \times 1)$

Figure 3.3 – Structures cristallines de SnO_2

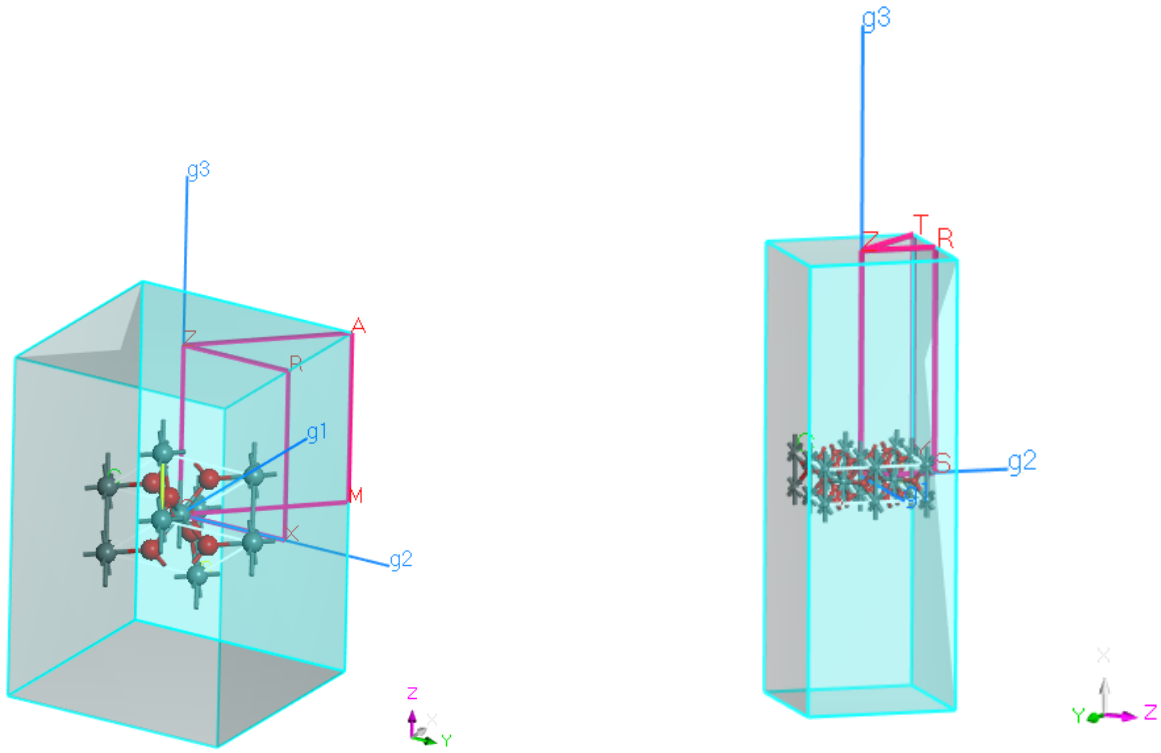
3.3 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques constitue un élément essentiel pour caractériser la nature des liaisons chimiques, la valeur de la largeur de la bande interdite (*gap*) et analyser la répartition des porteurs de charge dans les matériaux. À cet effet, des calculs

ab initio de la structure de bandes, de la densité d'états (DOS) ainsi que de la densité d'états totale (TDOS) ont été effectués pour les différentes phases cristallines du SnO_2, aussi bien pour la maille élémentaire que pour la supercellule. Ces calculs reposent sur des paramètres de maille optimisés, obtenus à l'issue d'une relaxation structurale complète.

3.3.1 Structure de bandes d'énergie

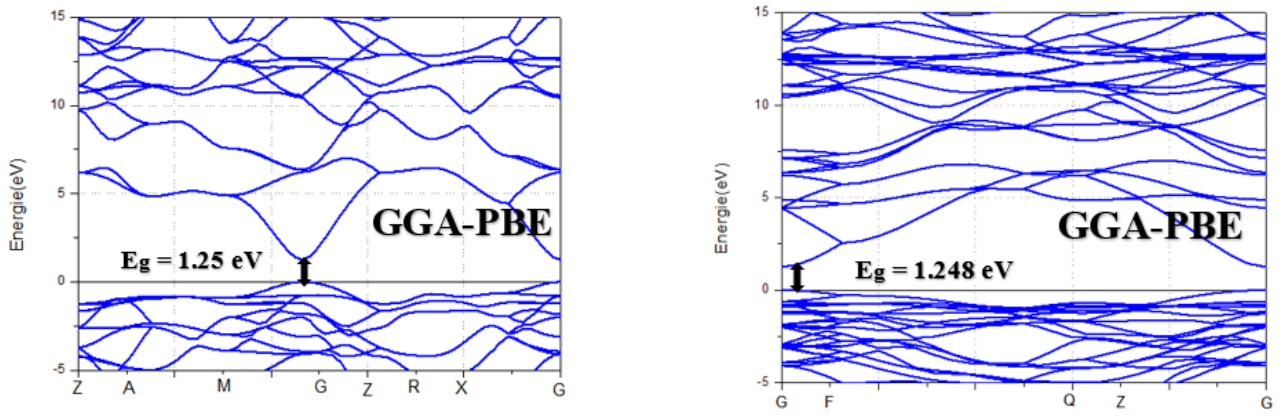
La structure des bandes électroniques comprend la bande de valence, occupée par les électrons, et la bande de conduction, généralement vide. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (*gap*), correspondant à l'énergie nécessaire pour transférer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La largeur de ce *gap* permet de classer les matériaux : elle est grande pour les isolants, intermédiaire pour les semi-conducteurs et nulle pour les conducteurs. Les premières zones de Brillouin associées aux structures cristallines du composé SnO_2 (maille élémentaire et supercellule) sont illustrées dans la figure 3.4. La structure des bandes électroniques a été calculée aussi bien pour la maille élémentaire que pour la supercellule, le long des trajets pertinents dans l'espace réciproque reliant les points de haute symétrie tels que Z, A, M, Γ, R et X, conformément aux directions indiquées.



(a) Maille élémentaire (b) Supercellule $(2 \times 2 \times 1)$

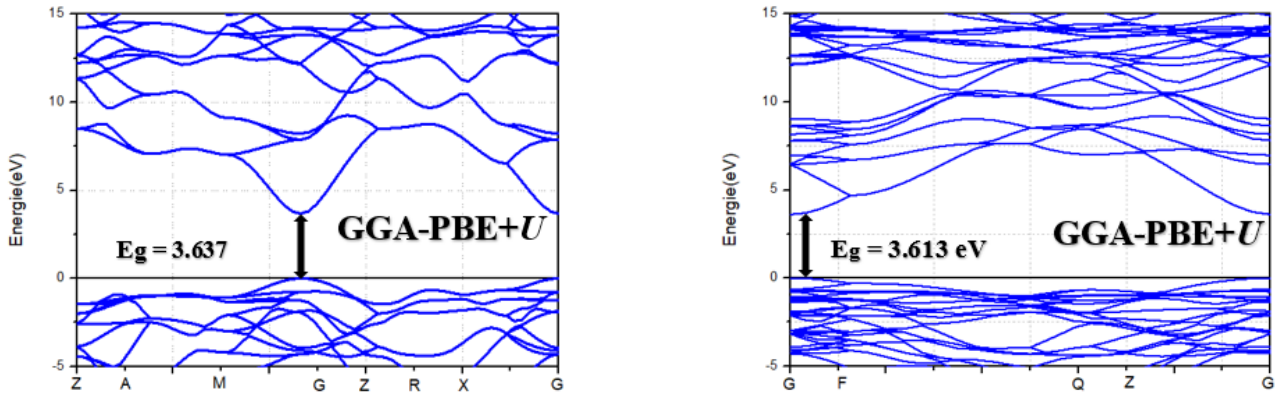
Figure 3.4 – Zones de Brillouin du SnO_2.

Les résultats présentés dans la figure 3.5 montrent la sructure de bandes du composé sno$_2$,aussi bien pour la maille élémentaire que pour la supercellule $(2\times2\times1)$, calculée par la méthode GGA-PBE. Le matériau apparait come un semiconducteur à gap direct d'environ 1,25 eV. Comparée à la valeur expérimentale ($\approx$ 3,6 eV) [113, 114] ,cette estimation révèle une sous-évaluation notable du gap (environ 33.7% de la valeur expérimentale), due aux limitations de l'approximation GGA-PBE dans la description des interactions électroniques, notamment entre les états d de l'étain et les états p de l'oxygène.



(a) (b)

Figure 3.5 – Structure de bandes du SnO_2 calculée par la méthode GGA-PBE pour la maille élémentaire et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$.



(a) (b)

Figure 3.6 – Structure de bandes du SnO_2 calculée par la méthode GGA+U pour la maille élémentaire(a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b).

Afin d'améliorer la précision des calculs et d'obtenir des résultats plus proches des valeurs expérimentales, les propriétés électroniques de l'oxyde d'étain (SnO_2) ont été étudiées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation GGA+U. Cette approche permet de mieux prendre en compte les inter-

actions électroniques locales grâce à l'introduction des paramètres de correction de Hubbard U.

Concernant la maille élémentaire de SnO_2, les valeurs de correction utilisées étaient $U_d = 6.75$ eV et $U_p = 4.37$ eV. Ces paramètres ont permis d'obtenir une énergie de bande interdite égale à $E_g = 3.673$ eV. Par ailleurs, dans le cas de la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$ de SnO_2, les valeurs de correction adoptées étaient $U_d = 8,2$ eV et $U_p = 4,2$ eV. Les résultats obtenus ont conduit à une énergie de bande interdite de $E_g = 3,613$ eV la figure 3.6, en bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature. Ces résultats

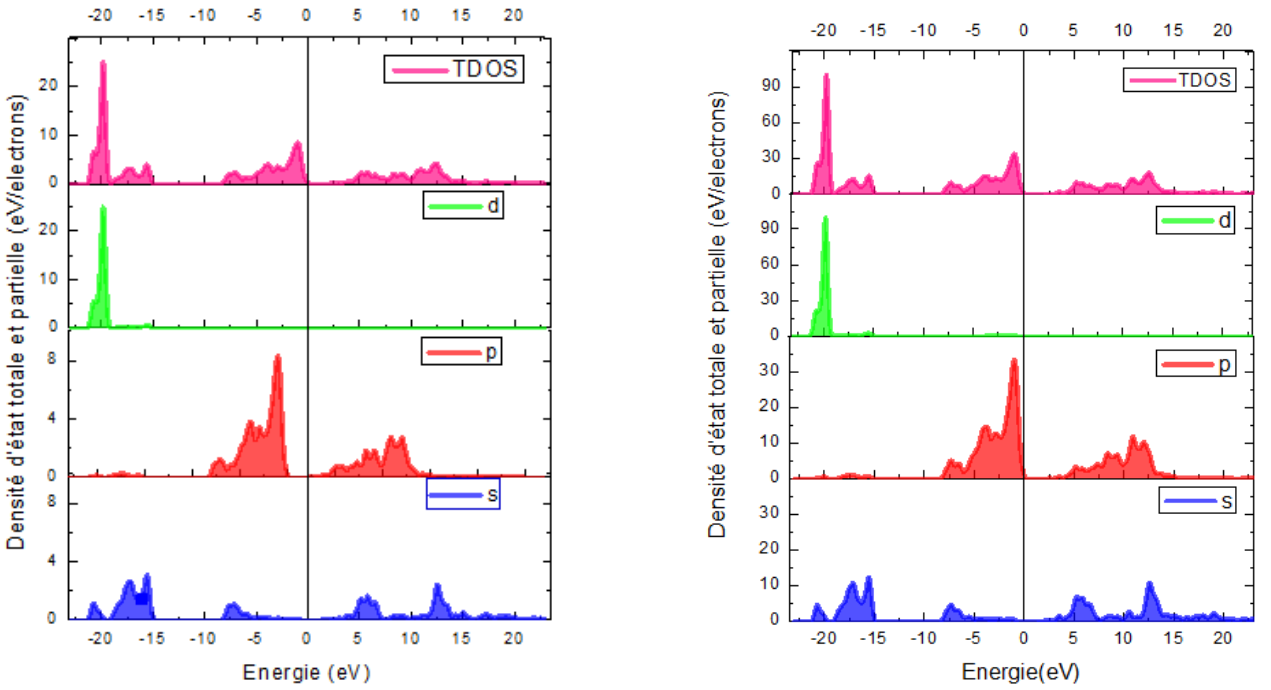
La maille	**Méthode**	E_g **(eV)**	
		Notre résultat	**Autre résultat**
Élémentaire	GGA-PBE	1.25	1.272 [115]
	GGA+U	3.673	3.628 [116]
	Meta-GGA		1.69 [117]
	TBm-Bj		2.73 [115]
	Expérimentales		3.67 [113]
Supercellule $(2 \times 2 \times 1)$	GGA-PBE	1.248	0.77 [118]
	GGA+U	3.613	3.00 [119]
	TBm-Bj		3.28 [118]
	Expérimentales		3.71 [114]

Table 3.1 – Comparaison des énergies de bande interdite (E_g) de SnO_2 obtenues par différentes méthodes expérimentales et théoriques

confirment l'efficacité de l'approche GGA+U dans l'amélioration de la description des propriétés électroniques de l'oxyde d'étain et dans l'obtention de valeurs plus précises de la bande interdite.

3.3.2 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

À partir de calculs *ab initio* basés sur l'approche GGA-PBE, la densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) a été analysée afin d'étudier la structure électronique de SnO_2, la répartition de ses niveaux d'énergie, ainsi que les contributions orbitalaires (s, p, d) des atomes qui le composent. La bande de valence est principalement dominée par les orbitales $2p$ de l'oxygène. En revanche, la bande de conduction est essentiellement formée par les orbitales $5s$ et $5p$ de l'étain (Sn) [120], avec une éventuelle participation des orbitales $4d$. Dans ce contexte, l'analyse des densités d'états totale et partielle fournit une description plus détaillée des propriétés électroniques du matériau. Les courbes TDOS et PDOS calculées sont présentées ci-dessous afin d'examiner plus précisément la structure électronique de SnO_2. La figure 3.7 illustre la TDOS et la PDOS du composé SnO_2 pour la maille élémentaire et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$. Les résultats



(a) (b)

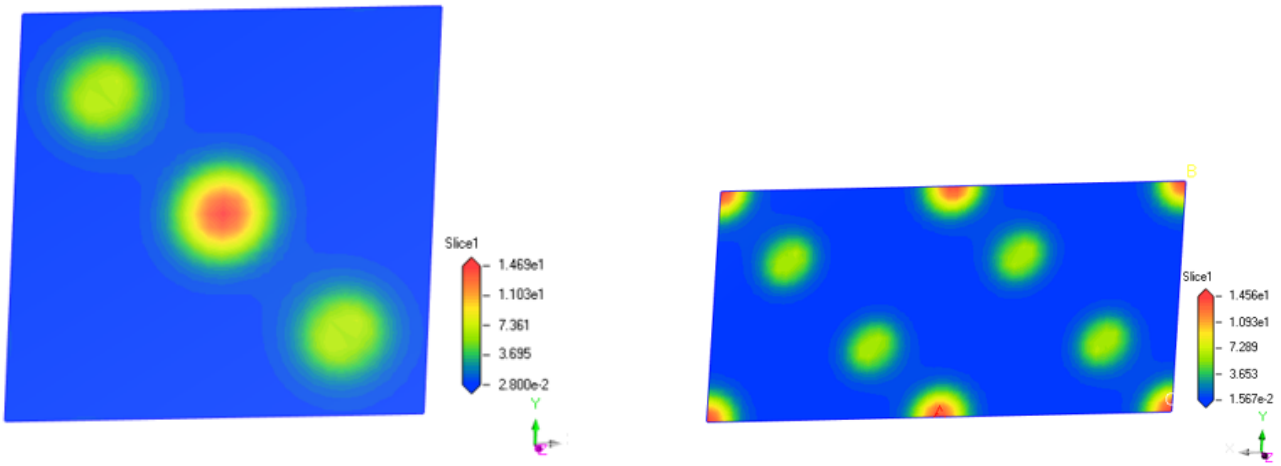
Figure 3.7 – Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de SnO_2 : (a) maille élémentaire, (b) supercellule $(2 \times 2 \times 1)$

montrent une répartition électronique similaire dans les deux structures, confirmant la conservation des propriétés électroniques du matériau après l'extension en supercellule. La bande de valence est principalement dominée par les états p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction provient essentiellement des états s et p de l'étain. La faible densité d'états autour du niveau de Fermi confirme le caractère semi-conducteur du SnO_2. L'augmentation de l'intensité des états dans la supercellule est liée au nombre plus élevé d'atomes, sans changement significatif de la nature électronique du système. Ces résultats confirment la nature électronique typique des oxydes métalliques et sont en accord avec la littérature [121, 122].

3.3.3 Densité de charges

L'analyse de la densité électronique constitue une approche fondamentale pour caractériser la nature des liaisons chimiques ainsi que la répartition spatiale des électrons au sein du réseau cristallin. Cette méthode vient compléter l'étude de la structure de bandes et de la densité d'états électroniques (TDOS et PDOS), en fournissant une représentation visuelle claire des régions de forte accumulation et de déplétion électroniques dans le matériau. De nombreux travaux antérieurs ont démontré que la distribution électronique du dioxyde d'étain (SnO_2) est essentiellement gouvernée par sa structure cristalline, ce qui se répercute directement sur ses propriétés électroniques [123].

La figure3.8 présente les cartes de densité de charge électronique de SnO_2 pour la maille élémentaire et la supercellule ($2 \times 2 \times 1$). On observe une accumulation importante de la densité électronique autour des atomes d'oxygène, tandis qu'une densité plus faible est localisée autour des atomes d'étain. Un léger chevauchement des contours électroniques entre Sn et O est également visible, traduisant l'existence d'interactions chimiques entre ces atomes. Cette répartition confirme le caractère principalement ionique des liaisons SnO, avec une faible contribution covalente due au partage partiel des électrons. La périodicité observée dans la supercellule reflète par ailleurs la bonne cohésion du réseau cristallin et la stabilité de la structure de SnO_2.



(a) Maille élémentaire (b) Supercellule $(2 \times 2 \times 1)$

Figure 3.8 – densite de charge de SnO_2

3.4 Propriétés élastiques

L'étude des propriétés mécaniques constitue une étape essentielle pour la compréhension du comportement physique des matériaux cristallins. Les propriétés élastiques permettent d'évaluer la résistance du matériau aux déformations mécaniques et fournissent des informations importantes concernant la rigidité, la stabilité structurale ainsi que l'anisotropie mécanique du cristal. Dans cette partie, les constantes élastiques ainsi que les principaux modules mécaniques du dioxyde d'étain dans la phase rutile tétragonale sont présentés et analysés.

3.4.1 Constantes élastiques C_{ij}

Le dioxyde d'étain cristallise dans une structure rutile tétragonale appartenant au système cristallin quadratique. En raison de cette symétrie cristalline, le tenseur élastique comporte six constantes indépendantes : C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44} et C_{66}. Ces constantes décrivent la réponse du matériau sous l'effet des contraintes appliquées suivant différentes directions cristallographiques. Elles sont déterminées dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire, basée sur la loi de Hooke généralisée reliant le tenseur des contraintes au tenseur des déformations :

$$C_{11} > 0, \tag{3.1a}$$

$$C_{33} > 0, \tag{3.1b}$$

$$C_{44} > 0, \tag{3.1c}$$

$$C_{66} > 0, \tag{3.1d}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, \tag{3.1e}$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \tag{3.1f}$$

$$2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0. \tag{3.1g}$$

À partir des résultats obtenus, la matrice élastique complète est :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

Pour la maille élémentaire, la matrice des constantes élastiques C_{ij} (en GPa) est :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 258,31490 & 184,99075 & 166,97470 & 0 & 0 & 0 \\ 184,99075 & 258,31490 & 166,97470 & 0 & 0 & 0 \\ 166,97470 & 166,97470 & 438,47040 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 92,99805 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 92,99805 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 204,51115 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Pour la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$, la matrice des constantes élastiques C_{ij} (en GPa) est :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 259,19430 & 190,43008 & 166,95375 & 0 & 0 & 0 \\ 190,43008 & 261,59630 & 167,01240 & 0 & 0 & 0 \\ 166,95375 & 167,01240 & 440,04745 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 91,81975 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 91,95955 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 205,15860 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Pour la maille élémentaire ainsi que pour la supercellule, l'ensemble des conditions de Born est satisfait. En conséquence, le dioxyde d'étain (SnO_2) dans la phase rutile est mécaniquement stable. Nos résultats calculés par l'approximation GGA-PBE sont en

Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	**Référence**
GGA-PBE (Nos résultats)	258,31	184,99	166,97	438,47	92,99	204,51	–
LDA	261,0	180,0	150,0	472,0	109,0	223,0	[124]
GGA-PBE	199,2	131,0	126,9	389,0	86,3	180,7	[125]
GGA-PBE	213,0	229,0	118,0	363,0	94,0	182,0	[126]
Meta-GGA	257,0	164,8	155,3	440,3	106,5	202,3	[117]
Expérimentale	267,8	179,4	150,4	471,0	108,7	222,5	[127]

Table 3.2 – Comparaison des constantes élastiques (en GPa) de SnO_2 avec d'autres travaux expérimentales et théorique.

bon accord avec les valeurs expérimentales et avec les calculs Meta-GGA. Ils sont également proches des autres résultats GGA-PBE et LDA rapportés dans la littérature. Les différences observées sont principalement attribuables aux variations des méthodes de calcul ainsi qu'aux conditions expérimentales. Par ailleurs, l'ensemble des constantes élastiques obtenues satisfait tous les critères de Born pour la stabilité mécanique d'un système cristallin tétragonal. Ainsi, le dioxyde d'étain (SnO_2) dans la phase rutile est mécaniquement stable. Nos résultats montrent une bonne cohérence avec les études an-

térieures, ce qui valide notre approche de calcul.

3.4.2 Propriétés mécaniques

Les résultats calculés pour loxyde détain, que ce soit à l'aide de la maille élémentaire ou de la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$, montrent que ce matériau possède de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une stabilité élastique remarquable. De manière générale, les valeurs obtenues sont proches entre les deux méthodes, avec de légères différences qui reflètent l'effet de la taille de la cellule et la nature de la modélisation numérique.

Concernant la maille élémentaire, le module de compressibilité volumique $B = 212.49$ GPa indique une forte résistance à la compression, tandis que le module de Young $E = 210.96$ GPa révèle une grande rigidité et une bonne résistance aux déformations sous l'effet des contraintes externes. De plus, le module de cisaillement $\mu = 79.04$ GPa traduit la solidité des liaisons interatomiques et la résistance du matériau aux déformations de cisaillement, alors que le premier paramètre de Lamé $\lambda = 159.79$ GPa met en évidence l'intensité des interactions au sein de la structure cristalline du composé.

Le coefficient de Poisson $\nu = 0.334$ indique un comportement élastique avec une déformation latérale modérée sous une contrainte longitudinale. Par ailleurs, la compressibilité $\beta = 0.00465$ GPa^{-1} est faible, ce qui confirme la difficulté de compression du matériau et la forte cohésion de sa structure. La dureté calculée selon le modèle de Tian atteint $H = 6.59$ GPa, tandis que l'indice universel d'anisotropie élastique $A^U = 1.945$ indique une anisotropie élastique modérée.

Pour la supercellule, les résultats montrent des valeurs proches avec quelques variations légères : le module de compressibilité volumique $B = 215.11$ GPa augmente légèrement, tandis que le module de Young diminue à $E = 207.27$ GPa, ainsi que le module de cisaillement à $\mu = 77.37$ GPa.

En revanche, le premier paramètre de Lamé augmente légèrement à $\lambda = 163.52$ GPa, et le coefficient de Poisson s'élève à $\nu = 0.339$. La compressibilité reste constante à $\beta = 0.00465$ GPa^{-1}, tandis que la dureté diminue à $H = 6.25$ GPa, avec un indice d'anisotropie élastique global $A^U = 1.945$ inchangé. Ces différences légères reflètent l'effet du passage de la maille élémentaire à la supercellule, cette dernière permettant une représentation plus réaliste des interactions cristallines et une réduction des artefacts de périodicité, tout en conservant la même tendance générale du comportement mécanique du matériau.

Méthode	Bulk	Shear	Lamé	Young	Poisson	Réf.
GGA-PBE (Nos résultats)	212,49	79,04	159,79	210,96	0,334	–
Meta-GGA	206,77	103,04	138,08	264,81	0,2863	[117]
GGA-PBE	205	–	–	–	–	[128]
LDA	213	–	106	–	–	[124]
Expérimentales	212,3	101,8	–	–	–	[129]

Table 3.3 – Comparaison des propriétés mécaniques de SnO_2 (en GPa, sauf le coefficient de Poisson)

D'une manière générale, ces résultats confirment que l'oxyde d'étain (SnO_2) possède une bonne stabilité mécanique et des propriétés élastiques adaptées aux applications électroniques, optiques et aux revêtements protecteurs [78].

3.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain (SnO_2) jouent un rôle fondamental dans de nombreuses applications technologiques et scientifiques, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, des cellules solaires, des capteurs de gaz et des revêtements transparents conducteurs. Ces propriétés décrivent l'interaction du matériau avec le rayonnement électromagnétique à travers des phénomènes tels que la réflexion, la réfraction, l'absorption et la transmission de la lumière. Elles sont caractérisées par plusieurs paramètres importants, comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la fonction diélectrique et la conductivité optique. L'étude de ces propriétés permet de mieux comprendre la structure électronique et les transitions interbandes du composé SnO_2, ce qui est essentiel pour optimiser ses performances dans les dispositifs optiques et électroniques. Grâce à sa large bande interdite et à sa grande transparence dans le domaine visible, le SnO_2 est considéré comme un matériau prometteur pour les applications nécessitant à la fois une bonne conductivité électrique et une haute transparence optique.

3.5.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique, également connue sous le nom de permittivité diélectrique, est une quantité physique qui décrit comment un matériau réagit à un champ électrique externe. Elle est une mesure de la capacité d'un matériau à se polariser en présence de ce champ, ce qui affecte la manière dont le champ électrique se propage à travers le matériau. La fonction diélectrique complexe de l'oxyde d'étain (SnO_2) peut être écrite comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\,\varepsilon''(\omega)$$

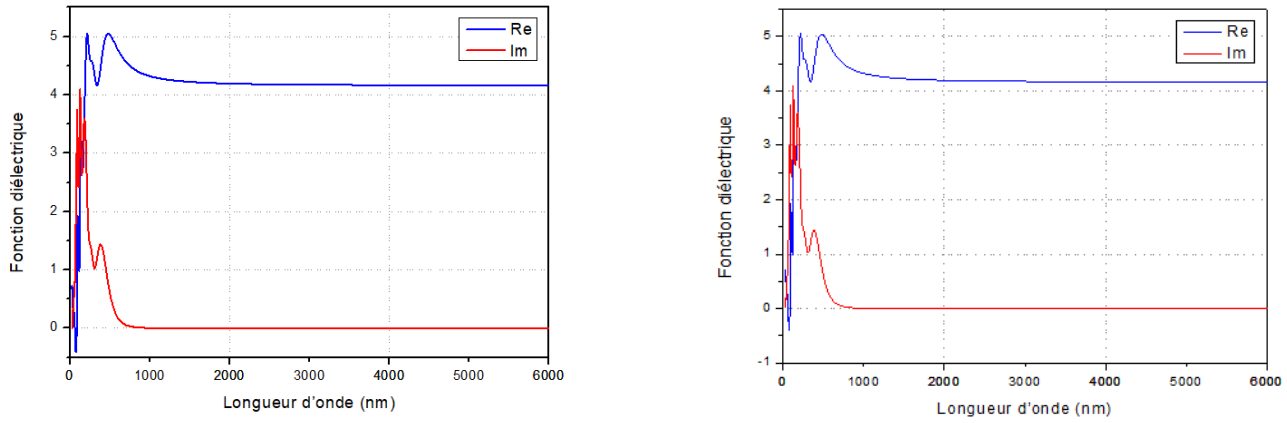
— $\varepsilon'(\omega)$: la partie réelle, représentant la permittivité, montre comment l'oxyde d'étain stocke l'énergie électrique.

— $\varepsilon''(\omega)$: la partie imaginaire, représentant les pertes diélectriques, montre comment l'énergie électrique est dissipée, souvent sous forme de chaleur.

3.5.2 Conductivité optique

La conductivité optique décrit la réponse d'un matériau à un champ électromagnétique dans le domaine optique. Elle représente la capacité du matériau à conduire un courant électrique sous l'effet de la lumière. Cette grandeur complexe s'écrit sous la forme :

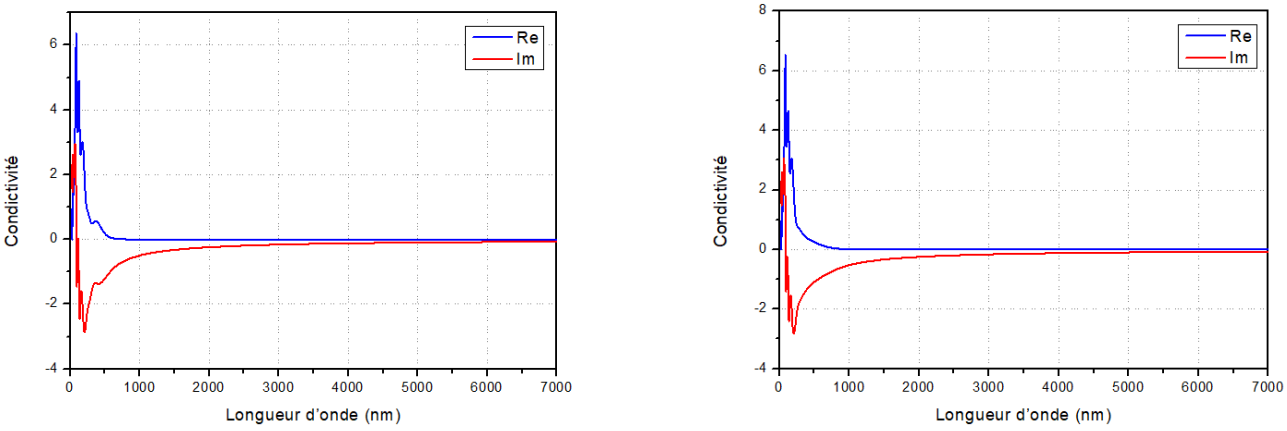
$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \tag{3.5}$$



(a) (b)

Figure 3.9 – Fonction diélectrique de SnO_2 pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b).

où $\sigma_1(\omega)$ est la partie réelle associée à l'absorption et à la dissipation de l'énergie lumineuse, tandis que $\sigma_2(\omega)$ est la partie imaginaire liée au stockage de l'énergie et à la modification de la phase de l'onde électromagnétique dans le matériau.



(a) (b)

Figure 3.10 – conductivité optique de SnO_2 pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b).

3.5.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une propriété optique importante qui décrit la manière dont la lumière se propage dans l'oxyde d'étain (SnO_2). Il dépend des interactions entre le rayonnement électromagnétique et les électrons du matériau, notamment à travers les transitions électroniques induites par le champ lumineux. Cette grandeur complexe est exprimée par :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \tag{3.6}$$

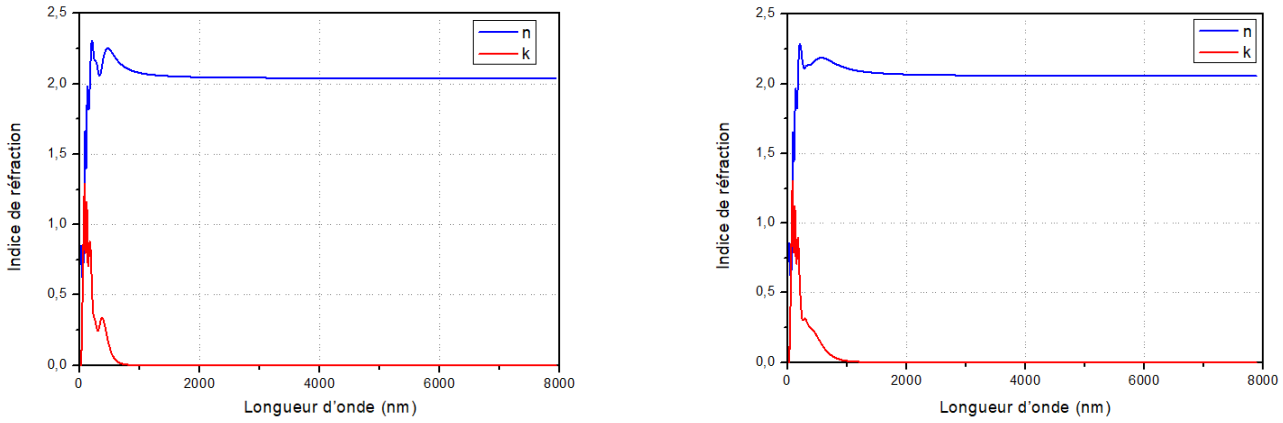
où :

— $n(\omega)$: partie réelle de l'indice de réfraction, liée à la diminution de la vitesse de la lumière dans le matériau par rapport au vide. Une valeur élevée de n indique que la lumière se propage plus lentement dans SnO_2 ;

— $\kappa(\omega)$: coefficient d'extinction (partie imaginaire), qui décrit l'absorption de la lumière par le matériau. Une valeur importante de κ traduit une forte absorption de l'énergie lumineuse à l'intérieur du composé.

L'indice de réfraction complexe est relié à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ par la relation :

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \tag{3.7}$$



(a) (b)

Figure 3.11 – Indice de réfraction n et coefficient d'extinction κ de SnO_2 en fonction de l'énergie des photons incidents

Les résultats montrent que l'indice de réfraction n atteint des valeurs élevées dans la région des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, un phénomène appelé dispersion anomale. Cette augmentation de n est directement liée à la forte polarisation du nuage électronique lorsque l'énergie des photons approche la largeur de bande interdite $E_g \approx 3,67$ eV. Concernant le coefficient d'extinction κ, l'apparition d'un pic caractéristique révèle une forte absorption de l'énergie lumineuse dans cette même région spectrale ; les photons traversent alors difficilement le matériau. En revanche, pour des énergies inférieures à E_g, κ prend des valeurs très faibles, voire nulles. Dans ce cas, le matériau devient transparent et les photons peuvent se propager facilement, ce qui couvre tout le domaine visible. Ces résultats confirment que SnO_2 est un matériau transparent dans le visible avec une forte absorption dans l'ultraviolet, ce qui le rend prometteur pour les applications optoélectroniques.

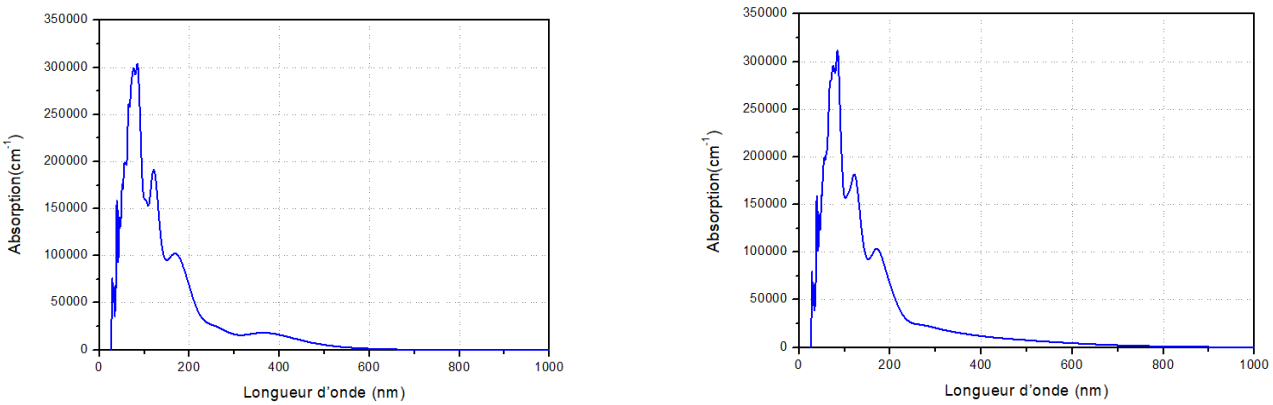
3.5.4 Spectre d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est une grandeur fondamentale qui mesure la capacité du SnO_2 à absorber la lumière en fonction de sa longueur d'onde. Il détermine la fraction de l'intensité lumineuse absorbée par unité de distance parcourue à travers le matériau. Ce paramètre est essentiel pour la conception et l'optimisation des dispositifs optoélectroniques reposant sur l'interaction lumière-matière. Le coefficient d'absorption est défini par la loi de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \tag{3.8}$$

où :

- $I(x)$: intensité lumineuse après propagation sur une distance x dans le matériau ;
- I_0 : intensité lumineuse initiale à la surface du matériau ($x = 0$) ;
- α : coefficient d'absorption (exprimé en cm^{-1}) ;
- x : distance parcourue par la lumière à travers le matériau.



(a) (b)

Figure 3.12 – Courbe d'absorption optique $\alpha(\omega)$ de SnO_2 en fonction de l'énergie des photons incidents pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b).

Les courbes d'absorption optique du matériau SnO_2 montrent une forte absorption dans le domaine ultraviolet, où le coefficient d'absorption atteint des valeurs élevées d'environ $3 \times 10^5\,cm^{-1}$. Cette absorption est associée aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction lorsque l'énergie des photons dépasse la largeur de la bande interdite du matériau. Avec l'augmentation de la longueur d'onde, le coefficient d'absorption diminue rapidement pour devenir très faible dans les domaines visible et infrarouge, ce qui reflète la grande transparence optique du SnO_2 dans ces régions spectrales. De plus, les résultats obtenus pour la maille élémentaire et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$ présentent un comportement pratiquement identique, indiquant que

l'agrandissement de la cellule de calcul n'affecte pas de manière significative les propriétés d'absorption optique du matériau.

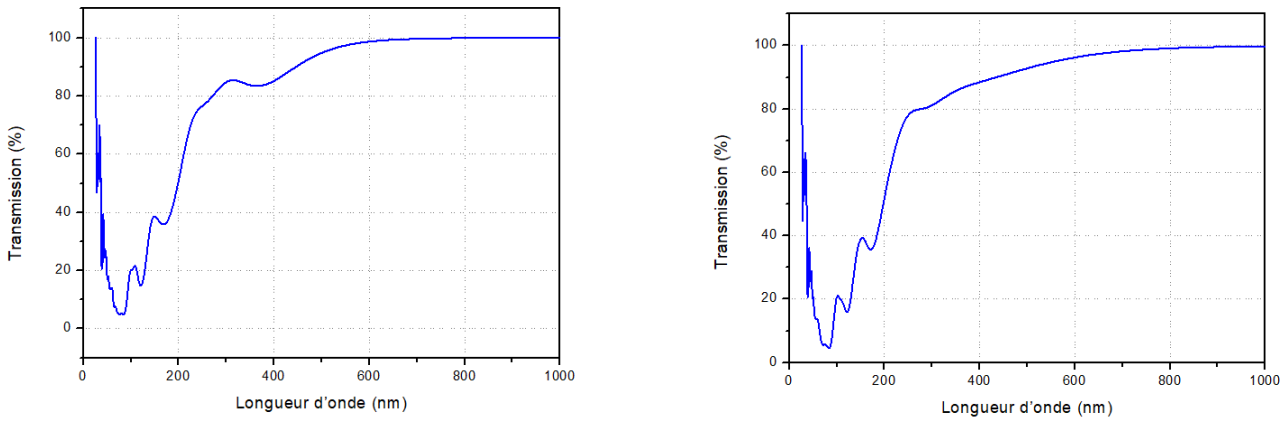
3.5.5 Transmission optique

La transmission optique est une propriété fondamentale qui caractérise la capacité d'un matériau à laisser passer la lumière à travers lui. Elle fournit des informations essentielles sur le comportement optique du composé dans les domaines visible et ultraviolet. Plusieurs études ont montré que l'oxyde d'étain (SnO_2) présente des caractéristiques optiques dépendant de sa structure et de sa largeur de bande interdite. L'absorption optique peut être estimée à partir du spectre de transmittance T, en considérant que la lumière incidente est soit transmise, soit absorbée, tandis que les phénomènes de réflexion et de diffusion sont négligés. Cette estimation repose sur la relation suivante :

$$A = -\log(T) \quad \Rightarrow \quad T = 10^{-A} \tag{3.9}$$

$$T(\%) = 100 \times \exp\left(-A \times 10^{-5}\right) \tag{3.10}$$

où A désigne l'absorbance et T la transmittance.



(a) (b)

Figure 3.13 – Courbe de transmission $T(\%)$ de SnO_2 en fonction de la longueur d'onde pour la maille élémentaire (a) et la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$(b).

Les courbes de transmission montrent que le matériau SnO_2 présente une forte transmission dans les domaines du visible et du proche infrarouge, atteignant des valeurs proches de $100\,\%$, tandis qu'elle diminue nettement dans l'ultraviolet en raison de l'absorption électronique. Ce comportement est lié à la large bande interdite du matériau, qui favorise le passage des photons de faible énergie. De plus, la similitude entre les résultats de la maille élémentaire et de la supercellule $(2 \times 2 \times 1)$ indique que l'agrandis-

sement de la cellule de calcul n'affecte que faiblement les propriétés optiques, les légères différences observées étant attribuées à de faibles variations de la structure électronique.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude théorique des propriétés électroniques, mécaniques et optiques du dioxyde d'étain (SnO_2) par la méthode DFT, associant l'approximation GGA-PBE et la correction DFT+U. L'analyse de la structure de bandes montre que l'approche GGA-PBE standard sous-estime fortement la largeur du gap électronique (1,25 eV) par rapport aux données expérimentales. L'introduction du paramètre de Hubbard ($U_d = 6,75$ eV, $U_p = 4,37$ eV) corrige cette limite en élargissant le gap à 3,673 eV, en très bon accord avec la littérature. L'étude des densités d'états totale et partielles révèle une répartition claire des contributions orbitalaires : les états $2p$ de l'oxygène dominent le haut de la bande de valence, tandis que le bas de la bande de conduction est essentiellement constitué des états $5s$ et $5p$ de l'étain, confirmant le caractère ionique prédominant des liaisons.

Les constantes élastiques, déterminées dans le cadre de la théorie linéaire de l'élasticité, attestent de la stabilité mécanique du composé. Les coefficients indépendants calculés ($C_{11} = 258$ GPa, $C_{33} = 438$ GPa, $C_{44} = 93$ GPa) satisfont tous les critères de Born pour un système quadratique. Le module d'Young ($E = 211$ GPa) et le coefficient de Poisson ($\nu = 0,334$) indiquent une rigidité élevée et une déformation latérale modérée sous contrainte uniaxiale. L'indice d'anisotropie élastique ($A_U = 1,945$) traduit un comportement mécanique légèrement directionnel, typique de la structure rutile. Concernant les propriétés optiques, le matériau présente une transparence quasi parfaite dans le domaine visible, le coefficient d'extinction κ étant proche de zéro pour les énergies inférieures au gap. Une forte absorption est observée dans l'ultraviolet, avec un seuil abrupt correspondant aux transitions électroniques directes entre les bandes de valence et de conduction. Ces caractéristiques confèrent au SnO_2 un fort potentiel pour des applications en optoélectronique, notamment dans les cellules solaires, les capteurs de gaz et les films transparents conducteurs.

En définitive, la méthodologie DFT+U s'avère indispensable pour décrire correctement le comportement électronique de SnO_2, et l'ensemble des résultats obtenus constitue une base fiable pour prédire les performances de ce matériau dans divers dispositifs.

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, une étude théorique détaillée des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du dioxyde d'etain SnO_2 a ete menee a l'aide de la theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT), telle qu'implementee dans le code de calcul CASTEP. Cette etude a permis une meilleure comprehension des proprietes fondamentales de ce materiau ainsi qu'une evaluation de l'influence des differentes approches de calcul sur la description de ses caracteristiques physiques.

Dans un premier temps, les parametres numeriques ont ete soigneusement optimises a travers des tests de convergence portant sur l'energie de coupure et le maillage des points k, pour la cellule primitive ainsi que pour la supercellule ($2\times2\times1$). Les resultats obtenus ont permis de retenir une energie de coupure de 600 eV pour la cellule primitive et de 750 eV pour la supercellule, ainsi que des maillages de $6\times6\times6$ et $3\times3\times4$ respectivement. Ces choix ont garanti la stabilite et la fiabilite des calculs effectues tout au long de cette etude. Par ailleurs, les parametres structuraux calcules sont en bon accord avec les donnees theoriques et experimentales disponibles dans la litterature, confirmant ainsi la pertinence de la methodologie adoptee.

L'etude des proprietes electroniques a montre que le SnO_2 presente un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe. Toutefois, les calculs realises dans le cadre de l'approximation GGA-PBE conduisent a une sous-estimation notable de la largeur du gap energetique, une limitation bien connue des methodes DFT standard. Dans ce travail, la valeur obtenue du gap est d'environ 1,25 eV pour les deux systemes etudies. Afin d'ameliorer la description de la structure electronique, la correction de Hubbard (DFT+U) a ete introduite. En utilisant les parametres $U_p = 4,37$ eV et $U_d = 6,75$ eV pour la la maille élémentaire, un gap de 3,673 eV a ete obtenu. Pour la supercellule ($2\times2\times1$), avec $U_p = 4,2$ eV et $U_d = 8,2$ eV, le gap calcule est de 3,613 eV. Ces resultats sont en meilleur accord avec les donnees experimentales, ce qui confirme l'efficacite de l'approche DFT+U pour la description des proprietes electroniques du SnO_2.

L'analyse des densites d'etats totales et partielles (TDOS et PDOS) a permis d'identifier les principales contributions orbitalaires a la structure electronique du materiau.

Il apparait que les orbitales O-2p dominent la bande de valence, tandis que les etats associes aux orbitales du Sn contribuent principalement a la bande de conduction.

Par ailleurs, l'etude des proprietes elastiques a confirme la stabilite mecanique du SnO_2 ainsi que sa capacite a resister aux deformations mecaniques. Les constantes elastiques calculees satisfont les criteres de stabilite mecanique, ce qui temoigne de la robustesse du materiau. Les resultats obtenus mettent en evidence des valeurs elevees du module de compressibilite volumique B, comprises entre 212,49 et 215,11 GPa, du module de Young E, variant de 207,27 a 210,96 GPa, ainsi que du module de cisaillement G, situe entre 77,37 et 79,04 GPa. Ces valeurs traduisent une forte rigidite, une excellente resistance aux deformations elastiques et une cohesion importante de la structure cristalline du SnO_2. L'analyse des proprietes optiques a egalement mis en evidence une excellente transparence dans la region visible et une forte reponse dans l'ultraviolet, caracteristiques particulierement interessantes pour les applications optoelectroniques.

L'ensemble des resultats obtenus confirme que le SnO_2 constitue un materiau particulierement prometteur pour diverses applications technologiques, notamment dans les cellules photovoltaïques, les electrodes transparentes, les dispositifs optoelectroniques et les capteurs de gaz. Cette etude met egalement en evidence l'importance de la correction DFT+U pour une description plus realiste des proprietes electroniques des oxydes semi-conducteurs.

Enfin, comme perspectives, il serait interessant d'etendre ce travail a l'etude de l'effet du dopage, de la presence de defauts cristallins, ainsi que de l'influence de differentes nanostructures sur les proprietes du SnO_2. De telles investigations permettraient d'approfondir la comprehension de ce materiau et d'explorer de nouvelles pistes d'optimisation pour des applications technologiques avancees.

Bibliographie

[1] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors : a review of recent advances," *Advanced materials*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–2986, 2012.

[2] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides," *MRS bulletin*, vol. 25, no. 8, pp. 15–18, 2000.

[3] M. Batzill, "Surface science studies of gas sensing materials : Sno2," *sensors*, vol. 6, no. 10, pp. 1345–1366, 2006.

[4] J. Zhao, W. Shen, Y. Gao, D. Lv, W. Song, and R. Tan, "Optimization of sno2-based mems sensor array for expeditious and precise categorization of meat types and freshness status," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 391, p. 116680, 2025.

[5] A. Babar, S. Shinde, A. Moholkar, C. Bhosale, J. Kim, and K. Rajpure, "Structural and optoelectronic properties of antimony incorporated tin oxide thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 505, no. 2, pp. 416–422, 2010.

[6] R. Sethi, S. Ahmad, A. Aziz, and A. M. Siddiqui, "Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films for application as a wide band gap semiconductor," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1675, p. 030039, AIP Publishing LLC, 2015.

[7] S. R. Mishra and M. Ahmaruzzaman, "Tin oxide based nanostructured materials : synthesis and potential applications," *Nanoscale*, vol. 14, no. 5, pp. 1566–1605, 2022.

[8] Y. Huang, G. Wang, S. Xu, Y. Xu, D. Li, M. Huang, L. Samuelson, and X. W. Sun, "Machine-learning-assisted density functional theory for predicting transparent conducting materials," *Physical Review Applied*, vol. 25, no. 1, p. 014071, 2026.

[9] F. Caruso, M. A. Sentef, C. Attaccalite, M. Bonitz, C. Draxl, U. De Giovannini, M. Eckstein, R. Ernstorfer, M. Fechner, M. Grüning, *et al.*, "The 2025 roadmap to ultrafast dynamics : frontiers of theoretical and computational modeling," *Journal of Physics : Materials*, vol. 9, no. 1, p. 012501, 2026.

[10] S. Moradi, R. Tomann, M. Head-Gordon, and C. J. Stein, “Extensions to extended tight-binding methods for transition-metal containing systems,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 47, no. 7, p. e70346, 2026.

[11] A. Stadler, “Transparent conducting oxidesan up-to-date overview,” *Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 661–683, 2012.

[12] C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard, and K. R. Poeppelmeier, “Transparent conducting oxides in the zno-in2o3-sno2 system,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 3569–3579, 2010.

[13] D. Y. Kang, B.-H. Kim, T. H. Lee, J. W. Shim, S. Kim, H.-J. Sung, K. J. Chang, and T. G. Kim, “Dopant-tunable ultrathin transparent conductive oxides for efficient energy conversion devices,” *Nano-Micro Letters*, vol. 13, no. 1, p. 211, 2021.

[14] S. Syed Feroze Hussain and D. Thiripurasundari, “A review on optically transparent antenna fabricated with conductive nano-material oxides : S. syed feroze hussain and d. thiripurasundari.,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 51, no. 12, pp. 6707–6734, 2022.

[15] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, “Transparent conducting oxides for photovoltaics,” *MRS bulletin*, vol. 32, no. 3, pp. 242–247, 2007.

[16] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason, “Transparent conducting oxides for photovoltaics : Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment,” *Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 4892–4914, 2010.

[17] A. E. Delahoy and S. Guo, “Transparent conducting oxides for photovoltaics,” *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, vol. 2, pp. 716–796, 2011.

[18] S. Khebbache, A. Zabat, and N. E. Chabou, *Contribution à l’optimisation des propriétés des nanostructures à base des oxydes métalliques pour des applications environnementales.* PhD thesis, Université de Jijel, 2025.

[19] A. Boughari, *Contribution à la compréhension des propriétés, des méthodes de synthèses et des applications du SnO2 nanostructuré*. PhD thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2020.

[20] R. Larhlimi, *Prédiction de matériaux polyazotés AxNy sous pression avec A= Sn, Si et Bi par algorithme évolutionnaire et calculs DFT*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2021.

[21] O. Lancry, *Etude par microspectrométrie Raman de matériaux et de composants microélectroniques à base de semi-conducteurs III-V grand gap*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2009.

[22] K. Daideche, *Élaboration électrochimique des films minces de SnO2*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas, 2018.

[23] K. Hao, D. Zhu, R. Bai, A. Li, L. Sun, J. Zhang, *et al.*, "Flexible heterostructures and oxygen vacancies enable sno_2 for high-rate and long-life sodium-ion storage,"

[24] T. Benhaoua, K. Benhaoua, A. Rahal, A. Benhaoua, B. Benhaoua, and B. Chemsa, "Effect of copper doping on optical and structural properties of sprayed tin oxide thin films," *Journal of Ovonic Research*, vol. 21, no. 2, pp. 209–215, 2025.

[25] J. Zhuang, M. Zhu, H. Zhang, W. Wang, and X. Lu, "Gallium-based semiconductor integrated circuits : Past, present, and future for emerging optoelectronic devices," *Advanced Functional Materials*, p. e27869, 2026.

[26] K. Merzouk, *Étude d'un système bas coût de transmission optique par multiplexage temporel*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.

[27] E. Hecht, *Physique*. De Boeck Superieur, 1999.

[28] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 12, pp. 809–817, 2012.

[29] G. Bühler, D. Thölmann, and C. Feldmann, "One-pot synthesis of highly conductive indium tin oxide nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 17, pp. 2224–2227, 2007.

[30] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Gulf Professional Publishing, 1990.

[31] P. Bocchetta, D. Frattini, S. Ghosh, A. M. V. Mohan, Y. Kumar, and Y. Kwon, "Soft materials for wearable/flexible electrochemical energy conversion, storage, and biosensor devices," *Materials*, vol. 13, no. 12, p. 2733, 2020.

[32] C. Klein and B. Dutrow, *Manual of mineral science*. John Wiley & Sons, 2007.

[33] N. Shahzad, N. Ali, A. Shahid, S. Khan, and H. Alrobei, "Synthesis of tin oxide nanoparticles in order to study its properties.," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 16, no. 1, 2021.

[34] IndiaMART, "Tin dioxide (sno_2) nanopowder nanoparticles," n.d. Accessed : 2026-04-29.

[35] Mindat.org, "Cassiterite image," n.d. Accessed : 2026-04-29.

[36] C. Derré, "Caractéristiques de la distribution des gisements à étain et tungstène dans l'ouest de l'europe," *Mineralium Deposita*, vol. 17, no. 1, pp. 55–77, 1982.

[37] A. Wafik, N. E. Aouad, W. A. Sidi, and A. Fadil, "Unveiling the geophysical and petrographic signatures of sidi bou othmane pegmatites (central jebilet) : A preliminary study on their geodynamic and metallogenic features," in *International conference on Mediterranean Geosciences Union*, pp. 31–36, Springer, 2023.

[38] S. Das and V. Jayaraman, "Sno2 : A comprehensive review on structures and gas sensors," *Progress in Materials Science*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.

[39] N. Kelaidis, Y. Panayiotatos, and A. Chroneos, "Chalcogen doping in sno2 : A dft investigation of optical and electronic properties for enhanced photocatalytic applications," *Materials*, vol. 17, no. 16, p. 3910, 2024.

[40] P. Chellamuthu, K. Savarimuthu, M. G. N. Alsath, R. Krishnamoorthy, Y. T, F. Alnaimat, and M. Shabaz, "Ctab modified sno pedot pss heterojunction humidity sensor with enhanced sensitivity stability and machine learning evaluation," *Scientific Reports*, vol. 15, no. 1, p. 29042, 2025.

[41] J. Patel, R. K. Sharme, M. A. Quijada, and M. M. Rana, "A review of transparent conducting films (tcfs) : Prospective ito and azo deposition methods and applications," *Nanomaterials*, vol. 14, no. 24, p. 2013, 2024.

[42] M. K. Sahu, V. Sharma, K. Maheshwari, M. K. Singh, and Y. Goswami, "Development and synthesis methodology of versatile bulk and nanostructured material for gas sensors," in *Advancement in Gas Sensors : Self-Powered Innovations for Real-World Impact*, pp. 107–138, Springer, 2025.

[43] I. Drobecq, *Microfabrication bi-photonique d'un modèle 3D de matrice extracellulaire à architecture et mécanique contrôlées*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2025.

[44] O. Slimi, D. Djouadi, M. Meddouri, S. Ouhenia, and A. Chelouche, "Crystallite size and property tuning of sno_2 thin films via precursor molarity control in sol–gel dip coating," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 36, no. 36, p. 2301, 2025.

[45] E. Ruiz, *Conception de microcapteurs à base de nanocarbones décorés par des nanoparticules métalliques pour la détection sélective de polluants soufrés (SO2, H2S)*. PhD thesis, Université Clermont Auvergne, 2023.

[46] I. Ben Khaled, "Élaboration et caractérisation des propriétés structurales, électriques et piézoélectriques de nanostructures doxyde de zinc pour la récupération d'énergie," 2026.

[47] A. Zeng, X. Lv, Z. Hou, Z. Du, Q. Zheng, B. Chen, D. Yin, C. Ge, C. Huang, C. Xie, *et al.*, “Glm-5 : from vibe coding to agentic engineering,” *arXiv preprint arXiv :2602.15763*, 2026.

[48] G. Korotcenkov, “Metal oxide-based nanostructures,” in *Handbook of Gas Sensor Materials : Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2 : New Trends and Technologies*, pp. 47–71, Springer, 2013.

[49] M. N.-E. Alam, “Materials-to-systems integration for sustainable energy : A reflective perspective on translational materials science,” 2026.

[50] R. Yang, Z. Zhang, X. Lan, R. Wu, F. Ouyang, and J. He, “Progress and challenges in the synthesis of two-dimensional lateral heterostructures,” *Precision Chemistry*, vol. 3, no. 9, pp. 492–515, 2025.

[51] X. Li, J. Xu, Y. Ye, B. Chen, and X. Xiao, “Advances in triple-phase catalysis for energy and environmental applications,” *Chemical Society Reviews*, 2025.

[52] C. Ding, W. Li, X. Huang, B. Z. Tang, and Y. Huang, “Multifunctional ultra-bright plasmonic gold@ fluorescence nanoprobe for biomedical applications,” *Aggregate*, vol. 6, no. 5, p. e744, 2025.

[53] D. P. Hansora and S. Mishra, *Graphene nanomaterials : fabrication, properties, and applications*. Jenny Stanford Publishing, 2017.

[54] I. T. Jochan and E. Anila, “Short review on tuning the electronic properties of zinc gallate : towards its evolution as a transparent conducting oxide,” *Materials Research Express*, 2026.

[55] Y. Zheng, X.-X. Lan, X.-Y. Xiong, B. Yuan, and R.-Z. Hu, “Review on modification routes for snox-based anodes for li storage : morphological structure tuning and phase structure design,” *Rare Metals*, vol. 42, no. 9, pp. 2840–2867, 2023.

[56] K. Chopra, S. Major, and D. Pandya, “Transparent conductorsa status review,” *Thin solid films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.

[57] H. Kim, R. Auyeung, and A. Piqué, “Transparent conducting f-doped sno2 thin films grown by pulsed laser deposition,” *Thin solid films*, vol. 516, no. 15, pp. 5052–5056, 2008.

[58] D. Acosta, E. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, “About the structural, optical and electrical properties of sno2 films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine,” *Thin Solid Films*, vol. 288, no. 1-2, pp. 1–7, 1996.

[59] F. Larbi, S. Bourahla, S. Kouadri Moustefai, and F. Elagra, “Impact of fluorine and chlorine doping on the structural, electronic, and optical properties of sno2 : first-principles study,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 101, no. 9, pp. 496–503, 2023.

[60] T. Fang, T. Mo, X. Xu, H. Tao, H. Wang, B. Yu, and Z.-J. Zhao, “Pd-decorated sno2 nanofilm integrated on silicon nanowires for enhanced hydrogen sensing,” *Sensors*, vol. 25, no. 3, p. 655, 2025.

[61] C. Terrier, J. Chatelon, and J. Roger, “Electrical and optical properties of sb : Sno2 thin films obtained by the sol-gel method,” *Thin solid films*, vol. 295, no. 1-2, pp. 95–100, 1997.

[62] M. Fadavieslam, “Effect of sb doping on the structural, electrical, and optical properties of sno2 thin films prepared through spray pyrolysis,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 27, no. 5, pp. 4943–4950, 2016.

[63] S. Sinha, S. Ray, and I. Manna, “Effect of al doping on structural, optical and electrical properties of sno2 thin films synthesized by pulsed laser deposition,” *Philosophical Magazine*, vol. 94, no. 31, pp. 3507–3521, 2014.

[64] J. H. Won, J. H. Lee, D. H. Kim, D. W. Lee, D.-H. Kim, H.-C. Jeong, B.-Y. Oh, J. M. Han, and D.-S. Seo, “Electro-optical performance of liquid crystal device based on al-doped sno fabricated by sol-gel process,” *Liquid Crystals*, vol. 47, no. 3, pp. 345–351, 2020.

[65] T. Yang, X. Qin, H.-h. Wang, Q. Jia, R. Yu, B. Wang, J. Wang, K. Ibrahim, and X. Jiang, “Direct preparation and microstructure investigation of p-type transparent conducting ga-doped sno2 thin films,” *Powder Diffraction*, vol. 25, no. S1, pp. S36–S39, 2010.

[66] P. Sivakumar, H. S. Akkera, T. R. K. Reddy, G. S. Reddy, N. Kambhala, and N. N. K. Reddy, “Influence of ga doping on structural, optical and electrical properties of transparent conducting sno2 thin films,” *Optik*, vol. 226, p. 165859, 2021.

[67] A. Chen, S. Xia, Z. Ji, J. Xi, H. Qin, and Q. Mao, “Effects of cu doping on the structure, electronic and optical properties of sno2 thin films by spray pyrolysis : An experimental and density functional study,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 322, pp. 120–126, 2017.

[68] S. Gürakar and T. Serin, “Comprehensive structural analysis and electrical properties of (cu, al and in)-doped sno2 thin films,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 251, p. 114445, 2019.

[69] M. Batzill, J. M. Burst, and U. Diebold, “Pure and cobalt-doped sno2 (101) films grown by molecular beam epitaxy on al2o3,” *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 132–139, 2005.

[70] M. Raees A, G. LS, A. KN, and M. A. Namboothiry, “Investigating the origin of dielectric responses in semiconductor devices using equilibrium photocapacitance measurements,” *Physical Review B*, vol. 112, no. 24, p. 245203, 2025.

[71] Y. Lu, M. Chen, Q. Zhang, J. Zhang, C. Zhang, S. Xu, and Q. Bi, “Adaptive edge-aware graph convolutional with multi-task learning for simultaneous prediction of material properties,” *npj Computational Materials*, 2025.

[72] J. Fan, S. Tan, G. Zhu, L. Zhu, W. Luo, J. Wang, B. Fu, C. Qiang, W. Chen, X. Hu, *et al.*, “Effects of cu@ sn@ ag core-shell particles on microstructure, corrosion and mechanical properties of sac305 solder joint,” *Corrosion Science*, p. 113270, 2025.

[73] L. A. Errico, “Ab initio fp-lapw study of the semiconductors sno and sno2,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 389, no. 1, pp. 140–144, 2007.

[74] P. K. Das, A. Chowdhury, N. Mandal, and A. Arya, “First-principles characterisation of the pressure-dependent elastic anisotropy of sno2 polymorphs,” *Philosophical Magazine*, vol. 96, no. 18, pp. 1861–1882, 2016.

[75] C. Ponce, M. Caravaca, and R. Casali, “Mechanical anisotropy and thermoacoustic properties of sno2 under high pressures : an ab initio approach,” *High Pressure Research*, vol. 34, no. 2, pp. 205–214, 2014.

[76] X. Zhang, W. Liu, R. Xu, D. Wu, N. Zhang, X. Yu, X. Cui, and J. Li, “Uv-regulated wettability and directional droplet self-transport on sno2 triangular patterned surfaces,” *Journal of Alloys and Compounds*, p. 187175, 2026.

[77] Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, and L.-P. Feng, “First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal sno2 and sno,” *Computational materials science*, vol. 47, no. 4, pp. 1016–1022, 2010.

[78] M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Progress in surface science*, vol. 79, no. 2-4, pp. 47–154, 2005.

[79] O. Madelung, *Semiconductors : Data Handbook*. Berlin, Heidelberg : Springer, 3 ed., 2004.

[80] “Magnetic properties of transition metal doped sno_2 : A detailed theoretical study,” *Computational Condensed Matter*, vol. 21, p. e00393, 2019.

[81] “Genesis and tuning of ferromagnetism in sno_2 semiconductor nanostructures,” *Progress in Materials Science*, vol. 130, p. 100970, 2022.

[82] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53–229, 2003.

[83] J. Coey, "Magnetism in d 0 oxides," *Nature materials*, vol. 18, no. 7, pp. 652–656, 2019.

[84] Y. Zhao, S. Huang, Y. Yan, R. Boyd, Z. Liu, M. Fahlman, M. Vagin, M. Odén, and E. M. Björk, "Synergistic effects of mesoporous structure and oxygen vacancies in sno2 for enhanced co2 electroreduction," *Small Science*, vol. 6, no. 4, p. e70268, 2026.

[85] R. Soulairol, *Etude théorique de la corrélation entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans le fer, le chrome et leurs alliages*. PhD thesis, Paris 6, 2011.

[86] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.

[87] C. Yang, "Beyond exactness : Approximation strategies to the many-body schrödinger equation for modern quantum chemistry applications," 2025.

[88] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.

[89] N. Brambilla, G. Krein, J. Tarrús Castellà, and A. Vairo, "Born-oppenheimer approximation in an effective field theory language," *Physical Review D*, vol. 97, no. 1, p. 016016, 2018.

[90] E. Fermi, "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1, pp. 73–79, 1928.

[91] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge university press, 1928.

[92] J. Riess and W. Münch, "The theorem of hohenberg and kohn for subdomains of a quantum system," *Theoretica chimica acta*, vol. 58, no. 4, pp. 295–300, 1981.

[93] A. Merine *et al.*, *Etude par la méthode du premier principe des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés SiX (X= Ge, Sn)*. PhD thesis, 2016.

[94] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

[95] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.

[96] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.

[97] R. G. Parr, S. R. Gadre, and L. J. Bartolotti, "Local density functional theory of atoms and molecules," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 6, pp. 2522–2526, 1979.

[98] A. Dal Corso, S. Baroni, and R. Resta, "Density-functional theory of the dielectric constant : Gradient-corrected calculation for silicon," *Physical Review B*, vol. 49, no. 8, p. 5323, 1994.

[99] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.

[100] J. P. Perdew, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3868, 1997.

[101] F. Bloch, "Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern," *Zeitschrift für physik*, vol. 52, no. 7, pp. 555–600, 1929.

[102] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures," 1989.

[103] I. Slater, "A simplification of the hartree-fock method," *Physical review*, vol. 81, no. 3, 1951.

[104] E. Fermi, "Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali," *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, vol. 11, no. 3, pp. 157–166, 1934.

[105] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 61–61, 1935.

[106] A. Bechiri, *Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V*. PhD thesis, Thèse Doctorat, Université Constantine, 2006.[35] I. Mathews, D. O'Mahony , 2006.

[107] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using castep," *Zeitschrift für kristallographie*, pp. 567–570, 2005.

[108] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

[109] A. Patra, B. Patra, L. A. Constantin, and P. Samal, "Electronic band structure of layers within meta generalized gradient approximation of density functionals," *Physical Review B*, vol. 102, no. 4, p. 045135, 2020.

[110] K.-S. Song, “Structure des bandes des halogenures de cuivre : Cucl, cubr et cui,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 10, pp. 2003–2009, 1967.

[111] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, p. B864, 1964.

[112] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.

[113] S. Munnix and M. Schmeits, “Surface electronic structure of sno2 (110),” *Solid State Communications*, vol. 43, no. 11, pp. 867–871, 1982.

[114] F. Arlinghaus, “Energy bands in stannic oxide (sno2),” *Journal of Physics and Chemistry of solids*, vol. 35, no. 8, pp. 931–935, 1974.

[115] A. Slassi, M. Hammi, Z. Oumekloul, A. Nid-bahami, M. Arejdal, Y. Ziat, and O. El Rhazouani, “Effect of halogens doping on transparent conducting properties of sno2 rutile : An ab initio investigation,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 50, no. 1, p. 8, 2018.

[116] M. Baral, P. Patnaik, S. K. Nayak, and D. K. Das, “Electronic calculations of sno2 using gga+ u with different pseudopotentials and relativistic treatment,” *Tuijin Jishu/Journal of Propulsion Technology*, vol. 44, no. 4, pp. 7376–7383, 2023.

[117] J. T. Mazumder, R. Mayengbam, and S. Tripathy, “Theoretical investigation on structural, electronic, optical and elastic properties of tio2, sno2, zro2 and hfo2 using scan meta-gga functional : a dft study,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 254, p. 123474, 2020.

[118] S. Baoubih, A. Soussi, H. Najih, M. Taoufiq, S. Boutagount, A. Elfanaoui, R. Leghrib, A. Ihlal, and K. Bouabid, “Structural, optical, electronic, and morphological properties of indium-doped sno2 thin films synthesized by spray pyrolysis : Experimental and dft insights,” *Ceramics International*, 2026.

[119] H. F. Etefa and F. B. Dejene, “Influence of nickel doping on the thermodynamic, electronic, optical, and mechanical properties of sno2 for photovoltaic applications : A combined dft and scaps-1d insight,” *Computational Condensed Matter*, p. e01324, 2026.

[120] S. Tingting, Z. Fuchun, and Z. Weihu, “Density functional theory study on the electronic structure and optical properties of sno2,” *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 44, no. 10, pp. 2409–2414, 2015.

[121] D. R. Saber, “An investigation of the electronic structure and optical properties of pd-doped sno2 based on first principles,” *Materials Research Express*, vol. 12, no. 4, p. 045902, 2025.

[122] Y. Dai, S. Xia, X. Wu, and Y. Diao, “A first-principles study on structural and optoelectronic properties of 2d gan/sno2 van der waals heterostructures under biaxial strain,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 129, no. 35, pp. 15797–15805, 2025.

[123] L. R. Carroll, R. L. Adams, J. I. Scott, A. J. Downard, N. Gaston, T. D. Veal, R. J. Reeves, and M. W. Allen, “Chemical modification strategies to tune the surface band bending and electron density of square sno2 nanotubes,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 8, no. 47, pp. 22562–22572, 2025.

[124] C.-M. Liu, X.-R. Chen, and G.-F. Ji, “First-principles investigations on structural, elastic and electronic properties of sno2 under pressure,” *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 4, pp. 1571–1577, 2011.

[125] I. Erdem and H. H. Kart, “Density functional theory study of tin and titanium dioxides : Structural and mechanical properties in the tetragonal rutile phase,” *Materials science in semiconductor processing*, vol. 28, pp. 59–65, 2014.

[126] K. Balakrishnan, S. Alagarsamy, and V. Veerapandy, “Dft investigations of structural stability and structure dependent physical behavior of sno2 polymorphs,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 654, p. 414734, 2023.

[127] B. Zhu, C.-M. Liu, M.-B. Lv, X.-R. Chen, J. Zhu, and G.-F. Ji, “Structures, phase transition, elastic properties of sno2 from first-principles analysis,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 18, pp. 3508–3513, 2011.

[128] F. E. H. Hassan, S. Moussawi, W. Noun, C. Salameh, and A. Postnikov, “Theoretical calculations of the high-pressure phases of sno2,” *Computational materials science*, vol. 72, pp. 86–92, 2013.

[129] E. Chang and E. Graham, “The elastic constants of cassiterite sno2 and their pressure and temperature dependence,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 80, no. 17, pp. 2595–2599, 1975.