

UNIVERSITE SAAD DAHLAD DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : Physique

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES
ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE COUCHES MINCES
D'OXYDE D'ETAIN SnO_x CONTENANT DES IMPURETES
ANTIMOINE (Sb^{3+} , Sb^{5+} , cluster Sb_y)

Par :

BOUMEDDIENE Abdelkader

Devant le jury composé de:

M. BENTAIBA	Professeur, Univ. Blida 1	Président
M. GHERS	Professeur, Univ. Badji Mokhtar-Annaba	Examineur
B. BENNECER	Professeur, Univ. 8 mai1945-Guelma	Examineur
R. BELAL	Professeur, Univ. Blida 1	Examineur
M. Derbal	Maitre de conférences, Univ. Blida 1	Examineur
H. BELKHIR	Professeur, Univ. Badji Mokhtar-Annaba	Rapporteur

Blida, Octobre 2014



EN ESSAYANT CONTINUELLEMENT ON FINIT PAR REUSSIR.

DONC : PLUS ÇA RATE, PLUS ON A DE CHANCES QUE ÇA MARCHE

POUR MES ETUDIANTS

ملخص

قمنا من خلال هذا العمل بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للسطح $\text{SnO}_2(110):\text{Sb}$ ممثل في الخلية الاولية $\text{Sn}_{48-2n}\text{O}_{96}\text{Sb}_{2n}$ حيث $n=2, 3, 4$ و 5 انجز العمل باستخدام نظرية دالة الكثافة SCF-LCAO-DFT/B3LYP الدورية. بينا بان استبدال الذرات Sn ب Sb في النسب الذرية $\text{Sb/Sn} = 9.09, 14.28, 20, 26.31\%$ يؤثر على استرخاء السطح دون ان يؤدي ذلك الى اعادة بنائه. استنتجنا من خلال دراسة بنية شريط الطاقة ان وجود Sb يساهم في تقليص عرض شريط المنع E_g من 2.82eV الى 2.33eV عند ارتفاع النسبة الذرية Sb/Sn من 0 الى 26.31% . يظهر من خلال تحاليل كثافة الحالة الجزئية (PDOS) بان ذلك نتيجة لتموقع حالات سطحية $5sp - \text{Sb}$ في اعلى الشريط التكافئي داخل شريط المنع. تبين ايضا تحاليل Mulliken بان وجود Sb يؤثر بصفة كبيرة على مميزات الرابطة Sn-O مؤديا الى ارتفاع تفاعلية السطح $\text{SnO}_2(110)$. النتائج المحصل عليها يمكن تطبيقها في ميادين الكشف عن الغازات السامة.

كلمات مفتاحية : أكسيد القصدير، الأنتيموان، الطبقات الرقيقة ، نظرية دالة الكثافة ، طاقة المنع، التفاعلية السطحية ،التطعيم السطحي ، الأسترخاء السطحي

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de SnO₂ dopée à l'antimoine en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité SCF-LCAO-DFT/B3LYP périodique. Les surfaces étudiées sont modélisées par des supercellules Sn_{48-2n}O₉₆Sb_{2n} avec n = 2, 3, 4 et 5. Nous avons montré que la substitution de Sb aux atomes Sn de la surface stœchiométrique induit des distorsions et une redistribution de charge importantes des liaisons Sn-O situées dans l'environnement de Sb. La présence des atomes Sb se manifeste par des bandes de surface additionnels 5sp – Sb dans le haut de la bande de valence à l'intérieur de la bande interdite. La largeur du gap décroît de 2.82eV à 2.33eV lorsqu'on augmente le rapport de concentration atomique Sb/Sn de 0 à 26.31%. Nos calculs ont montré que la croissance de la concentration du dopant Sb favorise la réactivité et la conductivité électrique de la surface SnO₂(110):Sb.

Mots clés: dopage en surface; SnO₂; relaxation structurale; structure électronique de surface; DFT; surface SnO₂ dopé Sb

Abstract

The structural and electronic properties of stoichiometric and Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces have been investigated using effective core pseudopotential (ECP) first-principle approach in the density functional theory at the B3LYP level. The supercells Sn_{48-2n}O₉₆Sb_{2n} in which n = 2, 3, 4 and 5 with symmetric and homogeneous distribution of Sb were employed to adjust the atomic Sb/Sn ratio in Sb-doped SnO₂ (110) surfaces over a range of atomic Sb/Sn ratio from 9.09 to 26.31% which are closed to experimental values of the Sb doped SnO₂. We find that substitution of Sb for Sn yields significant structural relaxation and modification of the charge around Sb in Sb-doped SnO₂ (110) surfaces, resulting in very large displacements of five-fold Sb compared to that of Sn atoms in stoichiometric SnO₂ (110) surface. Sb doping introduces occupied surface states of hybridized 5s and 5p orbitals of Sb atoms at the high energy side of the top of the valence band (VB) within the band gap, and they contribute to the band gap narrowing from 2.82 eV to 2.33 eV. It is found that the Sb substituted for Sn at the surface acts as donor as well as acceptor centers. The role of Sb in improving the surface conductivity of Sb-doped SnO₂ (110) surfaces is discussed and compared to that reported in literature for Sb-doped SnO₂ bulk and nanostructure.

Keywords: Surface doping; Monolayer doping; SnO₂; Structural relaxation; Surface electronic structure; DFT; Sb-doped SnO₂ surface

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au laboratoire LASICOM (Surfaces, Interfaces et couches minces) du département de physique de la faculté des sciences à l'université Saâd Dahlab - BLIDA1.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Hafid Belkhir Professeur et directeur du laboratoire LESIMS à l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour m'avoir permis de travailler sous sa direction. Je voudrais lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour son aide, sa patience, ses conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoigné. Je tiens ici à lui exprimer mon amitié et mon respect.

Ce travail de recherche a également bénéficié des compétences scientifiques de Monsieur Michel Rérat Professeur à l'université de Pau et des Pays de l'Adour. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide et ses conseils.

Je remercie Monsieur Mustapha Bentaiba, Professeur à l'université Saâd Dahlab - Blida1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis très honoré par la présence dans mon jury de Monsieur Badis Bennecer, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma et de Monsieur Mokhtar Ghers, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Rachid Belal, directeur de Laboratoire Chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM) à l'université Saâd Dahlab - BLIDA1 et Monsieur Mourad Derbal directeur du laboratoire LASICOM, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres passés et actuels de laboratoire LASICOM. Je leur en suis reconnaissant et je tiens à remercier tout particulièrement Anissa Ali Messaoud, Abdelmalek Demai, Abderrahmane Benhaffaf, Mohamed Sidoumou et Kais Ferdjani.

Je remercie mes étudiants de longue date qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de savoir, surtout d'être humbles et modestes dans leur domaine scientifique.

Mes reconnaissances et remerciements vont également à l'ensemble du personnel administratif et aux enseignants de la Faculté des sciences de l'université Saad Dahlab - Blida1.

J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille de m'avoir supporté durant ces longues années.

TABLE DES MATIERES

RESUMES	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
INDEX DES FIGURES	
INDEX DES TABLEAUX	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	22
CHAPITRE1: CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	27
1. Introduction	27
2. Propriétés de SnO ₂ monocristallin.....	27
2.1 Techniques de croissance cristalline de SnO ₂	27
2.2 Propriétés intrinsèques de SnO ₂ monocristallin	28
2.2.1 Structure cristalline	28
2.2.2 Propriétés électriques et optiques	29
2.4 Structure électronique	30
3. Propriétés extrinsèques de SnO ₂ monocristallin	31
3.1 SnO ₂ dopé à l'Antimoine (Sb)	32
3.2 Propriétés électriques	33
3.3 Structure de bandes d'énergie et densité d'état partielle	33
4. Propriétés de la surface (110) de SnO ₂	34
4.1 Techniques d'analyses des surfaces	34
4.1.1 Diffraction (XRD/LEED /RHEED)	34
4.1.2 Microscopie (MEB/EDS / AFM)	35
4.1.3 Spectroscopie des photoélectrons (UPS / XPS)	36
4.2 Energie de surface et reconstruction	38
4.3 Relaxation de la surface stœchiométrique	40
4.4 Structure de bandes d'énergie	40
4.5 Dopage de la surface SnO ₂	40
5. Détection gazeuse	41
5.1 Sensibilité électrique de SnO ₂	41
5.2 Mécanismes de la détection	42
6. Propriétés de l'Antimoine (Sb)	43
CHAPITRE 2: METHODOLOGIE	46
1.Introduction	46
2. L'approche de Hartree – Fock périodique	47
2.1 Procédure de Roothan, Pople et Nesbet	50
2.2 Procédure de calcul de l'énergie totale	52
3. L'approche de la fonctionnelle densité périodique	53

3.1 Equations de Kohn-Sham (KS)	55
3.2 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	57
4. Code de calcul CRYSTAL	60
4.1 Théorème de Bloch	60
4.2 Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin et points spéciaux	61
4.3 Structure de bandes d'énergie	62
4.4 Densité d'état	63
4.5 Bases de valence avec un potentiel effectif de cœur (ECP)	63
4.6 Population de Mulliken	65
4.7 Procédure d'optimisation	66
 CHAPITRE 3: ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE STOECHIOMETRIQUE SnO ₂ (110)	 67
1. Introduction	67
2. Détails de calcul et modèles géométriques	68
2.1 Modèle géométrique	68
2.2 Modèle de potentiel d'échange et de corrélation hybride: B3LYP	70
2.3 Bases de fonctions orbitales (BS) et configurations électroniques	70
2.4 Coefficients de Monkhost (s ₁ , s ₂ , s ₂)	72
2.5 Tolérance dans le calcul des intégrales biélectroniques et monoélectroniques	74
2.6 Etat de spin	74
2.7 Test de convergence sur l'énergie totale	74
2.8 Test de convergence sur l'énergie de surface	74
2.9 Optimisation géométrique	76
3. Etude des propriétés structurales	77
4. Etude des propriétés électroniques	78
4.1 Effet de la relaxation sur la densité d'état	78
4.2 Structure de bandes d'énergie et densité d'état	79
5. Caractère covalent-ionique des liaisons Sn-O en surface	83
5.1 Effet de la relaxation sur les paramètres géométriques des liaisons Sn-O en surface	83
5.2 Charge de recouvrement et états d'oxydation	85
5.3 Mixage des orbitales atomiques	87
 CHAPITRE 4: ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE SnO ₂ (110) DOPEE A L'ANTIMOINE (Sb)	 92
1. Introduction	92
2. Modèles géométriques	92
3. Etude des propriétés structurales	95
4. Etude de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état	98
4.1 Structure de bandes d'énergie	101

4.2 Densité d'états	104
5. Effet des ions Sb sur les liaisons Sn-O en surface	113
5.1 Paramètres géométriques	113
5.2 Charge de recouvrement et état d'oxydation	118
5.3 Densité de charge différentielle et densité d'état	124
6. Réactivité et conductivité électrique de la surface SnO ₂ (110)	144
CONCLUSION GENERALE	151
BIBLIOGRAPHIE	153
ARTICLES DES PUBLICATIONS INTERNATIONALES	164

Liste des Figures

Figure 1.1: diagramme de phase Sn-O

Figure 1.2: cellule élémentaire de la structure cristalline de SnO₂. Les sphères en couleur rouge et grise désignent dans l'ordre les atomes d'oxygène et d'étain.

Figure 1.3: niveaux d'énergies des centres donneurs Sn⁺⁴ et Sn⁺² dans le Diagramme de bandes d'énergie de SnO₂ contenant des sites d'oxygènes vacants

Figure 1.4: (a) directions et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (FBZ) du réseau tétragonal de SnO₂, (b) structure de bandes d'énergie et (c) densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques de SnO₂ bulk

Figure 1.5: résistivité, mobilité et concentration des électrons en fonction de la concentration Sb.

Figure 1.6: (a) structure de bandes d'énergie et (b) densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques de SnO₂ bulk dopé Sb

Figure 1.7: schéma de principe de l'effet photo-électrique: absorption d'un photon avec éjection d'un électron de la couche électronique *K* d'un atome de la couche mince, montrant la relation entre l'énergie du photon incident et l'énergie cinétique de l'électron éjecté au niveau du détecteur. θ et λ désignent respectivement l'angle d'échappement et le libre parcours moyen du photoélectron.

Figure 1.8: spectre XRD de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé déposé par la technique CVD.

Figure 1.9: modèles de surfaces (110) (a) stœchiométrique et reconstruites (4x1), (2x1) et (1x1) de SnO₂

Figure 1.10: (a) structure de bandes d'énergie et (b) densité d'état du haut de bande de valence du bulk et de la surface (110) de SnO₂. La densité d'état partielle de SnO₂ bulk est représentée en trait continu [61-62].

Figure 1.11: distribution de charge et flexion des bandes d'énergie au voisinage de la surface (a) libre, (b) au contact d'atomes accepteur et (c) au contact d'atomes donneurs d'un solide cristallin semi-conducteur. n_s et n_b sont respectivement les concentrations d'électrons surfacique et volumique du solide cristallin.

Figure 1.12: cellule élémentaire rhomboédrique de l'antimoine

Figure 1.13: diagramme de phase du système binaire Sb-O

Figure 3.1: modèle de supercellule (4x2) 3 couches et terminologie des sites de la surface stœchiométrique SnO₂ (110). Les sphères de couleur grise et rouge désignent respectivement les atomes Sn et O.

Figure 3.2: (a) réseau rectangulaire direct et (b) réseau réciproque (trait de couleur bleu) de la surface SnO₂(110). Les traits discontinus représentent les limites de la première zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0,0)$. La surface fermée $\Gamma X M \bar{6} \Gamma$ désigne la zone de Brillouin irréductible (IFBZ). Γ, X, M et $\bar{6}$ sont les points de haute symétrie. 1,2,3,4,5 sont les points spéciaux associés au réseau de Monkhost (trait de couleur verte) de paramètres ($a_s^*/4, b_s^*/4$).

Figure 3.3: densité d'états totale (DOS) de (a) SnO₂ bulk et de la surface SnO₂(110) non relaxés et relaxés

Figure 3.4: densité d'états projetée sur la couche Sn et O (LDOS) la plus externe de la surface stœchiométrique SnO₂(110) non relaxée et relaxée.

Figure 3.5: structure de bande d'énergie de (a) SnO_2 bulk et de (b) la surface $\text{SnO}_2(110)$ relaxés non dopés. Les diagrammes à droite de la figure représentent les structures de bandes d'énergie au voisinage du gap optique.

Figure 3.6: densité d'états total (DOS) de SnO_2 bulk et de la surface stoechiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxés

Figure 3.7: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques de la surface stoechiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxée

Figure 3.8: charges de recouvrement des liaisons Sn -O de la cellule élémentaire $(1 \times 1)_p$ de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée

Figure 3.9: densité d'états projetée (LDOS) et densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ (a) dans le plan perpendiculaire à la surface et passant par les ions O_{s2c} , Sn_{6c} et O_{2c} , (b) dans le plan de la surface formé par les ions O_{3c} , Sn_{6c} et Sn_{5c} et (c) dans le plan perpendiculaire à la surface et passant par les ions Sn_{5c} , O_{v3c} et Sn_{6c} de la surface stoechiométrique $\text{SnO}_2(110)$. Les balles de couleur grise et rouge représentent les ions Sn et O respectivement.

Figure 4.1: configurations géométriques de symétrie P_{2mm} associées aux rapports de concentration atomiques $\text{Sb}/\text{Sn} = 9.09, 14.28, 20$ et 26.31% . Les structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) sont les plus stables. Les balles de couleur grise foncée, grise claire et noire désignent les atomes O, Sn et Sb respectivement.

Figure 4.2: terminologie des longueurs de liaisons Sn(Sb)-O et des oxygènes au voisinage des sites de substitution. Le tableau illustre l'occupation des sites de substitution par les ions Sb aux ions Sn en fonction du rapport de concentration atomique $\text{Sb}/\text{Sn} (\%)$

Figure 4.3a: structure de bandes d'énergie des structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb avec un rapport de concentration atomique $\text{Sb}/\text{Sn} = 9.09$ et 14.28%

Figure 4.3b: structure de bandes d'énergie des structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb avec un rapport de concentration atomique $\text{Sb}/\text{Sn} = 20$ et 26.31%

Figure 4.4: densité d'état totale (DOS) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

Figure 4.5a: densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.5b: densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.5c: densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.5d: densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.6: longueurs de liaisons a_i ($i=1-6$) et charges de recouvrement Q_{ai} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.7a: longueur et charge de recouvrement des liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

Figure 4.7b: longueur et charge de recouvrement des liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn.

Figure 4.8a: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaisons avec l'ion $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0%)

Figure 4.8b: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaisons avec l'ion $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (9.09%)

Figure 4.8c: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaisons avec l'ion $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

Figure 4.8d: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaisons avec l'ion $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

Figure 4.8e: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaisons avec l'ion $\text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c1})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

Figure 4.9a: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0%)

Figure 4.9b: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (9.09%)

Figure 4.9c: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

Figure 4.9d: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

Figure 4.9e: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (26.31%)

Figure 4.10a: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (Sb/Sn = 0 et 9.09%)

Figure 4.10b: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

Figure 4.10c: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

Figure 4.10d: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (26.31%)

Figure 4.11a: densité d'états projetée sur les atomes en liaison avec les atomes d'oxygènes O_{3c} adjacents aux ions Sn_{6c} et Sn_{5c} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0, 14.28 et 20 %).

Figure 4.11b : densité d'états projetée sur les atomes en liaison avec les atomes d'oxygènes O_{3c} adjacents aux ions Sn_{6c} et Sn_{5c} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20 et 26.31%).

Figure 4.12: images MEB de la surface de SnO_2 dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD (temps de dépôt: 10min, température de dépôt : $400^\circ C$) en fonction de la concentration massique Sb/Sn (x%)

Figure 4.13: images AFM de la surface de SnO_2 dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD (temps de dépôt: 10min, température de dépôt : $400^\circ C$) en fonction de la concentration massique Sb/Sn = (a) 0%, (b) 3%, (c) 6%.

Figure 4.14: conductivité électrique et énergie de gap (a) expérimentale et (b) théorique de la surface de SnO_2 en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

Liste des Tableaux

Tableau 1.1: énergies de surface (Jm^{-2}) des surfaces stœchiométriques de faibles indices de SnO_2 monocristallin

Tableau 1.2: propriétés physiques de l'antimoine

Tableau 3.1: bases de fonctions orbitales atomiques ECP de Durand-Barthelat et configurations électroniques des atomes Sn, O et Sb

Tableau 3.2: énergie totale en fonction de l'épaisseur du slab de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ et de SnO_2 bulk

Tableau 3.3: comparaison des énergies de surface de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$

Tableau 3.4: déplacements Δz (Å) dans la direction [110] par rapport aux positions des ions Sn et O dans le réseau de SnO_2 bulk

Tableau 3.5: paramètres géométriques des liaisons Sn-O de SnO_2 bulk et de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non relaxés et relaxés. Les valeurs entre parenthèses représentent la charge de recouvrement des liaisons Sn-O dans SnO_2 bulk relaxé.

Tableau 3.6: états d'oxydation en unité $|e|$ des ions Sn et O de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxée

Tableau 4.1a: déplacements en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1})$, $\text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Tableau 4.1b: déplacements en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1})$, $\text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Tableau 4.1c: déplacements en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c2}(\text{Sb}_{5c2})$, $\text{Sn}_{5c4}(\text{Sb}_{5c4})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Tableau 4.2: énergies caractéristiques de la structure de bande d'énergie de la surface stoéchiométrique (Sb/Sn = 0%) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn. E_{BV} et ΔE_{sep} sont dans l'ordre la largeur totale de BV et l'énergie de séparation entre les bandes d'énergie ΔE_{ext} et ΔE_{in} .

Tableau 4.3: variations $\Delta\alpha(^{\circ})$ des angles de liaisons de la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn. Les variations sont calculées par rapport aux angles de liaisons de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée

Tableau 4.4: charge de valence et états d'oxydation (en parenthèses) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions de l'environnement de Sn_{6c1}

Tableau 4.5: charge de valence et états d'oxydation (en parenthèses) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions de l'environnement de Sn_{5c1} , Sn_{5c2} , Sn_{5c3} et Sn_{5c4}

Tableau 4.6: taille des grains (D) et rugosité (R) de la surface de SnO_2 en couche mince déposée sur des substrats en verre en fonction de la concentration massique Sb/Sn(%)

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	AFM	Atomic forces microscope
B	BC	Bande de conduction
	BV	Bande de valence
	B3LYP	Becke à 3 paramètres, Lee, Yang et Par
	B88	Becke 1988
	BS	Basis Set
C	CVD	Chemical vapor deposition
	CBM	Conduction Band Maximum
D	DFT	Density functional theory
	DOS	Density Of States
E	EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
	E _g	Energie de gap
	ECP	Electron Core Effectif potential
	ESCA	Spectroscopie Electronique pour Analyse Chimique
	EIM	Empirical Interaction Model
F	FHK	Functional Hohenberg Kohn
	FBZ	First Brillouin Zone
G	GGA	Gradient Generalized Approximation
	GTO	Gaussian Type atomic Orbital
H	HF	Hartree - Fock
I	ITO	Indium doped tin oxide
	IFBZ	Irreducible First Brillouin Zone
K	KS	Kohn-Sham
L	LEED	Low-energy electron diffraction
	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
	LDA	Local Density Approximation

	LSDA	Local Spin Density Approximation
	LDOS	Layer Density Of States
M	MEB	Microscope Electronique à Balayage
	MS	Metal Semi-conducteur
O	O.C	Orbital Crystalline
P	PW86	Perdew Wang (1986)
	PW91	Perdew Wang (1991)
R	RHF	Restricted - Hartree - Fock
	RMS	Root Mean Square
	RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
S	SCF	Self-Consistent Field
	STO	Slater Type atomic Orbital
	STO-NG	Slater Type Orbital using N Gaussian functions
T	TCO	Transparent Conducting Oxide
U	UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
	UHF	Unrestricted - Hartree - Fock
V	VWN	Vosko, Wilk, Nusair
	VBM	Valence Band Maximum
W	W.S	Wigner Seitz
X	XRD	X-ray diffraction
	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières années, depuis la mise en place par de nombreux pays de réglementations très strictes en matière de pollution atmosphérique, les travaux de recherche fondamentale dans le domaine de la détection gazeuse et en particulier la détection de gaz polluants ont pris beaucoup d'importance [1-3]. La conception de systèmes de détection gazeuse de plus en plus performants est le fait des résultats de la recherche fondamentale en matière de fabrication de nouveaux matériaux et de catalyse hétérogène. Depuis les travaux de Brattain et Bardeen [4] puis ceux de Heiland [5] qui ont montré que la conductivité en surface de certains oxydes de métaux varie sensiblement en contact avec un gaz environnant, les voies de la recherche fondamentale se sont multipliées. Ainsi, les premiers capteurs de gaz constitués à partir des semi-conducteurs ZnO ont été commercialisés. Par la suite, les capteurs utilisant SnO₂ sont mis sur le marché. Plus performant que leur « ancêtre » à base de ZnO, ils détiennent actuellement une part importante du marché des détecteurs à gaz.

Le dioxyde d'étain (SnO₂) appartient à une classe de matériaux oxydes conducteurs et transparents (TCO) qui combine haute conductivité électrique avec transparence optique. La grande variété des propriétés électroniques et chimiques de ses surfaces le rend très attractif pour la recherche fondamentale et les applications technologiques. Outre la détection gazeuse, Il joue un rôle clef dans les différents aspects de l'optoélectronique, la catalyse hétérogène et la conversion photovoltaïque [6-7]. Il est obtenu en couches minces ou nanostructures par des techniques de croissance cristalline simples [8-14]. Au contact d'espèces gazeuses, les surfaces de faibles indices de SnO₂ exhibent une sensibilité électrique remarquable. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, Hydrocarbures, H₂,...) va entraîner une augmentation de la conductivité de SnO₂ alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂, O₃,...) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités par la détection de gaz. Grace à cela, Il est sans doute le plus utilisé des matériaux TCO dans la

détection gazeuse. Plus, Les récents développements dans le domaine des nanomatériaux lui offrent de nouvelles opportunités technologiques dans la fabrication de cellules solaires transparentes, dites de IIIème génération à haut rendement ($R_{dt} > 30\%$), dont une partie de ses composants sont des films minces de matériaux conducteurs transparents (TCO: SnO_2 et TiO_2).

Le seuil de détection, la rapidité et la reproductibilité de la réponse d'un détecteur de gaz sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie à l'échelle nanométrique et de son état de surface. Dans sa pure forme, SnO_2 ne peut répondre à l'ensemble de ces critères. C'est en modifiant ses propriétés intrinsèques par l'addition éléments métalliques appropriés qu'il devient attractif comme composant dans la fabrication de détecteurs de gaz performants. Cela est d'ailleurs valable dans la plupart des applications de SnO_2 .

Comme l'a souligné Williams et Moseley, le dopage avec des cations appropriés peut améliorer les performances de détection des oxydes semi-conducteurs [15-17]. Les cations dopants affectent les propriétés électroniques et la réactivité chimique du matériau hôte. En général, l'ajout espèces métalliques dans SnO_2 a deux effets importants sur les performances de détection. Le premier est la réduction de la résistance de SnO_2 induite par la formation des états d'énergie provenant de l'atome dopant dans la bande interdite de SnO_2 . Une telle réduction est synonyme d'une meilleure sensibilité électrique de la surface de SnO_2 . Le second consiste en une amélioration de la réactivité en surface de SnO_2 due à l'augmentation de la concentration des sites d'atomes d'oxygène vacants en surface qu'entraîne l'addition de dopants métalliques dans SnO_2 .

Pour améliorer les performances de détection de SnO_2 , de nombreux efforts ont été faits pour modifier la structure et la réactivité chimique de SnO_2 . Comprendre l'influence des additifs sur les propriétés des oxydes est un défi pour les scientifiques de surface qui doivent être abordées si l'on veut acquérir une

meilleure compréhension des matériaux utilisés dans les applications diverses. Des auteurs ont montré que SnO_2 convient à l'addition de différentes espèces métalliques et constitue ainsi un moyen efficace pour développer de nouveaux matériaux de détecteurs avec une meilleure sensibilité, sélectivité et un temps de réponse plus court [18-24].

Le dopage conventionnel de SnO_2 consiste en une manipulation locale de la densité des porteurs de charge libres et de la conductivité électrique. IL a permis de surmonter de nombreux obstacles dans la technologie des dispositifs électroniques. A titre d'exemple, la technologie du silicium doit son succès grâce au procédé de dopage. Cependant la demande sans cesse croissante de fabriquer des dispositifs électroniques plus performants a fait que la miniaturisation de ces mêmes dispositifs à l'échelle nanométrique était indispensable. La fabrication de nanostructures performantes exige la mise en place de nouvelles techniques de dépôts de SnO_2 entre autre une stratégie de dopage adaptée à la nouvelle échelle. Le dopage conventionnel devient alors incompatible avec les nanostructures SnO_2 à 1 dimension (nano-fils) et 2 dimensions (nano-feuille). Ces dernières années, beaucoup d'effort a été consentie à développer cette nouvelle stratégie en incorporant des additifs métalliques dans des nanostructures SnO_2 [25-27] ou à la surface de SnO_2 [28-29].

De nombreuses études expérimentales ont montré que les performances de détection de SnO_2 peuvent être améliorées par le dopage conventionnel de différentes espèces de métaux, mais on en sait moins sur le dopage en surface. La préoccupation majeure est donc l'effet du dopage conventionnel ou de surface sur les propriétés électroniques des surfaces de SnO_2 , voire de nanostructures SnO_2 et de son impact sur la performance de détecteur de gaz utilisant SnO_2 .

Parmi les différents systèmes de SnO_2 dopé avec des espèces métalliques, SnO_2 dopé à l'antimoine (ATO) suscite un intérêt théorique et expérimental considérable pour les applications de détection de gaz [30-42]. Les résultats de la mesure expérimentale ont établi que la conductivité en surface de SnO_2 en couches minces et de nanostructures SnO_2 augmente avec de petites additions de Sb

dans le réseau cristallin de SnO_2 puis elle diminue après avoir atteint une valeur optimale. Ce comportement de la conductivité est attribué à la présence de l'état d'oxydation Sb^{5+} dans la première étape et à l'état d'oxydation Sb^{3+} dans la seconde étape. La forte tendance de Sb de s'accumuler à la surface de SnO_2 peut être à l'origine de la réduction de l'état d'oxydation de Sb^{5+} à Sb^{3+} . Ce qui explique la diminution de la conductivité en surface au-dessus d'une certaine concentration du dopant Sb.

C'est dans ce contexte que nos travaux se situent. Il s'agit de modélisation géométrique et calcul ab-initio de la structure électronique de la surface de SnO_2 dopé à l'antimoine (ATO) combinée aux résultats des couches minces ATO obtenues au laboratoire par déposition chimique en phase vapeur (CVD) avec un dopage conventionnel et avec ceux des nanostructures SnO_2 disponibles dans la littérature.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres :

Dans le chapitre 1, nous présentons le contexte bibliographique sur SnO_2 massif et en couches minces non dopé et dopé avec des éléments métalliques. Y sont rappelés aussi les propriétés structurales et électroniques en surface de SnO_2 non dopé et dopé Sb (ATO), les principales techniques de caractérisation structurales et électroniques des surfaces, et des propriétés de l'élément dopant Sb.

Le second chapitre porte sur la méthodologie utilisée dans nos calculs. Les bases de fonctions orbitales atomiques, les modèles de potentiels d'échange et de corrélation ainsi que le code de calcul CRYSTAL sont également présentés.

Nous exposerons dans le troisième chapitre l'étude détaillée de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée. Ce chapitre est divisé en trois parties. La première concerne la modélisation géométrique de la surface $\text{SnO}_2(110)$ et les détails de calcul. La deuxième partie présente les propriétés structurales de la surface $\text{SnO}_2(110)$ stœchiométrique. Dans la troisième partie, Nous proposons une

analyse détaillée avec commentaires et comparaison de la structure de bandes d'énergie, de la densité d'état et des liaisons Sn-O de la surface SnO₂(110) stœchiométrique.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de la surface SnO₂ (110) dopée Sb. Les effets du dopant Sb sur les propriétés structurales et électroniques de la surface SnO₂ (110) non dopé décrites dans le chapitre 3 sont largement commentés.

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

CHAPITRE1: CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Le changement de conductivité est communément utilisé en tant que signal dans des dispositifs de détection de gaz. C'est le cas d'une large famille d'oxydes conducteurs et transparents (TCO). Parmi lesquels SnO_2 et ZnO , possédant d'excellente sensibilité électrique, sont les plus utilisés dans la détection gazeuse. La sensibilité d'un oxyde est répartit entre le volume et la surface de celui-ci. SnO_2 , bien que les sites d'oxygène vacants en volume affectent sa conductivité, appartient à la catégorie des oxydes à sensibilité électrique surfacique. La dispersion de la bande de conduction avec un minimum au point Γ et la grande mobilité des porteurs de charge assurent un changement de la concentration de porteurs de charge libres qui entraîne une forte variation de la conductance électrique en surface de SnO_2 et donc de déclencher un signal de réponse à un adsorbat. SnO_2 pur présente des propriétés de détection de gaz par lui-même. En pratique, des additifs sont souvent inclus pour augmenter sa sensibilité électrique et sa sélectivité de certains gaz.

2. Propriétés de SnO_2 monocristallin

Le diagramme de phase montre l'existence de différentes phases de l'oxyde d'étain avec deux principales phases (fig.1.1): oxyde stannique ou dioxyde d'étain (SnO_2) et stanneux d'oxyde (SnO) [43]. SnO_2 est la forme la plus stable thermodynamiquement et la plus abondante de l'oxyde d'étain. Plus, elle peut contenir un nombre important de lacunes d'oxygène. De ce fait, la phase SnO_2 est l'une la plus utilisée dans les applications diverses de la technologie. A l'inverse, Il n'y a pas de monocristaux disponibles susceptibles de faciliter des études plus détaillées de SnO , d'où il est moins bien caractérisé que SnO_2 .

2.1 Techniques de croissance cristalline de SnO_2

Selon le domaine d'application, ils existent de nombreuses techniques de la croissance de SnO_2 monocristallin ou polycristallin sous forme massif, couches

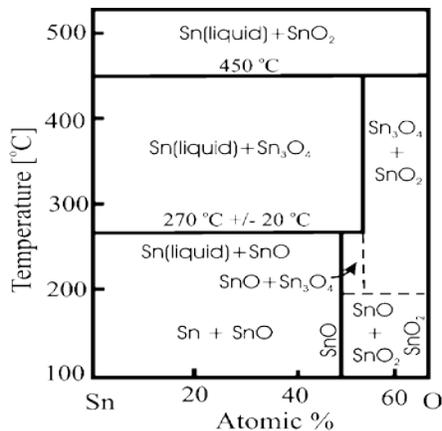


Fig1.1: diagramme de phase Sn-O

minces ou nanostructures. La plupart d'entre elles sont destinées pour la fabrication de SnO_2 en couche mince afin de répondre au besoin des applications diverses qui l'utilisent sous forme de couches minces [11-13]. On distingue deux catégories de techniques de croissance de SnO_2 en couches minces :

- Les techniques de croissance chimiques en phase liquide (LP) : évaporation, pulvérisation cathodique, implantation ionique, sol-gel, ...
- Les techniques de croissance physiques en phase vapeur (VP) : Déposition en phase vapeur (CVD), pulvérisation chimique réactive,...

Aujourd'hui avec l'avènement de la nanotechnologie, on s'oriente de plus en plus vers la mise en place de techniques de croissance nouvelles de nanostructure SnO_2

2.2 Propriétés intrinsèques de SnO_2 monocristallin

2.2.1 Structure cristalline

Le dioxyde d'étain (SnO_2), appelé aussi Cassitérite, cristallise dans une structure rutile comme beaucoup d'autres oxydes métalliques (TiO_2 , RuO_2 , GeO_2 , MnO_2 , VO_2 , IrO_2 , CrO_2 ,...). La cellule de la structure rutile est de symétrie d'espace tétragonale primitive $P_{42/mnm}$. Les paramètres du réseau cristallin sont $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.1864 \text{ \AA}$ [44]. La cellule élémentaire contient six atomes: deux atomes d'étain (Sn) $\{ (0,0,0); (1/2, 1/2, 1/2) \}$ et quatre d'oxygène (O) $\{ (u,u,0); (1-u, 1-u, 0); (1/2+u, 1/2-u, 1/2); (1/2-u, 1/2+u, 1/2) \}$ avec $u=0.31$ (fig.1.2).

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectives 0,071 et 0,14 nm.

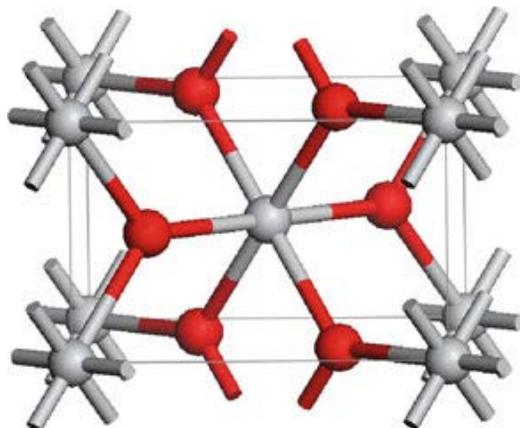


Fig.1.2: cellule élémentaire de la structure cristalline de SnO_2 . Les sphères en couleur rouge et grise désignent respectivement les atomes d'oxygène et d'étain.

2.2.2 Propriétés électriques et optiques

SnO_2 est un oxyde semi-conducteur de type n. La largeur de sa bande interdite optique varie selon la technique de croissance utilisée et de la concentration des porteurs de charge libres entre 3.35eV et 4.6eV [30,45, 46]. La mobilité des électrons à la température ambiante est de l'ordre de 25cm²/Vs. Il présente une faible conductivité à la température ambiante. En plus de son caractère conducteur, SnO_2 présente une transparence élevée dans la partie visible, entre 0.4 μm et 1.5 μm , du spectre électromagnétique et un indice de réfraction voisin de 2. L'oxyde d'étain présente une sous stœchiométrie en oxygène due à la technique de croissance cristalline, il contient en plus des impuretés intentionnelles ou intrinsèques des sites d'atomes d'oxygène vacants, le composé s'écrit alors SnO_{2-x} où x représente l'écart de stœchiométrie. La concentration des sites d'oxygène vacants X en volume de la phase SnO_2 dépend de la pression partielle d'oxygène. La présence de sites d'oxygène vacants et des impuretés intentionnelles confèrent à l'oxyde d'étain le caractère conducteur de type n. La concentration des électrons de conduction dépend de la concentration des sites d'oxygène vacants. Ces derniers, possédant chacun 2 électrons, jouent le rôle de centres donneurs et peuvent ainsi donner 1 ou 2 électrons de conduction selon l'énergie d'ionisation.

En plus, la phase SnO_2 peut accueillir une quantité importante de sites d'oxygène vacants. De ce fait, les impuretés intentionnelles et les sites d'oxygènes vacants sont classés parmi les propriétés intrinsèques de SnO_2 au même titre que les autres propriétés intrinsèques de SnO_2 . La présence des sites d'oxygènes vacants confère à l'étain une double valence : +2 et +4. Elle est due à la variation de la composition en oxygène à la surface. Les deux ions Sn^{+2} et Sn^{+4} se comportent comme des centres donneurs (fig.1.3). La variabilité des compositions de surface est un schéma général pour de nombreux oxydes métalliques. Cette propriété d'oxydes de métaux est, cependant, pas seulement une nuisance, mais peut jouer un rôle permettant d'expliquer de nombreuses propriétés chimiques uniques de ces matériaux. Des études expérimentales ont montrées que la conductance électrique de SnO_2 est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène en $P^{-1/n}$. La relation entre les propriétés intrinsèques de SnO_2 et les techniques de croissance suscite l'intérêt d'un grand nombre de travaux tant sur le plan expérimental que théorique.

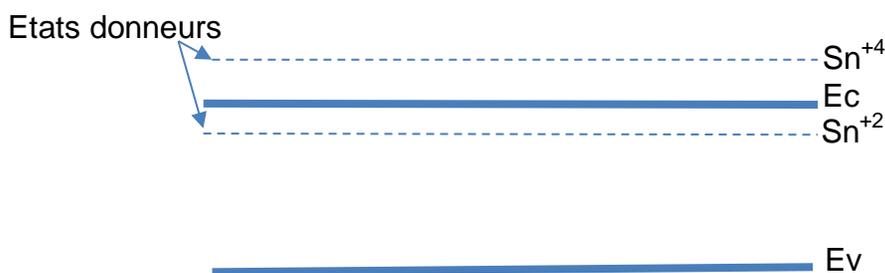


Fig.1.3 : niveaux d'énergies des centres donneurs Sn^{+4} et Sn^{+2} dans le diagramme de bandes d'énergie de SnO_2 contenant des sites d'oxygènes

2.4 Structure électronique

La structure électronique de SnO_2 a fait l'objet d'un nombre important d'études expérimentales et théoriques. Dans leur majorité, elles indiquent que la structure de bandes d'énergie de SnO_2 est à gap direct. La figure 1.4b montre un exemple de la structure de bandes d'énergie théorique de SnO_2 tracée le long des directions et points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (FBZ). La valeur minimale du gap est observée au point Γ . La densité d'état montre que la bande de conduction (BC) est fortement dispersive avec un caractère conducteur

5s des ions Sn. Elle révèle aussi que le haut de la bande de valence (BV) est composé principalement des orbitales 2p des atomes d'oxygènes (fig1.4c). Les résultats de calcul théorique de la structure électronique de BV sont confirmés par la mesure expérimentale [47-49] La bande de valence presque plate n'engendre pas de conduction par les trous. La coexistence des propriétés de conduction et de transparence de SnO₂ sont attribuées au caractère 5s-Sn de la bande de conduction, à la largeur importante de E_g, aux impuretés intrinsèques et aux sites d'oxygènes vacants.

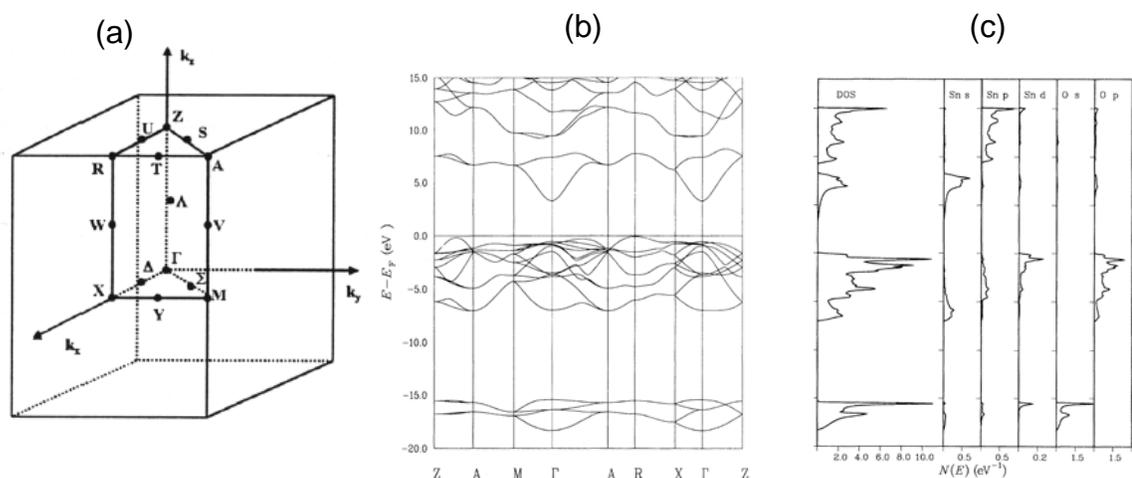


Fig.1.4 : (a) directions et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (FBZ) du réseau tétragonal de SnO₂, (b) structure de bandes d'énergie et (c) densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques de SnO₂ bulk.

3. Propriétés extrinsèques de SnO₂ monocristallin

En plus de la coexistence du caractère conducteur et de transparence qui le caractérise, SnO₂ appartient à la famille des matériaux semi-conducteurs dilués. C'est ce qui le rend très compétitif dans des applications diverses, notamment dans la détection gazeuse et magnétique. L'addition d'espèces métalliques appropriées permet de modifier ses propriétés intrinsèques. Cela suscite l'intérêt d'un grand nombre de laboratoire de recherche dans le domaine de la physique des matériaux. La plupart d'entre eux se focalisent sur l'amélioration des sensibilités électriques et ferromagnétisme de SnO₂ en couches minces par des ajouts d'éléments métalliques ou de mélange d'oxyde de métaux semi-

conducteurs. Il a été montré que la substitution d'atomes de métaux de transition, de terres rares ou autres éléments tels que K, N, Mg et C aux atomes Sn de SnO₂ en couches minces ou nanostructures confèrent à celles-ci des propriétés ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante [50-58]. Ce qui les rend très prometteuse comme composant dans les dispositifs de détection magnétique. Cependant, le domaine ou SnO₂ en couche mince suscite et depuis longtemps un intérêt industriel est sans doute celui de la détection gazeuse. Il doit cet intérêt à son comportement électrique susceptible aux additifs métalliques. Sur le plan expérimental, une variété très large d'ajouts métalliques (F, Pd, Pt, Cu, Fe, In, Co, Ru, Rh, Mn,...) a été testé pour l'amélioration de la performance électrique de SnO₂ en couches minces [6, 59-62]. Malgré le nombre important de résultats expérimentaux, l'effet de ces dopants sur le comportement électrique de SnO₂ est mal connu en raison du rôle que peut jouer dans cet effet les sites d'oxygènes vacants. Cette méconnaissance témoigne le nombre important de travaux théoriques qui sont publiés régulièrement afin de comprendre l'effet corrélé des additifs métalliques et des sites d'oxygènes vacants sur les propriétés électriques de SnO₂ en couches minces. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Il s'agit d'étudier théoriquement le comportement électrique de surface de SnO₂ dopée à l'antimoine (Sb) sur la base de résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

3.1 SnO₂ dopé à l'Antimoine (Sb)

Lorsque le taux de dopage (Sb/Sn) est faible, Il a été établi par différents auteurs que les atomes Sb se substituent aux atomes Sn. Dans leur majorité, ces auteurs signalent que l'augmentation progressive de la concentration de Sb engendre la formation de phases initiales Sb₂O₅ suivi des phases Sb₂O₃ [12,36, 63-65]. L'apparition de cette dernière à partir d'une certaine concentration Sb est due à la réduction de l'état d'oxydation Sb⁺⁵ vers Sb⁺³. On justifie cette réduction par la forte tendance des atomes Sb à s'accumuler en surface. Par ailleurs, des études expérimentales ont établi aussi que l'accumulation des ions Sb⁺³ en surface n'entraîne pas une augmentation de la concentration des porteurs de charge libre.

Mais, elle induit un effet contraire en créant au voisinage de la surface une zone de déplétion de charge libre. Cet effet montre que les ions Sb^{+3} jouent le rôle de centres accepteurs

3.2 Propriétés électriques

La figure 1.5 montre un exemple de comportement de la concentration des électrons de conduction, de la mobilité des électrons et de la résistance en surface de SnO_2 en couches minces [46]. On observe un comportement similaire de ces propriétés dans les nanostructures SnO_2 dopée Sb. L'augmentation de la concentration des électrons de conduction i.e. la diminution de la résistance en surface est engendrée par les ions Sb^{+5} jouant le rôle de centres donneurs. Quant à leur diminution, on l'attribue à la réduction de Sb^{+5} à Sb^{+3} .

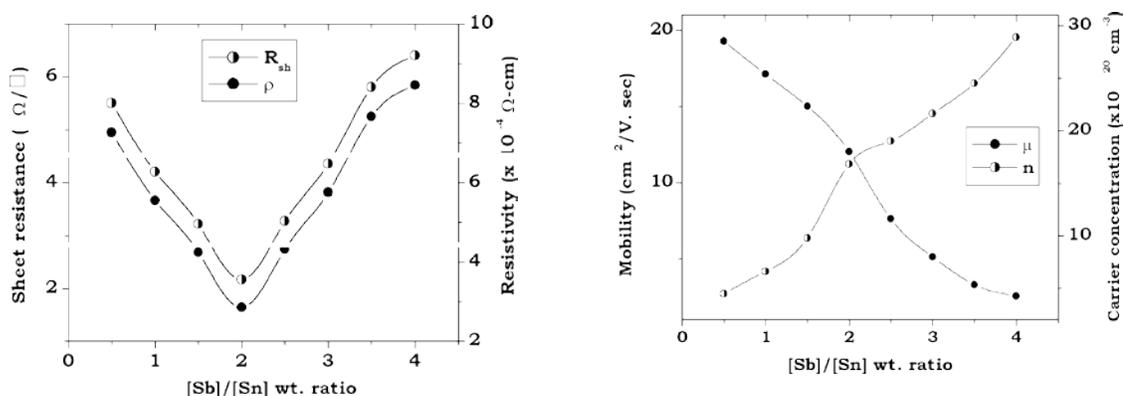


Fig1.5: résistivité, mobilité et concentration des électrons en fonction de la concentration Sb.

3.3 Structure de bandes d'énergie et densité d'état partielle

La mesure expérimentale révèle que l'énergie E_g diminue en fonction de la concentration de Sb. On explique cette diminution par les modifications de la structure de bandes d'énergie qui sont dues à l'additif Sb (fig1.6a). La densité d'états partielle révèle qu'il s'agit de la présence dans la bande interdite de bandes additionnelles 5s des atomes Sn (fig1.6b). Localisées dans le bas de BC, ils engendrent une diminution de la largeur du gap au point Γ [47,48]. Expérimentalement, la position exacte des bandes additionnelles qui proviennent de Sb n'est pas connue.

4. Propriétés de la surface (110) de SnO₂

4.1 Techniques d'analyses des surfaces

Les techniques d'analyses des surfaces sont nombreuses. Parmi elles, ce sont les techniques d'analyses structurales, morphologiques et électroniques qui nous intéressent dans le présent travail. Les résultats de mesure fournis par quelques-unes de ces techniques sont souvent cités dans nos commentaires.

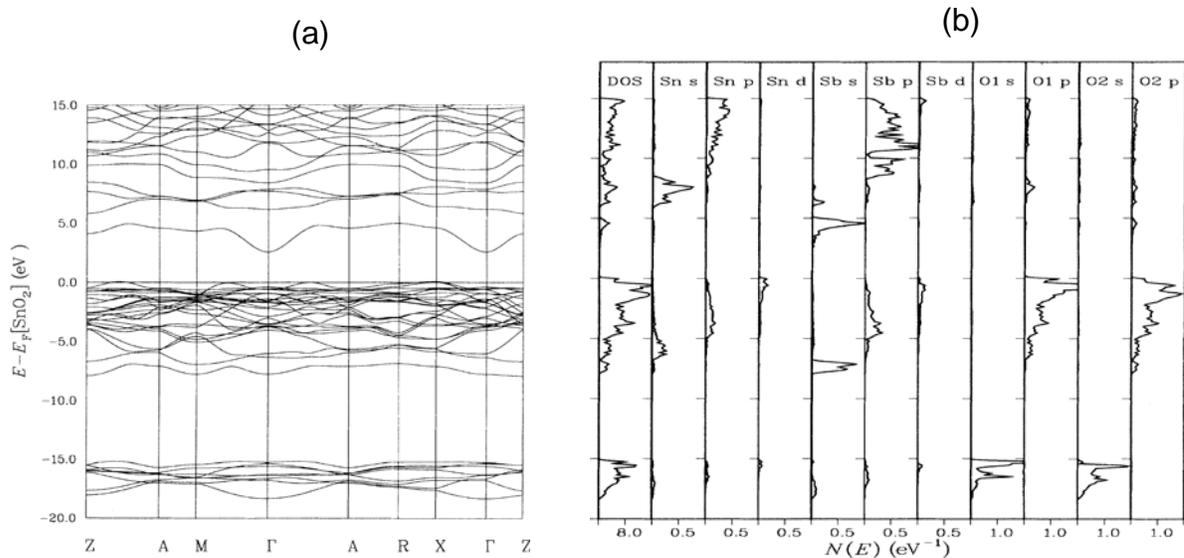


Fig.1.6: (a) structure de bandes d'énergie et (b) densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques de SnO₂ bulk dopé Sb [30]

4.1.1 Diffraction (XRD/LEED /RHEED)

XRD : La diffraction des rayons X (XRD) par les cristaux est une technique très utilisée pour la caractérisation non destructive des couches minces. Elle permet d'avoir à la fois les propriétés structurales (réseau, structure et paramètres du réseau) et microstructurales (taille, forme des grains). La taille des grains d (nm) est estimée en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et en appliquant la formule de Debye Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (nm)} \quad (1.1)$$

où k est une constante. λ et β désignent respectivement la longueur d'onde utilisée et la largeur à mi-hauteur du pic défini par le plan (hkl).

LEED : La diffraction des électrons à faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$) (Low Energy Electron Diffraction) (LEED) est la principale technique pour la détermination de la structure cristalline des surfaces. Elle donne des informations sur la taille, la symétrie et l'alignement rotationnel de la maille de l'adsorbant par rapport à la maille du substrat. De même, elle permet de déterminer la position des atomes dans la cellule élémentaire à partir du spectre de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie du faisceau d'électron incident.

RHEED : La diffraction des électrons de haute énergie ($E > 1 \text{ keV}$) (Reflection High Energy Electron Diffraction) (RHEED) en géométrie de réflexion est une technique adaptée à l'étude de la structure de surface et à l'étude des transitions de phase. Elle est très sensible aux modifications de surface causées par un changement de structure ou par l'adsorption. Cette technique est largement utilisée pour suivre l'évolution la croissance cristalline de couches minces en temps réel. L'analyse du spectre de diffraction d'un faisceau d'électrons permet de déterminer la structure cristalline de la surface, les paramètres du réseau, les réorganisations de surface et par suivi temporelle de l'intensité diffracté, la vitesse, l'épaisseur et la composition du film déposé.

4.1.2 Microscopie (MEB/EDS / AFM)

MEB : La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse et de visualisation basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle donne des informations sur la morphologie (forme, taille), la topographie (défauts de surface, texture), les différences de composition chimique, l'orientation cristalline et la présence de défauts.

EDS : La spectroscopie de la dispersion d'énergie (EDS) est une technique complémentaire à la MEB. Elle repose sur la détection des rayons X émis suite à l'interaction électron-matière. L'intensité des pics du spectre fourni par cette technique contient des informations sur la nature et la composition chimique des couches minces.

AFM : La microscopie à force atomique (AFM) a pris une importance très grande dans le domaine des micros et nanotechnologies en raison de sa capacité d'imager la morphologie et la microstructure des surfaces à l'échelle interatomique. Elle permet aussi de mesurer des propriétés physico-chimiques et d'adhésion variées à l'échelle submicronique inaccessibles par d'autres techniques. L'analyse AFM consiste à explorer la surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde en mesurant l'intensité des interactions d'origines électrostatiques et magnétiques qui se manifestent à l'interface entre la pointe de la sonde et la surface. La mesure de ces forces à des endroits différents permet de reconstituer la topographie de la surface.

4.1.3 Spectroscopie des photoélectrons (UPS / XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse chimique des surfaces non destructive. De plus, elle est plus sensible aux surfaces que les techniques XRD, EDS ou microsonde électronique. En général, l'abréviation UPS est utilisée pour la spectroscopie de photoélectrons à photons d'énergie inférieure à 100eV. Au-dessus de 100eV, elle est désignée par l'abréviation XPS ou spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA). L'analyse des photoélectrons émis à partir d'une surface fournit non seulement des informations sur la composition chimique de la surface, mais aussi de l'état chimique des éléments présents. Elle offre également la possibilité d'enregistrer des spectres de la région de la bande de valence (XPS (UPS) de la spectroscopie de la bande de valence), donnant un aperçu de la densité d'états occupée au voisinage de la surface, ce qui reflète les propriétés électriques et chimiques d'un matériau. La figure 1.10b montre un exemple de spectre XPS de la bande de valence de la surface (110) de SnO₂. XPS fournit des informations chimiques dans les 3-30 premières couches atomiques (10-100Å) de couches minces solides conductrices et non conductrices. Tous les éléments présents dans la couche mince à l'exception de H et He peuvent être détectés à des concentrations atomiques supérieures à 0.05%. En XPS, la couche mince est irradiée par (~ 1,5 keV) des rayons X de faible énergie, afin de provoquer l'effet photoélectrique.

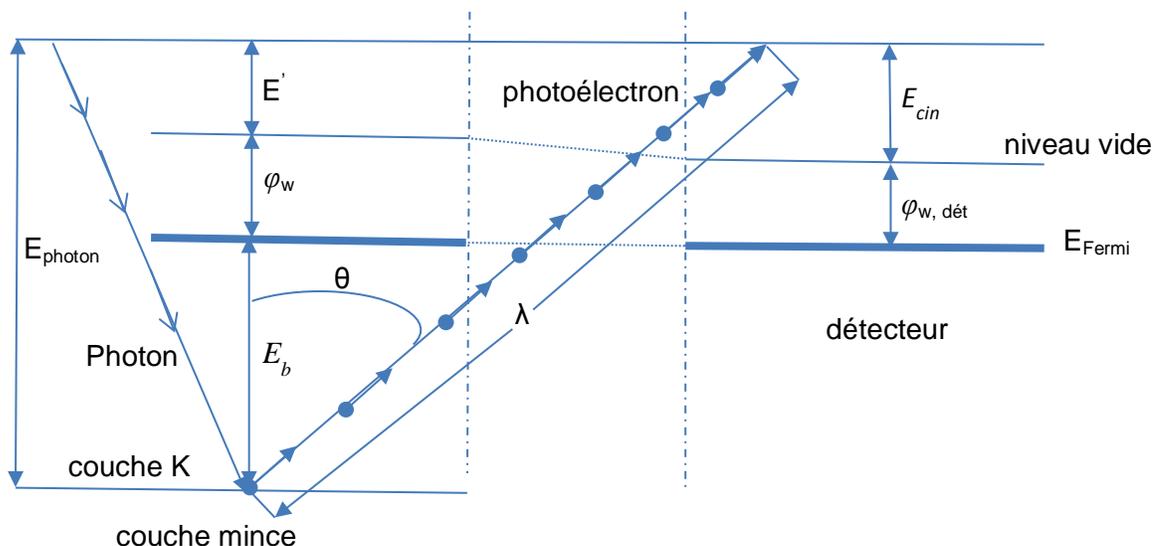


Fig.1.7: schéma de principe de l'effet photo-électrique: absorption d'un photon avec éjection d'un électron de la couche électronique K d'un atome de la couche mince, montrant la relation entre l'énergie du photon incident et l'énergie cinétique de l'électron éjecté au niveau du détecteur. θ et λ désignent respectivement l'angle d'échappement et le libre parcours moyen du photoélectron.

Le spectre d'énergie des photoélectrons émis est déterminé au moyen d'un spectromètre d'électrons à haute résolution. Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la couche mince :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_b - \varphi_{w, \text{dét}} \quad (1.2)$$

où E_b et $\varphi_{w, \text{dét}}$ sont respectivement l'énergie de liaison de l'électron par rapport au niveau de Fermi (origine arbitraire des énergie: $E_F = 0\text{eV}$) et le travail de sortie du détecteur.

L'analyse des surfaces est réalisée dans une chambre à vide, dans les meilleures conditions de vide réalisable ($>10^{-7}$ Torr). Les pics XPS proviennent des photoélectrons qui s'échappent d'une profondeur D sans heurter les atomes du réseau. La profondeur D est estimée à partir de la relation (fig.1.7) :

$$D = \lambda \cos\theta \quad (1.3)$$

Tableau 1.1: énergies de surface (Jm^{-2}) des surfaces stœchiométriques de faibles indices de SnO_2 monocristallin

Surface	B3LYP [66]	GGA [67, 70, 71]	LDA [68, 69]
(110)	1.20	1.01-1.21	1.30-1.40
(100), (010)	1.27	1.14-1.29	1.65-1.66
(101), (011)	1.43	1.33-1.60	155
(001)	1.84	1.72	2.36

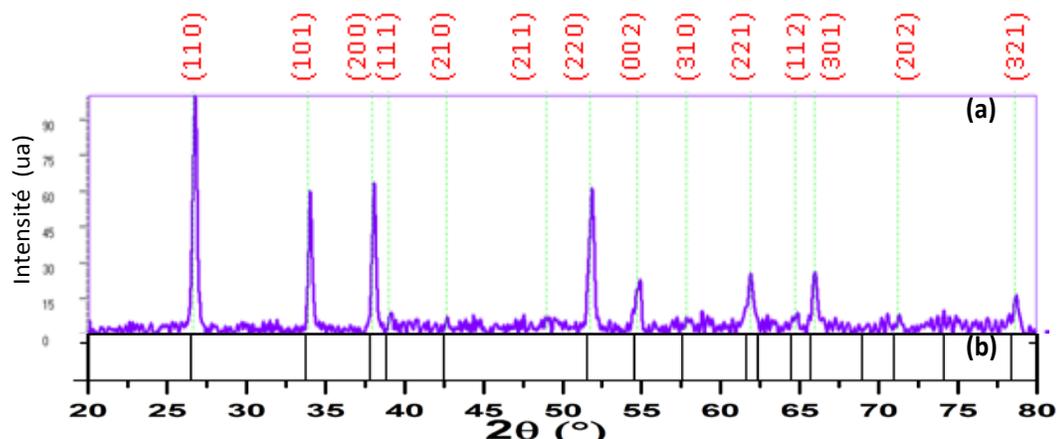


Fig.1.8: spectre XRD de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé déposé par la technique CVD [72]

4.2 Energie de surface et reconstruction

En raison de leurs propriétés électriques remarquables au contact d'un grand nombre de gaz, les surfaces de SnO_2 ont fait l'objet d'intenses investigations expérimentales et théoriques. Le tableau 1.1 résume les résultats de calcul DFT de l'énergie de formation des surfaces stœchiométriques à faibles indices. Ces valeurs révèlent que la surface stœchiométrique (110) est la plus stable. De même, la plupart des observations de croissance cristalline et d'analyse XRD de monocristal SnO_2 signalent une orientation préférentielle [110] i.e. plan réticulaire (110) (fig1.8). La surface (110) stable n'est pas forcément stœchiométrique, elle peut présenter un déficit en atomes d'oxygènes, on dit alors qu'elle est réductrice en raison de son caractère chimique réducteur. Si cette distribution est symétrique, on dit que la surface est reconstruite. Le processus de reconstruction de la

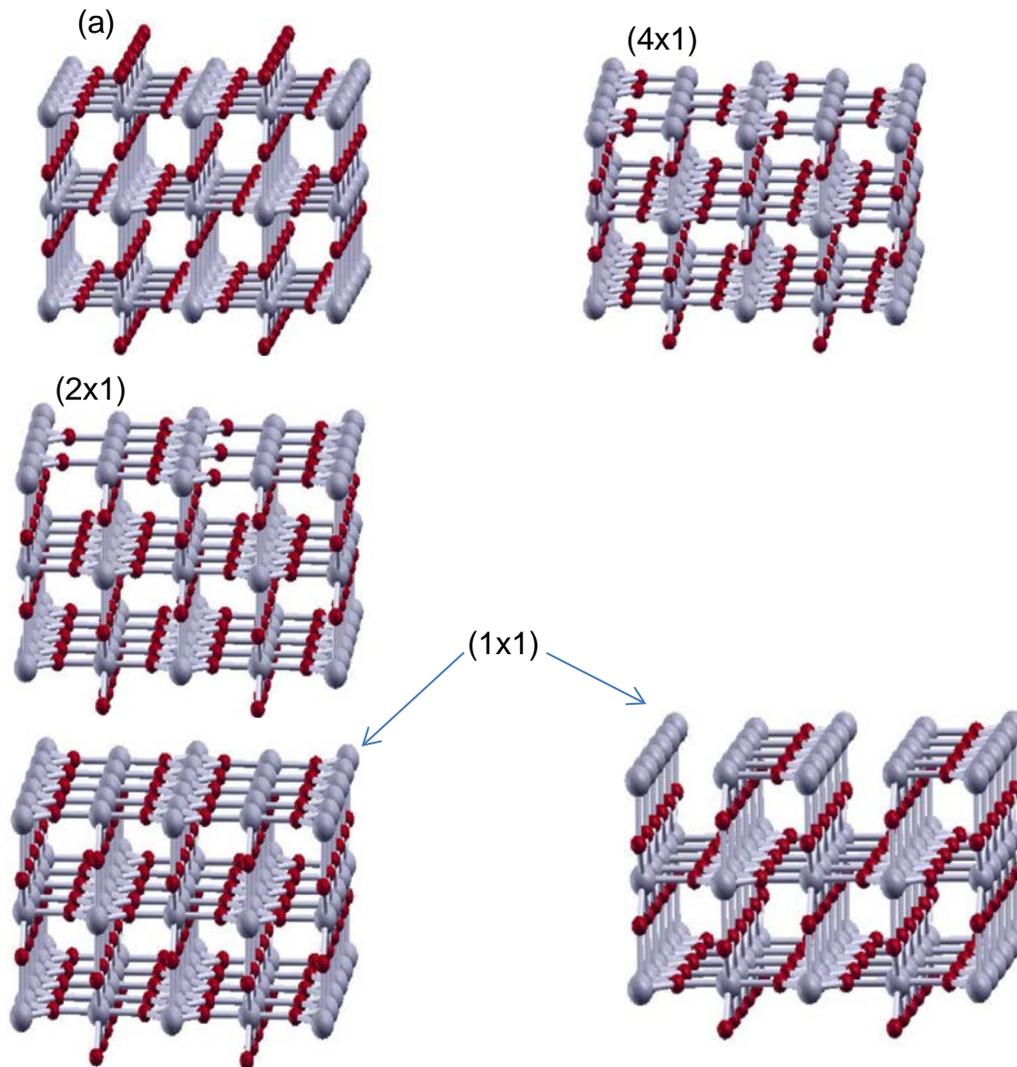


Fig1.9: modèles de surfaces (110) (a) stœchiométrique et reconstruites (4x1), (2x1) et (1x1) de SnO₂

surface SnO₂ (110) présentant un déficit en oxygène après traitement thermique a été décrit dans diverses publications [73-75]. Il est généralement admis que la reconstruction de la surface est le résultat de traitement thermique. La diffusion de Sn à des températures faibles ($500\text{K} < T < 800\text{K}$) vers l'extérieur à partir de régions riches en Sn accompagnée d'une diffusion vers l'extérieur de l'oxygène à des températures plus élevées conduisent à des structures de surface moins ordonnées et défectueuses. Les paramètres du réseau cristallin de la surface reconstruite \mathbf{a}_{1s} et \mathbf{a}_{2s} sont exprimés en fonction des paramètres du réseau cristallin de la surface non reconstruite sous la forme: ($\mathbf{a}_{1s} = m \mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_{2s} = n \mathbf{a}_2$).

La figure 1.9 illustre les trois plus importantes symétries de reconstruction qui sont signalées dans la plupart des travaux d'analyse de la surface (110) de SnO_2 .

4.3 Relaxation de la surface stœchiométrique

La stœchiométrie de la surface (110) de SnO_2 est une fonction du nombre n de plans atomiques formant une couche atomique. Deux plans atomiques d'oxygènes adjacents à un plan atomiques d'étain et d'oxygènes de même période forment une couche atomique SnO_2 stœchiométrique. Les atomes d'oxygènes les plus externes forment des arêtes sous forme de pont perpendiculaire à la direction réticulaire [100]. Le modèle (a) de la figure 1.9 est un exemple de surface (110) formée de 3 couches atomiques SnO_2 stœchiométriques. La relaxation en surface est surtout liée à la rupture des liaisons Sn-O provoquée par la coupure de SnO_2 bulk pour former la surface. C'est un processus nécessaire pour l'équilibre des charges qui se manifeste souvent par des déplacements importants des atomes en surface. De nombreux calculs ab-initio ont révélé que la surface (110) est relaxée mais non reconstruite [67, 76-80]. Les déplacements d'atomes qu'ils ont calculés sont résumés dans le tableau 3.4.

4.4 Structure de bandes d'énergie

Les calculs ab-initio de la structure de bandes d'énergie ont prédit l'existence d'états de surface à l'intérieur de la bande interdite au voisinage du VBM de SnO_2 bulk. De caractère plat, elle est composée d'orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygènes O_{2c} (fig 1.10a). Expérimentalement, elle n'a pas été identifiée en raison de sa position très rapprochée du haut de BV (fig. 1.10b). La largeur du gap ainsi que la propriété de gap direct ne font l'unanimité dans les diverses publications. Elles dépendent de la méthode de calcul et du potentiel d'échange et de corrélation.

4.5 Dopage de la surface SnO_2

Pour améliorer la conductivité électrique et la sélectivité en surface de SnO_2 , des procédés divers sont proposés par de nombreux laboratoires : l'élaboration de

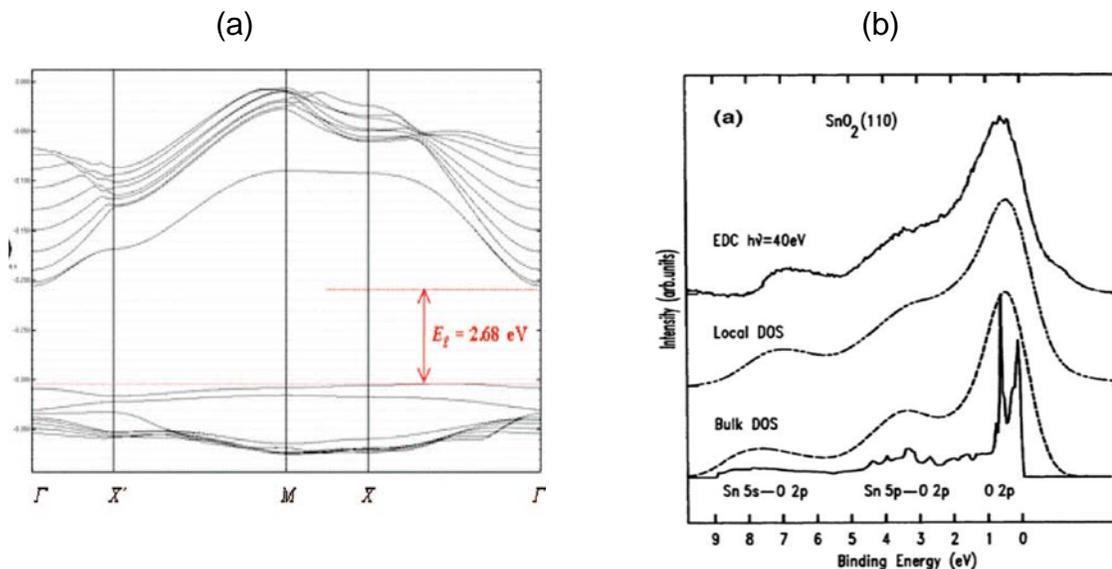


Fig1.10: (a) structure de bandes d'énergie et (b) densité d'état du haut de bande de valence du bulk et de la surface (110) de SnO_2 . La densité d'état partielle de SnO_2 bulk est représentée en trait continu [49,81].

mélanges d'oxydes semi-conducteurs ($\text{CuO(p)}/\text{ZnO(n)}$, $\text{ZnO(n)}/\text{SnO}_2(\text{n}), \dots$), la réalisation de jonctions à bases d'oxydes semi-conducteurs, par l'ajout d'espèces métalliques (§ 3), Pour réduire la contribution de la conductivité électrique en volume, des auteurs proposent aujourd'hui de remplacer le dopage conventionnel par le dopage en surface. Des travaux théoriques sur le sujet sont régulièrement publiés afin de comprendre l'effet de dopage en surface par des espèces métalliques (Ti, Co, Zn, H,...) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la surface (110) de SnO_2 [28, 82-86]. Par ailleurs, les résultats de ces travaux contribuent fortement à la compréhension des mécanismes de dopage de nanostructures SnO_2 .

5. Détection gazeuse

5.1 Sensibilité électrique de SnO_2

Les matériaux qui changent leurs propriétés en fonction du gaz ambiant sont candidats à être utilisés comme matériaux détecteurs de gaz. On désigne souvent la sensibilité électrique d'un matériau par les changements dans sa conductivité électrique en réponse à des gaz environnants.

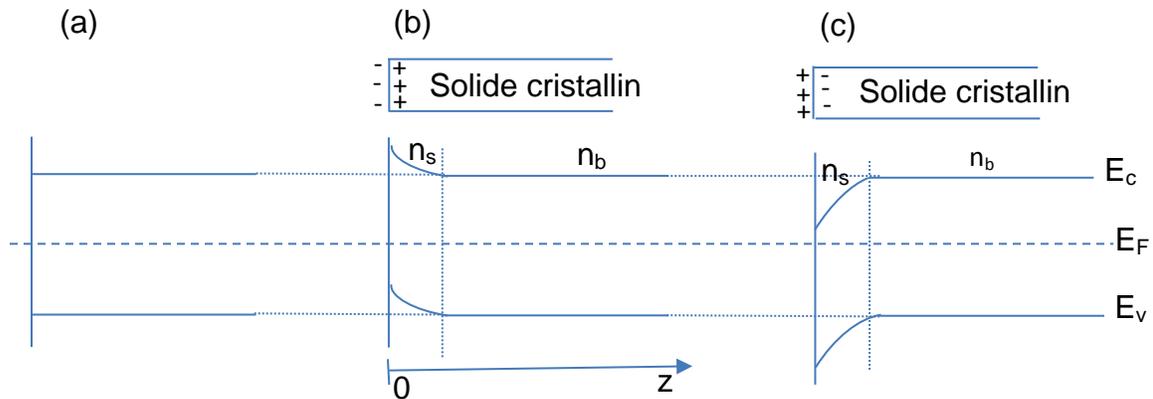


Fig.1.11: distribution de charge et incurvation des bandes d'énergie au voisinage de la surface (a) libre, (b) au contact d'atomes accepteur et (c) au contact d'atomes donneurs d'un solide cristallin semi-conducteur. n_s et n_b sont respectivement les concentrations d'électrons surfacique et volumique du solide cristallin.

5.2 Mécanismes de la détection

Les propriétés électriques de SnO_2 en couches minces dépendent fortement de leur microstructure et en particulier de la taille de grains et de la nature des joints de grains. Yamazoe [87] a montré que seuls les matériaux constitués de cristallites de faible dimension sont sensibles à l'action des gaz environnants. Les mécanismes fondamentaux qui provoquent une réponse au gaz du matériau sont encore controversés. Le changement de la conductivité électrique est dû essentiellement au transfert de charge à l'interface molécules adsorbées-surface absorbante et à l'incurvation des bandes d'énergie de la structure de bandes d'énergie en surface du matériau adsorbant induite par ces molécules chargées (fig.1.11). L'excès de la densité de charge en surface est donné par la relation :

$$\Delta n = \int_0^d (n(z) - n_b) dz \quad (1.4)$$

Où d est la largeur de la zone de charge

Pour expliquer le changement de la conductivité électrique en surface, on utilise le modèle de l'hétérojonction métal/semi-conducteur (MS). Dans le cas d'un semi-conducteur de type n comme SnO_2 , la variation de la conductivité en surface est calculée à partir de la relation [88] :

$$\Delta\sigma = e \mu_s \Delta n \quad (1.5)$$

dans laquelle e est la charge de l'électron. μ_s est la mobilité des électrons en surface.

Les relations (1.4-5) montrent implicitement que la conductivité électrique en surface dépend aussi de la profondeur d de la zone de déplétion, de l'épaisseur de la couche mince et des dimensions de la surface en contact avec le gaz environnant. L'augmentation de la surface entraîne une augmentation de la conductivité électrique surfacique. Ce qui explique l'utilisation de particules SnO_2 et de SnO_2 polycristallin en couche mince dans la détection gazeuse au lieu de SnO_2 monocristallin. Dans le cas des matériaux polycristallins de la détection gazeuse, un autre effet lié à la microstructure de la surface vient s'ajouter au changement de la conductivité électrique en surface résultant de l'incurvation des bandes d'énergie et les charges superficielles. Il s'agit de la formation de barrières de Schottky aux joints de grain. Cependant le changement important de la conductivité électrique en surface provient essentiellement de la variation de l'excès de charge Δn (1.4). La conductivité électrique surfacique augmente lorsque celui-ci est important. Ainsi, on peut à titre d'exemple améliorer la conductivité électrique surfacique par la réduction de l'épaisseur de la couche mince, le dopage en surface au lieu du dopage conventionnel ou remplacer la couche mince par des nanostructures dopées. Toutes ces procédures conduisent à une augmentation de la densité de charge surfacique n_s et dans le même temps elles éliminent ou réduisent fortement la densité de charge volumique n_b . Ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement l'excès de charge en surface, synonyme d'amélioration de la conductivité électrique surfacique. La présente étude s'accorde parfaitement avec ces procédures qui sont proposées afin d'améliorer la conductivité électrique surfacique de SnO_2 .

6. Propriétés de l'Antimoine (Sb)

L'antimoine utilisé dans la présente étude comme dopant de la surface (110) de SnO_2 existe à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine Sb_2S_3 et sous forme

d'oxyde Sb_2O_3 . Dans l'antiquité les nations orientales utilisaient le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3), comme khôl à paupière. Par la suite, les grecs et les romains l'appelèrent stibium. Cette appellation est à l'origine du nom de stibine et du symbole chimique Sb de l'antimoine. Parmi les applications de l'antimoine, on peut citer son utilisation dans la soudure comme alliage avec le plomb et l'étain. L'addition de l'antimoine augmente la dureté de cet alliage tout en maintenant son point de fusion bas. On le retrouve dans des alliages thermoélectriques tels les $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ou autres composés magnéto résistifs $\text{Sr}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Il rentre aussi dans la composition des matériaux semi-conducteurs sensibles à la lumière (GaSb , InSb , ...). L'antimoine massif possède un caractère conducteur semi-métallique en raison du faible recouvrement entre ses bandes de valence et de conduction (tableau 1.2). Cependant, il a été montré théoriquement que l'antimoine de faible dimensionnalité (5-10 nm) peut devenir semi-conducteur. Les propriétés physiques de Sb sont résumées dans le tableau 1.2 [89].

L'antimoine cristallise, sous des conditions normales de température et de pression, dans une structure cristalline rhomboédrique P et de symétrie d'espace $R\bar{3}m$ [90]. Les paramètres du réseau sont : $a_1 = a_2 = a_3 = 4.497 \text{ \AA}$ et $\alpha = 57^\circ$. La cellule élémentaire contient deux atomes de coordonnées (fig.1.12) : (u, u, u) et $(1-u, 1-u, 1-u)$ avec $u=0.233$

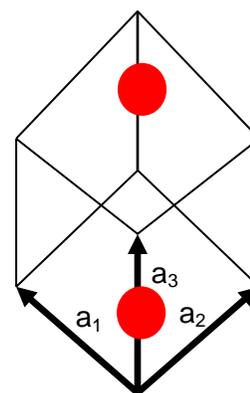
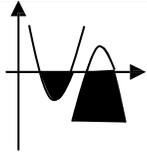


Fig.1.12: cellule élémentaire rhomboédrique de l'antimoine

Comme on peut le voir sur le diagramme de phases du système Sb-O représenté en figure 1.13, ils existent quatre variantes stables en dessous de 525°C d'oxydes d'antimoine en fonction de la teneur d'oxygène: SbO , Sb_2O_3 , SbO_2 et Sb_2O_5 [91].

Tableau1.2 : propriétés physiques de l'antimoine

Bandes de recouvrement	
Numéro atomique	51
Masse atomique	121,75 u.a. ($2,02 \cdot 10^{-25}$ Kg)
Densité	$6,692 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion	$830,74 \text{ }^\circ\text{C}$
Configuration électronique	(Kr) $4d^{10}5s^25p^3$
Concentration des porteurs de charge libres : électrons + trous (cm^{-3})	$5.52 \cdot 10^{-19}$
Longueur d'onde de Fermi (Å)	50
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$41.3 \cdot 10^{-6}$
Temps de relaxation (s)	$155 \cdot 10^{-14}$
Libre parcours moyen (μm)	0.22

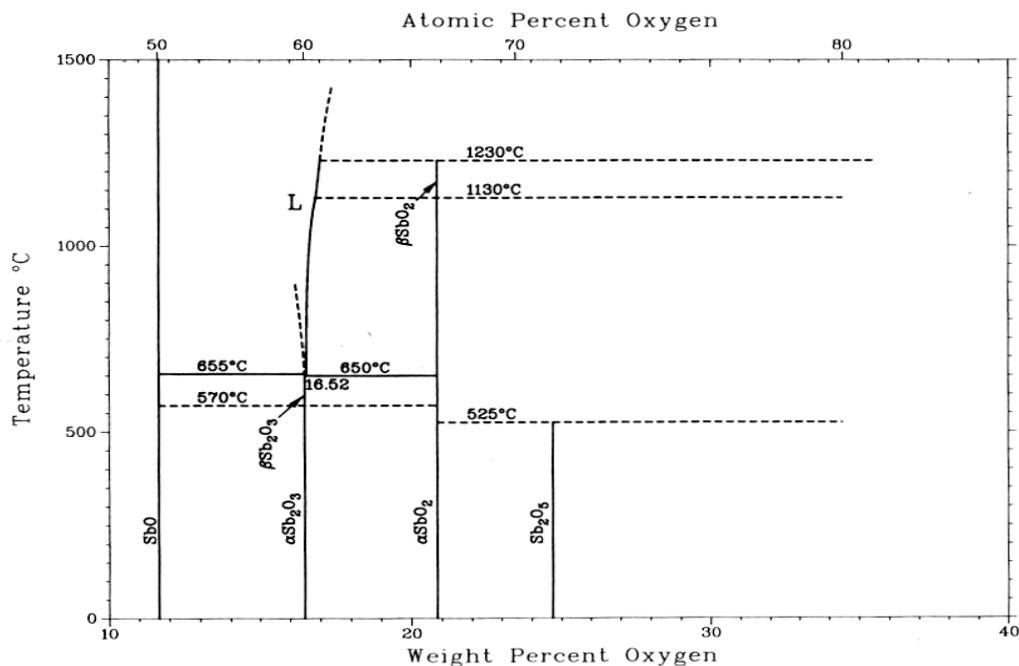


Fig.1.13: diagramme de phase du système binaire Sb-O

CHAPITRE 2: METHODOLOGIE

1. Introduction

Le traitement quantique non relativiste d'un système physique composé de plusieurs particules est en général dans une gamme de taille importante. Il repose sur des méthodes de calcul qui ont été développées initialement pour l'étude des propriétés physico-chimique de systèmes à symétrie ponctuelle tels que les atomes et les molécules. Puis, elles ont été adaptées au traitement d'agrégats et de systèmes périodiques composés de plusieurs d'atomes [92-99]. Une bonne méthode devrait à priori satisfaire certains critères : elle doit être conventionnelle, avoir le bon comportement avec le nombre de particules et pas excessive en temps de calcul et de mémoire informatique. Cependant, aucune méthode simple ne satisfait ces critères. Ainsi, on est amené à utiliser de méthodes plus sophistiquées, donc plus exigeantes en temps de calcul et de mémoire informatique, ou bien à trouver un compromis entre ces critères en respectant la vérité expérimentale. Ils existent trois grandes familles de méthodes basés sur des modèles théoriques :

- Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution de l'équation de Schrödinger : Les premières sont formées des méthodes Hartree-Fock (HF) [100,101] et post-Hartree-Fock (*post-HF*) [102]. Les méthodes HF sont à la base des méthodes quantique, *ab initio* et semi-empiriques. Les secondes sont basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [103]. Les méthodes HF ne traitent pas la corrélation tandis que La DFT contient la corrélation dynamique des électrons. Ces méthodes nécessitent d'importants temps de calcul.
- Les méthodes semi-empiriques : Elles utilisent un Hamiltonien paramétré par rapport à des données expérimentales ou de calculs théoriques de façon à reproduire un résultat proche de la vérité expérimentale ou des résultats théoriques.
- Les méthodes de mécanique moléculaire : elles décrivent les atomes comme des particules classiques et utilisent des champs de force ajustés sur des valeurs

expérimentales dans la description des interactions entre particules. Ces méthodes permettent de modéliser de grands systèmes.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un calcul SCF-LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) basé sur une méthode hybride qui combine les méthodes d'HF et de la DFT périodiques pour rendre compte des propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de SnO₂ non dopée et dopée à l'Antimoine (Sb). Pour cela nous présentons dans ce chapitre les approches de HF et de la DFT périodiques.

2. L'approche de Hartree - Fock périodique

Les méthodes de HF destinées au départ au calcul des propriétés électroniques de systèmes physiques à symétrie ponctuelle (atome, molécules) ont été appliquées aux structures cristallines périodiques par Wigner et Seitz [92]. Pour être dans les hypothèses de HF pour l'atome, ils ont eu l'idée de diviser la structure cristalline en cellule élémentaire primitive (W.S) contenant chacune un atome et calculer les propriétés électroniques par cellule. Les résultats obtenus par cellules sont ensuite généralisés au système entier en appliquant le théorème de Bloch (2.4.1) et la symétrie de translation.

La surface de SnO₂ est traitée comme un système périodique bidimensionnel (2d) à N corps (noyaux et électrons). L'état de ce système est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ satisfaisant l'équation stationnaire de Schrödinger [104]:

$$H \Psi (\vec{r}, \vec{k}) = E \Psi (\vec{r}, \vec{k}), \quad (2.1)$$

L'Hamiltonien non relativiste du système isolé s'écrit en unités atomiques :

$$H = - \sum_A^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{r=1}^n \frac{\nabla_r^2}{2} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^N \sum_{r=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ar}} + \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}}, \quad (2.2)$$

où A et B sont les noyaux ; r_{AB} est la distance séparant les noyaux A et B dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B ; r_{Ar} est la distance séparant le noyau A de

l'électron r ; r_{rs} est la distance séparant les électrons r et s ; N et n sont respectivement le nombre de noyaux et des électrons ; les cinq termes sont dans l'ordre:

1. énergie cinétique des noyaux (T_N) ;
2. énergie cinétique des électrons (T_e) ;
3. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux (V_{NN}) ;
4. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux (V_{Ne}) ;
5. énergie de répulsion électrostatique entre électrons (V_{ee}).

Dans l'approximation de Born- Oppenheimer [105] découplant le mouvement des noyaux de celui des électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit sous forme de deux équations :

$$- \text{L'équation nucléaire : } (T_N + V_{NN} + E_c) \Psi_N(\vec{r}, \vec{k}) = E \Psi_N(\vec{r}, \vec{k}). \quad (2.3)$$

$$- \text{L'équation électronique : } H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{k}) = E_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{k}). \quad (2.4)$$

L'étude des propriétés électroniques qui nous intéressent dans le présent travail consiste à résoudre l'équation électronique (2.4).

Dans l'équation (2.4), H_{el} est l'Hamiltonien électronique d'une cellule élémentaire primitive, similaire à celui d'une molécule :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.5)$$

La fonction d'onde $\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{k})$ d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques. De plus pour la prise en compte de l'antisymétrie, ces fonctions sont écrites sous forme de déterminant de Slater [106]:

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_2(2) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(i)\phi_2(i) & \dots & \phi_n(i) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

i désigne les coordonnées d'espace et de spin d'un électron i de la cellule élémentaire primitive. Dans le cas du solide cristallin, les fonctions mono électroniques $\phi_i(i)$ du déterminant de Slater désignent les fonctions orbitales cristallines (O.C). Elles sont équivalentes aux fonctions orbitales moléculaires. La description d'un système quantique à N électrons à partir de l'équation (2.3) exige le calcul de la fonction d'onde Ψ_{el} . En d'autres termes il s'agit de résoudre une équation composée d'un nombre très élevé d'équations différentielles simultanément. L'effort de calcul pour l'acheminement de cette opération est considérable. Pour le réduire, Hartree et Fock ont eu recours à des approximations qui consistent en premier à remplacer dans l'équation (2.3) le potentiel d'interaction réel entre électrons par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ puis ramener l'équation (2.3) à une équation mono électronique :

$$F(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i), \quad (2.7)$$

avec l'opérateur de Fock :

$$F(i) = h(1) + V_{eff}^{HF}(i), \quad (2.8)$$

Dans lequel :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.9)$$

Le potentiel effectif, ou champ self consistant :

$$V_{eff}^{HF}(i) = \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.10)$$

Les termes J_{ij} et K_{ij} représentent respectivement les intégrales de Coulomb et d'échange :

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(1)\phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.11)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(2)\phi_i(1) d\tau_1 d\tau_2. \quad (2.12)$$

La résolution de l'équation (2.7) est réalisée numériquement par la méthode itérative appelée aussi méthode du champ self consistant (SCF). Ils existent deux variantes de l'approximation d'HF. L'une contraint les spins orbitales appariés de

spin différent à avoir la même partie spatiale (RHF: Restricted Hartree-Fock Method). L'autre, introduite par Pople et Nesbet, traite indépendamment les orbitales de spin α et β (UHF: Unrestricted Hartree-Fock Method) [107]. Selon l'état de spin, les fonctions O.C sont développées dans une base de fonctions orbitales atomiques x_μ (LCAO) du type:

$$\phi_i^\alpha(\vec{r}) = \sum_\mu^\infty a_{\mu i} x_\mu^\alpha(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}), \quad (2.14)$$

$$\phi_i^\beta(\vec{r}) = \sum_\mu^\infty a_{\mu i} x_\mu^\beta(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}), \quad (2.15)$$

Où $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction O.C d'un système polyélectronique fermé (RHF). $\phi_i^\alpha(\vec{r})$ et $\phi_i^\beta(\vec{r})$ sont respectivement les fonctions O.C d'un système polyélectronique à couches ouvertes (UHF) de spin α et de spin β . \vec{A}_μ et \vec{r} désignent respectivement les vecteurs positions de l'atome et de l'électron dans la cellule élémentaire W.S de vecteur position \vec{g} . $a_{\mu i}$ sont les coefficients de développement des fonctions O.C.

$$x_\mu^\alpha(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) = x_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g})\alpha, \quad (2.16)$$

et

$$x_\mu^\beta(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) = x_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g})\beta. \quad (2.17)$$

L'énergie totale du système polyélectronique est donnée par la somme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (2.18)$$

2.1 Procédure de Roothan, Pople et Nesbet [107, 108]

Les fonctions x_μ sont supposées connues dans cette procédure et les bases dans lesquelles sont projetées les fonctions O.C sont de dimension finie. Le second membre de l'équation 2.13 (i.e 2.14-15) se transforme en une somme finie :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^m a_{\mu i} x_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}). \quad (2.19)$$

Pour réduire le temps de calcul, les fonctions x_μ sont réécrites dans le réseau réciproque sous forme de fonctions de Bloch (§ 2.4.1) :

$$x_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}, \vec{k}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} x_\nu(\vec{r} - \vec{A}_\nu - \vec{g}) e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{g}}, \quad (2.20)$$

$$\text{avec } \vec{k}_l = s_1 \vec{a}_1^* + s_2 \vec{a}_2^* + s_3 \vec{a}_3^*, \quad (2.21)$$

\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* et \vec{a}_3^* désignent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque. Les \vec{k}_l sont les points spéciaux dans la première zone de Brillouin irréductible (IFBZ) [109,110]. N est le nombre total des cellules élémentaires primitives du réseau cristallin direct.

Les coefficients de linéarité $a_{\mu i}$ sont calculés dans le réseau réciproque à partir de l'équation séculaire :

$$\sum_{\mu}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) a_{\mu i} = 0 \quad (2.22)$$

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) = S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}), \quad (2.23)$$

avec

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g} \in \text{cellule}} F_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}, \quad (2.24)$$

$F_{\mu\nu}(\vec{k})$ et $F_{\mu\nu}(\vec{g})$ représentent respectivement la matrice de Fock le réseau réciproque et le réseau direct. $A(\vec{k})$ est la matrice des vecteurs propres $a_{\mu i}(\vec{k})$. $S(\vec{k})$ désigne la matrice de recouvrement entre les fonctions O.A. Elle est définie par l'expression suivante :

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g} \in \text{cellule}} S_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}, \quad (2.25)$$

avec

$$S_{\mu\nu}^g(\vec{g}) = \int x_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu) x_\nu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) d^3 r. \quad (2.26)$$

$E(\vec{k})$ est la matrice d'énergie diagonale

2.2 Procédure de calcul de l'énergie totale

La matrice de Fock dans le réseau direct est calculée à partir de la somme :

$$F_{\mu\nu}(\vec{g}) = T_{\mu\nu}(\vec{g}) + Z_{\mu\nu}(\vec{g}) + C_{\mu\nu}(\vec{g}) + X_{\mu\nu}(\vec{g}), \quad (2.27)$$

$T_{\mu\nu}^{\vec{g}}$ désigne l'énergie cinétique des électrons dans la cellule élémentaire de référence \vec{g} :

$$T_{\mu\nu}(\vec{g}) = \int x_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \left(\frac{-1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \right) x_{\nu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{A}_{\nu}) d^3\vec{r}, \quad (2.28)$$

$Z_{\mu\nu}(\vec{g})$, $C_{\mu\nu}(\vec{g})$ et $X_{\mu\nu}(\vec{g})$ représentent dans l'ordre les interactions nucléaires, Coulombiennes et d'échange :

$$Z_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\sum \sum \int x_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) x_{\nu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{A}_{\nu}) d^3\vec{r}, \quad (2.29)$$

$$C_{\mu\nu}(\vec{g}) = \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m \sum_{\vec{h}} P_{\lambda\sigma}(\vec{h}) \sum_{\vec{l}} \int x_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) x_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) \frac{1}{r-r'} x_{\lambda}(\vec{r} - \vec{A}_{\lambda} - \vec{l}) x_{\sigma}(\vec{r} - \vec{A}_{\sigma} - \vec{l} - \vec{h}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}', \quad (2.30)$$

$$X_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m \sum_{\vec{h}} P_{\lambda\sigma}(\vec{h}) \sum_{\vec{l}} \int x_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) x_{\lambda}(\vec{r} - \vec{A}_{\lambda} - \vec{l}) \frac{1}{r-r'} x_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) x_{\sigma}(\vec{r} - \vec{A}_{\sigma} - \vec{l} - \vec{h}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}', \quad (2.31)$$

Les indices λ et σ désignent les O.A de la cellule élémentaire primitive de vecteurs positions \vec{g} , \vec{l} et \vec{h} . Les éléments de la matrice densité sont calculés dans le réseau direct à partir de l'expression :

$$P_{\lambda\sigma}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_{j=1}^m \int a_{\mu j}^*(\vec{k}) a_{\nu j}(k) \theta_j(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{k})) e^{-i\vec{k}\vec{g}} d\vec{k}, \quad (2.32)$$

$$\text{avec } \theta_j(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon_j(\vec{k}) \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{si } \varepsilon_j(\vec{k}) > \varepsilon_F \end{cases} \quad (2.33)$$

ε_F est l'énergie de Fermi. Le nombre 2 désigne la double occupation des états

d'énergie du système. L'introduction de la fonction discrète $\theta_j(\vec{k})$ dans l'expression (2.32) indique que seuls les états d'énergie occupés ($m = \text{nombre d'électrons}/2$) ont une densité non nulle. L'énergie totale par cellule élémentaire est donnée par la somme :

$$E = E_{CI} + E_{ech} + E_{co}, \quad (2.34)$$

dans laquelle Les termes du second membre sont exprimés en fonction de la matrice densité par les relations :

$$E_{CI} = \sum_{\vec{g}} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m p_{\mu\nu}(\vec{g}) T_{\mu\nu}(\vec{g}), \quad (2.35)$$

$$E_{ech} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m p_{\mu\nu}(\vec{g}) X_{\mu\nu}(\vec{g}), \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} E_{co} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m p_{\mu\nu}(\vec{g}) Z_{\mu\nu}(\vec{g}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m p_{\mu\nu}(\vec{g}) C_{\mu\nu}(\vec{g}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{h}} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{A}_A - \vec{A}_B - \vec{h}|}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Les équations auto-cohérentes d'HF sont résolues par la méthode SCF. Ce qui nécessite en premier un choix de fonctions O.C arbitraires pour la construction de l'opérateur de Fock d'essai. La diagonalisation de ce dernier fournit un second jeu de fonctions O.C qui vont servir à leur tour à la construction de l'opérateur de Fock du second essai. Ce processus d'itération est repris un certain nombre de fois jusqu'à atteindre l'énergie de seuil de convergence.

3. L'approche de la fonctionnelle densité périodique

Les méthodes HF ne calculent pas l'énergie de corrélation entre les électrons. Pour l'inclure, on utilise les méthodes post-HF [102]. Dans les méthodes DFT, les énergies d'échange et de corrélation sont incluses le calcul de l'énergie totale. Si les méthodes quantiques (ab-initio) sont basées sur une inconnue de type fonction d'onde, la DFT utilise comme variable la densité électronique du système à étudier. Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité

des électrons furent L. H. Thomas et E. Fermi [111, 112]. Dans leur approximation, les interactions entre électrons sont traitées à l'aide de modèle classique et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité des électrons homogène. Par la suite, ce modèle fut amélioré successivement par P.A. Dirac [113] puis par J. C. Slater [106]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes qui sont proposés par Hohenberg et Kohn en 1964 [103]. Leur idée consiste à utiliser la densité des électrons comme variable en écrivant l'énergie totale d'un système poly électronique sous la forme :

$$E(\rho) = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F(\rho), \quad (2.38)$$

où $F(\rho)$ est une fonctionnelle de la densité électronique ρ , $v_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel extérieur qui agit sur l'électron. En séparant distinctement le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ des autres parties, la relation (2.38) s'écrit:

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})), \quad (2.39)$$

dans laquelle la fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (FHK) contient $T_{él.}(\rho(\vec{r}))$, l'énergie cinétique des électrons et $V_{él.-él.}(\rho(\vec{r}))$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons :

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_{él.}(\rho(\vec{r})) + V_{él.-él.}(\rho(\vec{r})), \quad (2.40)$$

La fonctionnelle $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$ exprime l'interaction électrons-noyaux ($V_{él-n}(\rho(\vec{r}))$), il s'écrit :

$$V_{ext}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.41)$$

Le potentiel d'interaction électron-noyaux $v_{ext}(\vec{r})$ est déterminé à partir de la relation :

$$v_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2.42)$$

Z_i et \vec{R}_i désignent respectivement le numéro atomique et le vecteur position du noyau i . Les expressions explicites des fonctionnelles $T_{\text{él}}(\rho(\vec{r}))$ et $V_{\text{él-él}}(\rho(\vec{r}))$ ne sont pas connues.

3.1 Equations de Kohn-Sham (KS) [114]

Kohn et Sham ont envisagé la résolution de l'équation de Schrodinger en prenant comme variable la densité électronique. Pour avoir une expression de l'énergie cinétique la plus exacte possible, ils ont introduit un système fictif de N électrons indépendants de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction. Avec cette hypothèse, l'énergie cinétique peut s'écrire sous la forme de deux termes:

$$T_{\text{él}}(\rho(\vec{r})) = T_{\text{él}}^{\text{indépendant}}(\rho(\vec{r})) + T_{\text{él}}^{\text{dépendant}}(\rho(\vec{r})), \quad (2.43)$$

Le premier et le second terme sont respectivement l'énergie cinétique des électrons indépendants et en interaction. De la même manière, Le potentiel d'interaction $V_{\text{él-él}}(\rho(\vec{r}))$ est souvent décomposé sous la forme d'une somme d'un terme non classique d'échange – corrélation et un terme classique de répulsion coulombienne :

$$V_{\text{él-él}}(\rho(\vec{r})) = V_{\text{él-él}}^{\text{classique}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{él-él}}^{\text{non classique}}(\rho(\vec{r})), \quad (2.44)$$

Dans lequel le terme classique n'est d'autre que l'énergie de Hartree :

$$V_{\text{él-él}}^{\text{classique}}(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.45)$$

La somme des énergies cinétique des électrons en interaction et potentiel non classique est définie comme énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{\text{xc}}(\rho(\vec{r})) = T_{\text{él}}^{\text{dépendant}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{él-él}}^{\text{non classique}}(\rho(\vec{r})) \quad (2.46)$$

C'est une fonctionnelle qui contient tout ce qui n'est pas énergie exacte.

Le potentiel d'échange et de corrélation est défini comme :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.47)$$

La substitution des fonctionnelles (2.40, 2.43-44, 2.46) dans (2.40) montre que l'énergie totale est donnée par la somme :

$$E(\rho) = T_{\text{él}}^{\text{indépendant}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{él-él}}^{\text{classique}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})). \quad (2.48)$$

Comme dans le cas de l'approche HF, Kohn et Sham introduisent la notion de potentiel effectif et ramènent l'équation de Schrödinger à une équation monoélectronique :

$$h_{KS}\vartheta_i(\vec{r}) = \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \vartheta_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \vartheta_i(\vec{r}), \quad (2.49)$$

Dans laquelle h_{KS} et $\vartheta_i(\vec{r})$ sont respectivement l'hamiltonien de Kohn-Sham et la fonction d'onde monoélectronique. $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ représente le potentiel effectif. Il est défini à partir de l'expression (2.48) par la somme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{él-él}}^{\text{classique}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})), \quad (2.50)$$

La densité électronique est déterminée à partir des N fonctions monoélectroniques $\vartheta_i(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\vartheta_i(\vec{r})|^2. \quad (2.51)$$

Les équations (2.49-51) semblables aux équations d'HF sont les équations de Kohn-Sham. Elles sont interdépendantes et doivent être résolues d'une manière autocohérente. Elles peuvent être aussi généralisées aux systèmes polyélectroniques ouverts de spin α et β . Il suffit de considérer deux systèmes fictifs à N électrons de densités $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ et $\rho_{\beta}(\vec{r})$ (2.51). Pour lesquels, L'énergie d'échange et de corrélation (2.74) est une fonctionnelle des deux densités E_{xc}

$(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}))$, et l'équation KS est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel effectif $V_{eff}^\alpha(\vec{r})$ et l'autre avec un potentiel effectif $V_{eff}^\beta(\vec{r})$.

La résolution des équations KS permet d'accéder à l'énergie totale du système polyélectronique (2.48) et à la fonction d'onde Kohn-Sham-Slater (2.6) de l'état fondamental. Cependant la résolution de ces équations n'est pas simple en raison de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ (2.47). L'expression exacte de celle-ci n'est pas connue. Ainsi, il devient nécessaire d'approcher par la modélisation l'expression exacte de la fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ de sorte qu'elle offre une description très proche de la vérité expérimentale.

3.2 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

La résolution des équations KS nécessite l'utilisation d'expression explicite de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Dans ce cadre, différentes approximations de cette fonctionnelle ont été développées. La première approximation qui est à la base des autres approximations qui ont suivies est l'approximation de la densité locale (LDA) [115-123]. C'est une approximation assez radicale dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz d'électron uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.52)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est la densité d'échange-corrélation par electron du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$. En pratique, $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est considérée comme la somme d'une énergie d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})), \quad (2.53)$$

dans laquelle l'énergie d'échange exacte est représentée par la fonctionnelle de Dirac-Slater [124]:

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.54)$$

Pour tenir compte des effets de polarisation de spin, la LDA a été améliorée pour donner la LSDA (Local Spin Density Approximation) :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.55)$$

$\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ sont les densités respectives des électrons de spin α et β .

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ dans (2.53) est exprimée d'une manière approximative. Les expressions analytiques de $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ couramment utilisées ont été mises au point par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [125], J. P. Perdew et A. Zunger [126], et J. P. Perdew et Y. Wang [120]. Ils les ont établis à partir d'interpolation des résultats de simulation numérique du type Monté-Carlo quantique sur un gaz uniforme d'électron effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [127].

La LDA sous-estime l'énergie d'échange et surestime l'énergie de corrélation. A l'opposé de la méthode D'HF, elle surestime l'énergie de liaison. De même, elle ne permet pas de décrire correctement les systèmes dont la densité électronique varie brusquement. Pour améliorer les résultats de calcul LDA et tenir compte de la non homogénéité du gaz d'électron, des auteurs ont proposés des fonctionnelles $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ paramétrées qui dépendent à la fois de la densité électronique et de ses dérivées. Ce sont les fonctionnelles GGA (Approximation du Gradient Généralisé). Les plus répandues sont la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [117], et celle de Lee, Yang et Par (LYP) ou de J. P. Perdew [128] pour la corrélation ainsi que la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang avec les variantes 86(PW86)[121] et 91(PW91) [120] :

$$E_x^{B88}[\rho(\vec{r})] = E_x^{D30} - b \int \rho^4 / 3 \frac{x^2}{1+6bx \sinh^{-1}x} d\vec{r}. \quad (2.56)$$

$$E_c^{LYP}[\rho(\vec{r})] = -a \int \frac{\rho(\vec{r})}{1+d\rho^{-\frac{1}{3}}} - \frac{11b}{24} \rho^2(\vec{r}) |\nabla \rho(\vec{r})|^2 + b \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{8}{3}}(\vec{r}) + |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \left(\frac{5}{12} \frac{7\delta}{72} \right) \right] w \rho^2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.57)$$

$$\text{avec } W = \frac{\exp(c\rho^{-1/3}(\vec{r}))}{1+d\rho^{-1/3}(\vec{r})} \rho^{-1/3}(\vec{r}) \quad \delta = c\rho^{-1/3}(\vec{r}) + \frac{d\rho^{-1/3}(\vec{r})}{1+d\rho^{-1/3}(\vec{r})}$$

$$a = 0.04918 ; b = 0.132 ; c = 0.2533 ; d = 0.349$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{PW91}[\rho(\vec{r})] = & \rho(\beta^{-1}f(\zeta))^3 \ln \left[1 + a \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + t^2t^4} \right] \\ & + \left(\frac{16}{\pi} \right) (3\pi 2)^{\frac{1}{3}} [C(\rho) - c] f(\zeta)^3 t^2 \exp \left(\frac{-dx^2}{f(\zeta)^2} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\text{avec } f(\zeta) = \frac{1}{2}((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}), \quad t = \left(\frac{192}{\pi^2} \right)^{1/6} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2f(\zeta)\rho^{7/6}(\vec{r})},$$

$$A = a[\exp(-\beta\varepsilon_c(r, \zeta)/f(\zeta)^3 - 1)]^{-1} \quad \text{et} \quad \zeta = \frac{\rho\alpha - \rho\beta}{\rho\alpha + \rho\beta}.$$

En introduisant des paramètres empiriques, pour coupler la fonctionnelle d'échange-corrélation de la GGA à l'échange exacte d'HF, d'autres auteurs ont montré que la précision sur les énergies obtenue avec la GGA est encore meilleure. Ce sont des fonctionnelles hybrides qui combinent à la fois des termes d'échange et de corrélation de la DFT, des termes d'échange exact d'HF et des paramètres empiriques. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est la fonctionnelle d'échange de Becke à trois paramètres (B3) combinée avec la fonctionnelle corrélation LYP de la GGA (B3LYP)[119] :

(2.59)

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^D) + a_x(E_x^{B88} - E_x^D) + a_c(E_c^{lyp} - E_c^{PW91}),$$

dans laquelle a_0 , a_x et a_c sont des paramètres empiriques ($a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$) E_x^{HF} et E_x^D sont respectivement les énergies d'échanges de HF (2.45) et de Dirac (2.54). Les autres termes sont définis par les équations (2.55-58).

La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisée. Elle donne des résultats plus précis que les fonctionnelles GGA pour un grand nombre de système. Il a été également démontré qu'elle produit fidèlement les propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins de larges dimensions. Elle permet d'estimer

l'énergie totale d'un système polyélectronique corrélé pour le coût d'un traitement de HF. La convergence de l'énergie en fonction de l'extension de la base est beaucoup plus rapide que dans l'approche post-HF. Les méthodes basées sur la DFT/B3LYP offrent un très bon rapport performance des résultats / ressources informatiques comparé aux méthodes basées sur les fonctions d'onde.

4. Code de calcul CRYSTAL

Le code CRYSTAL [129] est un code permettant d'effectuer des calculs d'HF-LCAO et DFT-LCAO en utilisant les approches à symétrie ponctuelle et périodique. Dans l'approche symétrie ponctuelle, le système est un atome, molécule ou cluster. Dans l'approche périodique le système 2d et 3d sont définis par une supercellule répliquée respectivement à l'infini dans les deux directions d'un modèle géométrique Slab et dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis. Le calcul avec le code CRYSTAL est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est à dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n . Pour la visualisation des structures et des densités, le code CRYSTAL est muni d'interface graphique comme Xcrysden (X- Window Crystalline Structure and Densities), Crgra (Crystal graph) et Moldraw.

4.1 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique u_i de même périodicité que le potentiel cristallin [130]:

$$\phi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{j\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.60)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (FZB).

La fonction $u_i(\vec{r})$ peut-être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes G :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{j\vec{G}\vec{r}}, \quad (2.61)$$

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque.

En remplaçant par (2.61) dans (2.60) on obtient la fonction d'onde monoélectronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \quad (2.62)$$

$\vec{k} + \vec{G}$ désigne un vecteur du réseau réciproque situé à l'extérieur de FBZ.

Le traitement des systèmes périodiques à l'aide du code CRYSTAL repose sur le théorème de Bloch, et notamment quand les calculs sont difficiles à réaliser dans le réseau direct.

4.2 Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin et points spéciaux

L'intégration de l'expression (2.32) est effectuée en utilisant la méthode des points spéciaux points \vec{k}_i et ondes planes. Elle est étendue à tout le volume V_{BZ} de la première zone de Brillouin et calculée par interpolation du type :

$$I = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{BZ}} f(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_{i=1}^N w_i f(\vec{k}_i), \quad (2.63)$$

Dans laquelle N et w_i sont respectivement le nombre et le poids des points spéciaux \vec{k}_i dans la première zone de Brillouin :

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1, \quad (2.64)$$

Les points \vec{k}_i forment un réseau commensurable (réseau de Monkhost) dans le réseau réciproque. Les vecteurs de translation fondamentaux de ce réseau sont définis à partir des vecteurs de translation $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ du réseau réciproque par la relation $(\frac{\vec{a}_1^*}{s_1}, \frac{\vec{a}_2^*}{s_2}, \frac{\vec{a}_3^*}{s_3})$. s_1, s_2 et s_3 sont appelés coefficients de Monkhost [110].

La fonction $f(\vec{k})$ périodique est développée en série de Fourier dans une base de fonction d'onde plane $A_m(\vec{k})$ [.] :

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \quad (2.65)$$

avec

$$A_m(\vec{k}) = \frac{1}{h} \sum_{s \in G} e^{i\vec{k}(G\vec{R}_i)} \quad (2.66)$$

h désigne l'ordre du groupe de symétrie ponctuelle G du réseau direct. $G\vec{R}_i$ est le vecteur équivalent au vecteur \vec{R}_i obtenu suite à l'action d'un élément du groupe G . L'ensemble des vecteurs $G\vec{R}_i$ équivalents décrivent une " étoile " formée des proches voisins distants de $|\vec{R}_i|$ à partir d'un nœud de référence \vec{k}_0 invariant par rapport à G . Le nombre d'ondes planes utilisées dans l'interpolation est égal au nombre M d'étoiles. La substitution des expressions (2.65-66) dans (2.63) détermine la forme approchée de l'intégrale de $f(\vec{k})$ dans la première zone de Brillouin:

$$\sum_{i=1}^N w_i f(\vec{k}_i) = \sum_{m=0}^M f_m \sum_{i=1}^N w_i A_m(\vec{k}_i), \quad (2.67)$$

dans laquelle les points \vec{k}_i sont définis dans la première zone de Brillouin irréductible (IFBZ) par la relation :

$$\sum_{i=1}^N w_i A_m(\vec{k}_i) = \delta_{m0} \quad (2.68)$$

4.3 Structure de bandes d'énergie

L'énergie d'une bande d'énergie j est évaluée dans le code CRYSTAL à partir d'un développement en série de Fourier :

$$\varepsilon^j(\vec{k}) = \sum_g \varepsilon_g^j e^{i\vec{k}\vec{g}}, \quad (2.69)$$

dans laquelle

$$\varepsilon^j(\vec{k}) = \varepsilon^j(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.70)$$

Les vecteurs \vec{k} et \vec{G} sont définis dans la relation (2.62). Les coefficients $\varepsilon^j(\vec{k})$ sont estimés dans la cellule primitive du réseau commensurable direct associé au réseau de Monkhost par la procédure d'interpolation aux points \vec{k}_i (2.63) en utilisant une base de fonctions d'ondes planes $A_m(\vec{k})$ (2.66) [109-110]:

$$\varepsilon^j(\vec{k}) = \sum_{m=0}^M w_m \varepsilon_m^j A_m(\vec{k}), \quad (2.71)$$

où

$$\varepsilon_m^j = \sum_{\vec{k}_i \in \text{IFBZ}} w_i \cdot \varepsilon^j(\vec{k}_i) \cdot A_m(\vec{k}_i). \quad (2.72)$$

La structure de bandes d'énergie calculée à partir des équations (2.69-72) est tracée dans FBZ le long des directions et aux points de haute symétrie (fig.1.4.1).

4.4 Densité d'état

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques de la structure de bandes d'énergie. Cette densité est obtenue en intégrant dans le volume de FBZ La matrice densité mono électronique (2.32) avec la méthode points spéciaux et ondes plane (4.3). La densité d'états totale permet d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on projette la densité d'état sur les orbitales atomiques(PDOS). On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la composition en orbitales atomiques de la structure de bandes d'énergie et de la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal.

4.5 Bases de valence avec un potentiel effectif de cœur (ECP)

La résolution des équations séculaires de HF- Roothan- pople- Nesbet (2.22) et de Kohn-Sham (2.49) reposent d'abord sur l'expression approchée de l'orbitale cristalline (O.C) (2.19-20) par une combinaison linéaire de m fonctions x_μ et du choix des coefficients $a_{\mu i}$ de façon à obtenir l'énergie minimale du système. Les fonctions x_μ représentent une base au sens mathématique, ϕ_i comme un vecteur projeté dans cette base et $a_{\mu i}$ les coefficients de projection. Les bases utilisées sont de dimensions finies et les fonctions qui les composent sont arbitraires. Cela

va intervenir non seulement dans la difficulté de calcul en termes de temps de calcul et convergence mais aussi dans la précision des résultats. Les fonctions x_μ d'un système polyélectronique sont des orbitales de Slater (STO) établies à partir des orbitales hydrogénoïdes. En pratique, les intégrales biélectroniques à 2centres sont très difficiles à calculer avec les Slater, mais sont relativement plus simples à calculer avec des fonctions gaussiennes. Ainsi, les fonctions x_μ écrites sous forme de combinaison linéaire d'un nombre fini de fonction orbitale atomique de Slater (STO) de fonction gaussienne (GTO) ou de Slater approchée par un nombre N de gaussienne (STO-NG) [131-139] sont les seules utilisées dans les calculs de minimisation de l'énergie totale d'un système polyélectronique.

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux solides cristallins ne font principalement intervenir que les électrons de valence. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Il est donc possible de remplacer les effets des électrons par un potentiel effectif paramétré appelé pseudo-potentiel. De plus, la restriction des calculs aux électrons de valence permet de réduire la taille des bases nécessaire à la description du système polyélectronique et donc une réduction significative de l'effort de calcul.

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels utilisés dans nos calculs à l'aide du code CRYSTAL ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Parmi les pseudopotentiels fournis avec CRYSTAL, on peut citer ceux de Hay-Wadt, Stuttgart-Dresten et Durand-Barthelat [140-144]. Ce sont ces derniers que nous avons utilisés pour Sn, O et Sb dans l'ensemble de nos calculs. Ils sont générés en remplaçant les interactions avec des électrons de cœur par un potentiel effectif composé de fonctions gaussiennes :

$$U_{ECP}(r) = \sum_i a_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r^2), \quad (2.73)$$

où a_i , n_i et α_i sont des paramètres dépendants du moment angulaire des orbitales atomiques (s, p, d,..).

Dans le code de calcul CRYSTAL les potentiels effectifs sont définis par la somme de trois contributions :

$$\text{avec } W_{ps} = C + W_0 + SL, \quad (2.74a)$$

$$C = -\frac{Z_N}{r}, \quad (2.74b)$$

$$W_0 = \sum_{K=1}^M r^{n_k} C_k e^{-\alpha_k r^2}, \quad (2.74c)$$

$$SL = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2} \right] P_l. \quad (2.74d)$$

Z_N et P_l sont respectivement la charge nucléaire effective et l'opérateur de projection lié au nombre quantique angulaire l ; M , n_k , α_k , M_l , n_{kl} , C_{kl} et α_{kl} sont les paramètres atomiques pseudopotentiels (ECP).

4.6 Population de Mulliken

La distribution de la charge totale entre les atomes et l'espace de recouvrement entre les orbitales atomiques est décrite à partir de l'analyse de la population de Mulliken [145,146]. Le nombre total des électrons d'une orbitale atomique $x_\mu(\vec{r})$ au nombre de n est calculé à partir de la relation :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \int x_\mu(\vec{r}) x_\nu(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (2.75)$$

$P_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ désignent respectivement les éléments de la matrice densité (2.32) et la matrice de recouvrement entre les orbitales atomiques (2.26). L'expression (2.75) s'écrit aussi comme la somme de deux termes :

$$n = \sum_{\mu=1}^N q_{\mu\mu} + \sum_{\mu>\nu}^N \sum_{\nu}^N q_{\mu\nu}, \quad (2.76)$$

avec

$$q_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} \text{ et } q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (2.77)$$

$q_{\mu\mu}$ et $q_{\mu\nu}$ représentent les populations nettes attribuées respectivement à l'orbitale atomique $x_\mu(\vec{r})$ et à deux orbitales atomiques $x_\mu(\vec{r})$ et $x_\nu(\vec{r})$ qui se recouvrent.

4.7 Procédure d'optimisation

La structure géométrique d'équilibre est le résultat de la relaxation d'atomes hors équilibre. Dans le code CRYSTAL, le processus de relaxation est réalisé à travers le gradient de l'énergie totale ou force ($\vec{F} = -\vec{\nabla}E$) en utilisant l'algorithme de Berny [147, 148]. Le gradient analytique de l'énergie totale est calculé en fonction des coordonnées atomiques. La racine carrée moyenne du gradient (RMS gradient) dans un système tridimensionnel est définie par la relation :

$$\text{RMS gradient} = \frac{1}{3N} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta E}{\delta X} \right)^2 + \left(\frac{\delta E}{\delta Y} \right)^2 + \left(\frac{\delta E}{\delta Z} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.78)$$

X, Y et Z sont les coordonnées des atomes et N le nombre d'atome. Le nombre 3 désigne les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} .

Les critères de convergence de l'optimisation géométrique dans le code CRYSTAL sont au nombre de quatre : gradient maximal (MAX gradient) < seuil₁, |RMS gradient| < seuil₂, déplacement maximal ($|\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i|$) (MAX displacement) < seuil₁ et la racine carrée moyenne du déplacement $|\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i|$ (RMS displacement) < seuil₂. Les seuils sont fixés dans l'input par l'utilisation des mots clés TOLDEG et TOLDEX.

CHAPITRE 3 : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE STOECHIMETRIQUE $\text{SnO}_2(110)$

1. Introduction

La surface (110) de l'oxyde d'étain est formée de succession ordonnée de plans d'oxygène et de plans d'étain et d'oxygène. La période avec laquelle les plans atomiques se succèdent dans la direction [110] se compose de trois plans: deux plans d'oxygène situés de part et d'autre d'un plan d'étain et d'oxygène. La surface représentée par une période de plan atomique ou un multiple de celle-ci est stœchiométrique. Quand la périodicité des plans atomiques n'est pas satisfaite, la surface est non stœchiométrique ou celle de la phase SnO si elle est formée d'un plan d'étain et d'oxygène ou de deux plans: un plan d'oxygène et un plan d'étain et d'oxygène. Le comportement chimique de la surface (110) de l'oxyde d'étain présente deux aspects : l'un oxydant quand la surface se termine par un plan d'oxygène, appelée aussi surface stœchiométrique (fig.3.1) et l'autre réducteur ou reconstruite si celle-ci se termine par un plan d'oxygène et d'étain (fig.1.9). La présente étude est consacrée essentiellement à l'étude de la surface (110) stœchiométrique de SnO_2 . L'étude de la surface (110) reconstruite, en cours de réalisation, n'a pas été abordée dans ce mémoire. Notons au passage que l'étude des propriétés de cette surface nécessite l'emploi de modèles de supercellules plus larges et présentant une symétrie moindre en raison de la création de sites d'oxygène vacants dans celles-ci. Ce qui est synonyme de temps de calcul fastidieux pour atteindre les structures géométriques d'équilibre de ce type de surface. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter la méthode de calcul, le modèle géométrique et les détails de calcul. Puis, nous présentons nos résultats de calcul de la relaxation des atomes d'étain (Sn) et d'oxygène (O) de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$. Les magnitudes des déplacements des ions Sn et O sont commentées et comparées à celles de la littérature. Ensuite, nous avons présenté l'effet de la relaxation sur la densité d'état (DOS) et la densité d'état projetée sur la couche (LDOS) d'étain et d'oxygène ayant subi une relaxation

importante. L'étude de la structure électronique de la surface $\text{SnO}_2(110)$ comprend deux aspects. Le premier porte sur l'étude des propriétés de la structure de bande d'énergie de la surface $\text{SnO}_2(110)$ relaxée et plus particulièrement celles du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. Les propriétés de ces deux parties de la structure de bandes d'énergie déterminent le comportement électrique en surface. Le second est consacré à l'analyse détaillée du caractère iono-covalent des liaisons Sn-O dont dépend la réactivité en surface. Cette question a été abordée en utilisant deux approches. L'une est chimique, basée sur l'analyse de la population de Mulliken en relation avec les longueurs de liaisons, et l'autre physique qui consiste à analyser le recouvrement entre orbitales atomiques à partir de la densité d'état partielle associée à la bande d'énergie de valence.

2. Détails de calcul et modèles géométriques

L'étude théorique présentée dans ce chapitre est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) périodique avec la technique de supercellules. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF) dans laquelle les fonctions d'ondes électroniques sont écrites sous forme de combinaison linéaire de fonctions orbitales atomiques (LCAO). Le code de calcul utilisé est CRYSTAL03 [129].

2.1. Modèle géométrique

La surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ est représentée par le modèle slab périodique formé de 3 couches d'étain et d'oxygène. Une couche désigne une structure SnO_2 stœchiométrique. La surface de la cellule primitive $(1 \times 1)_p$ vaut $(a\sqrt{2} \times b)$, a et b sont les paramètres du réseau tétragonale de SnO_2 bulk (fig.3.1). L'étude éventuelle (chapitre 4) de l'effet de dopant Sb sur les propriétés structurales et électroniques intrinsèques de la surface $\text{SnO}_2(110)$ avec un rapport de concentration atomique Sb/Sn comparable à celui de l'expérimental nécessite l'emploi de matrice $\text{SnO}_2(110)$ de taille large. La supercellule $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$ de formulation cristallographique $(4 \times 2)3L$ (Layer) représentée en figure 3.1 permet de modéliser la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb avec un rapport de concentration

atomique $\text{Sb/Sn} = 2.18\%$, une valeur convenable à la formation de la phase initiale SbO_2 de l'oxyde d'antimoine (§1.6).

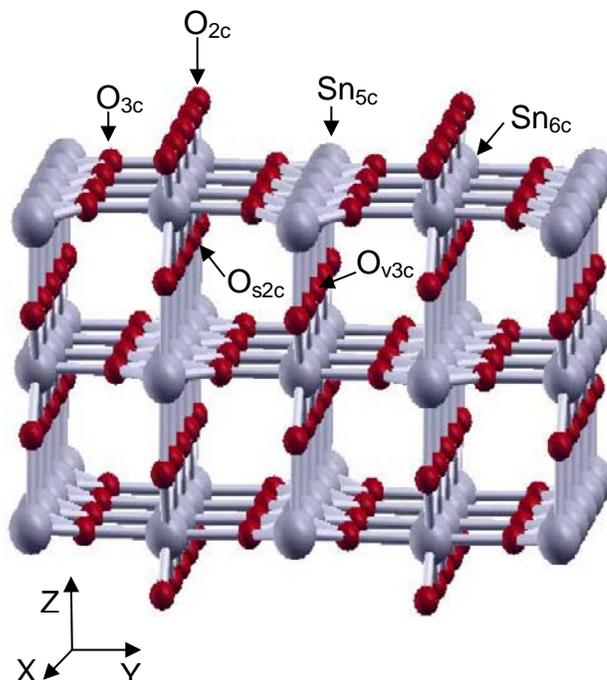


Fig.3.1: modèle de supercellule (4x2) avec 3 couches SnO_2 stœchiométriques et terminologie des sites de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$. Les sphères de couleur grise et rouge désignent respectivement les atomes Sn et O.

Pour confronter nos résultats à l'expérimental, nous avons jugé utile d'utiliser dans nos calculs les valeurs expérimentales des paramètres a et b du réseau tétragonale de SnO_2 . Nous justifions ce choix sur la base des considérations suivantes:

- Les résultats d'analyse XRD de SnO_2 massif, couches minces ou nanostructure, y compris nos propres résultats [72] indiquent tous des valeurs de paramètres de réseau très proches des celles de la référence [44] qui est prise par de nombreux travaux expérimentaux et théoriques comme valeurs de référence.
- Les paramètres à optimiser dans un calcul ab-initio sont nombreux quel que soit le code de calcul. Cela augmente la complexité du problème à résoudre. En fixant quelques-uns de ces paramètres par des valeurs fiables en réduira d'une manière significative le temps calcul et les résultats de valeurs seront plus proches de la

vérité expérimentale. Dans cette situation, la méthode DFT, censée être dans l'ab-initio se trouve à mi-chemin entre celui-ci et les méthodes semi-empiriques. Ainsi dans tous nos calculs, nous avons fixé les paramètres du réseau cristallin aux valeurs expérimentales de SnO₂ bulk: $a = b = 4.737\text{\AA}$ et $c = 3,186\text{\AA}$ [44]

2.2. Modèle de potentiel d'échange et de corrélation hybride: B3LYP [119, 128]

La description présentée dans le chapitre 2 montre que la fonctionnelle hybride B3LYP regroupe la fonctionnelle d'échange de Hartree-Fock, la fonctionnelle corrélation de la DFT et des paramètres empiriques. Le taux de mixage des deux fonctionnelles (Fock/KS) n'est pas la même pour tous les systèmes physiques. C'est un paramètre à optimiser. Dans notre cas, la valeur optimisée du taux de mixage est de 30%. Des calculs antérieurs ont montré que Les fonctionnelles hybrides, B3LYP en particulier, reproduisent fidèlement les paramètres géométriques, l'énergie de la bande interdite et la structure électronique en général des matériaux solides cristallins entre autres les structures rutilés TiO₂ et SnO₂ [78, 149, 150, 151, 152]. Les résultats de calcul DFT/B3LYP sont comparables à ceux qu'on obtient avec des fonctionnelles d'échange et de corrélation plus sophistiquées ou avec la théorie de perturbation.

2.3. Bases de fonctions orbitales (BS) et configurations électroniques

Le choix des bases de fonctions orbitales est crucial dans les méthodes de calcul ab-initio. De ce choix dépend la qualité d'un résultat de calcul ab-initio. En particulier quand il s'agit d'étudier des systèmes périodiques unidimensionnelle (1d) et bidimensionnelle (2d) telles que les nanostructures et les surfaces. La symétrie faible de ces structures induit une forte perturbation des orbitales atomiques. Les bases de fonctions orbitales atomiques associées aux atomes isolés et molécules deviennent alors inadaptées à ces structures. C'est le cas de la surface SnO₂(110) qui nous intéresse dans le présent travail. Pour remédier à cette situation, on est emmené à trouver un compromis entre l'exigence d'un choix de qualité des orbitales cristallines décrivant au mieux la structure électronique et celui de la faisabilité des calculs à moindre cout. Pour cela, nous avons supposé

qu'une base de fonctions orbitales cristallines est convenable si elle répond aux critères suivants :

- Le comportement électrique d'un matériau est en général déterminé par les électrons de conduction et ceux du haut de la bande de valence. Les électrons qui occupent les niveaux profonds dans la bande de valence participent très peu aux phénomènes de transport électrique.

- Les résultats disponibles de l'analyse XPS [48] de la surface de SnO_2 montrent que les orbitales atomiques d sont localisées en profondeur de la bande de valence. De ce fait, on peut supposer que les électrons d ne participent pas d'une manière significative à la conduction électrique.
- La base ECP soit disponible dans la bibliothèque du code CRYSTAL. Il existe dans celle-ci deux bases ECP proposées par Durand pour l'étain (Sn), l'une d'elles contient l'orbitale atomique d et l'autre construite avec seulement les orbitales atomiques sp [140].
- Tenir compte des résultats de travaux théoriques antérieurs ayant utilisé des bases ECP.
- Dans le cas des matériaux composés de plus de 2 atomes ou le traitement de phénomènes d'adsorption, l'emploi de base provenant de sources différentes peuvent produire des résultats erronés.
- L'optimisation des exposants et coefficients de la base sélectionnée est nécessaire pour que celle-ci soit adaptée à notre système 2d représenté par la surface $\text{SnO}_2(110)$.
- L'énergie totale de la structure géométrique $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$ d'équilibre calculée avec la base optimisée doit être minimale.
- Quand on augmente l'épaisseur du slab $\text{SnO}_2(110)$, l'énergie totale minimale de celui-ci à l'équilibre doit converger vers celle de SnO_2 bulk (tableau 3.2).
- La valeur de l'énergie de surface calculée avec la base optimisée doit être de même ordre de grandeur que celle des autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Tableau 3.1 : bases de fonctions orbitales atomiques ECP de Durand-Barthelat et configurations électroniques des atomes Sn, O et Sb

couches	Bs: [DB]-41G O = [He]2s ² 2p ⁴	Bs:[DB]-21G* Sn= [Kr]5s ² 5p ²	Bs: [DB]-21d1G Sb= [Kr]5s ² 5p ² 5d ¹
sp	0 1 4 6. 1.	0 1 3 4. 1	0 1 2 4.0 0.0
	Exposants Coefficients	Exposants Coefficients	Exposants Coefficients
	23.711274 0.016944 0.026384	1.4671875 0.6357 0.222275	0.652716 -0.818377 -0.199304
	6.226854 -0.161506 0.115073	1.166 -0.9845625 -0.4304	0.334043 1.044557 0.544199
	2.108452 0.112376 0.298993	0.25171875 0.6086 0.6241	
	0.706472 0.669954 0.470880		
s'p'	0 1 1 0. 1.	0 1 1 0 1	0 1 1 0. 0.
	0.2103 1.0 1.0	0.10 (0.15) 1.0 1.0	0.10 (0.125) 1.0 1.0
d			0 3 1 1.0 0.0
			0.25 (0.325) 1.0

- La valeur de l'énergie de la bande interdite de SnO₂ bulk calculée avec la base optimisée doit être inférieure à 3.6eV. En général, les méthodes DFT sous-estiment la largeur de la bande interdite.

-La composition en orbitales atomiques du haut de la bande de valence doit être similaire à celle de SnO₂ bulk.

On tenant compte de ces critères, nous avons sélectionné une base ECP de Durand sans l'orbitale atomique d. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques de cette base, le réajustement (valeurs entre parenthèses) qui a été effectué sur l'exposant des orbitales atomiques diffuses et la configuration électronique des atomes Sn et O.

2.4. Coefficients de Monkhost (s₁, s₂, s₂)

L'intégration de la matrice densité (§2.4.2) s'étend à toute la surface de la première zone de Brillouin (FBZ). Dans laquelle Le nombre de vecteurs d'onde ou points k_i définissant les nœuds du réseau réciproque est infini. Le calcul d'intégrale dans tous les points k_i nécessite un effort de calcul considérable,

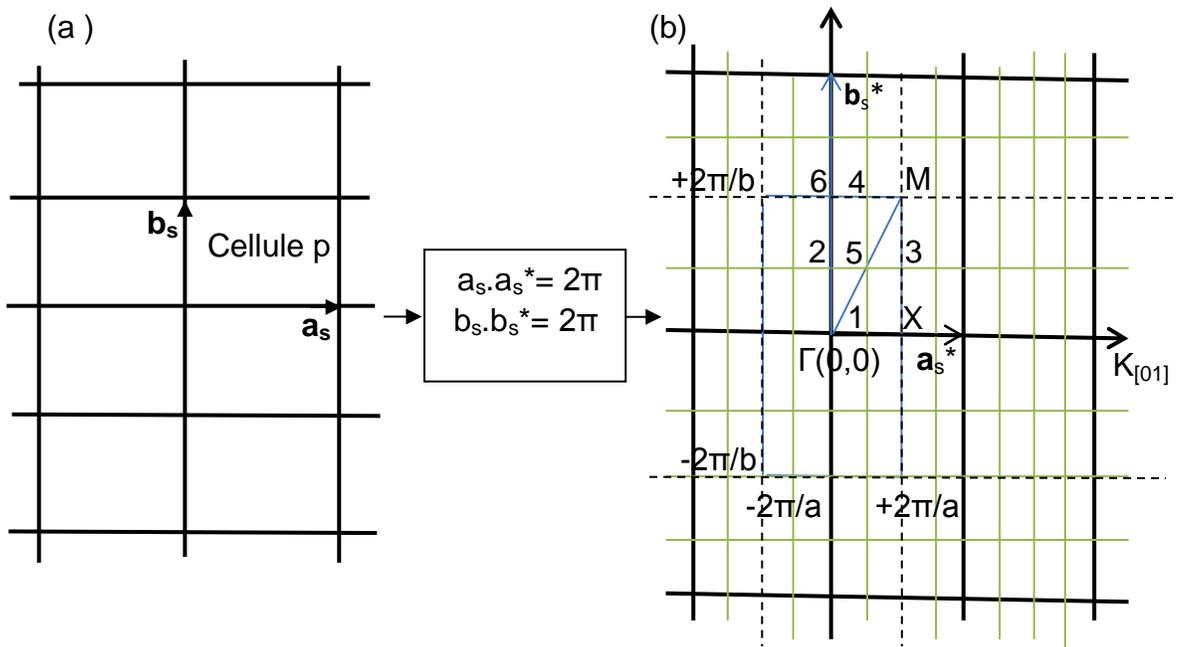


Fig.3.2: (a) réseau rectangulaire direct et (b) réseau réciproque de la surface $\text{SnO}_2(110)$. Les traits discontinus représentent les limites de la première zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0,0)$. La surface fermée $\Gamma XM6\Gamma$ désigne la zone de Brillouin irréductible (IFBZ). Γ , X, M et 6 sont les points de haute symétrie. 1, 2, 3, 4, 5 sont les points spéciaux associés au réseau de Monkhost (traits fins) de paramètres $(a_s^*/4, b_s^*/4)$.

synonyme de temps de calcul exorbitant. Ainsi il convient de choisir un nombre fini de points k_i , appelés points spéciaux, dont l'utilisation permet de réduire d'une manière significative le temps de calcul et produire un résultat de qualité (une fonction intégrale de qualité). Les points spéciaux sont déterminés en relation avec la symétrie du réseau réciproque. Ils représentent un sous réseau réciproque (réseau de Monkhost) de même symétrie que le réseau réciproque et de paramètres $a^* = a/s_1$; $b^* = b/s_2$ et $c^* = c/s_3$. La figure 3.2 montre le nombre de points k_i de la première zone irréductible de Brillouin utilisés dans nos calculs. Ils représentent un réseau de Monkhost carré de coefficient $s_1 = 4$, $s_2 = 4$ et $s_3 = 1$. Dans lequel 9 points k_i de la première zone de Brillouin irréductible sont utilisés dans le calcul de la matrice densité. C'est un réseau moins dense mais suffisant pour une description satisfaisante de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état.

2.5. Tolérance dans le calcul des intégrales biélectroniques et monoélectroniques

L'évaluation de la série des interactions de Coulomb et d'échange est effectuée avec des tolérances de troncature de 10^{-6} pour les intégrales monoélectroniques et de 10^{-12} pour les intégrales biélectroniques. Elles sont spécifiées dans le programme CRYSTAL à l'aide du mot clé TOLINTEG (6 6 6 6 12). De même, le seuil de convergence de l'énergie totale sur une boucle de calcul SCF a été fixé à 10^{-7} a.u. (TOLDEE: 7). Cela suppose que la convergence est satisfaisante lorsque la différence entre deux cycles SCF consécutifs passe en deçà de 10^{-7} a.u. sur l'énergie totale.

2.6. Etat de spin

Des tests d'optimisation portant sur la minimisation de l'énergie totale ont montré que la structure géométrique d'équilibre $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$ avec un nombre paire d'électrons ($n_\alpha + n_\beta = 768$) ne présente pas un moment magnétique de spin ($n_\alpha - n_\beta = 0$).

2.7. Test de convergence sur l'énergie totale

Le test de convergence permet de s'assurer du bon choix des critères de calcul. Parmi ces tests, il y a celui qui consiste à comparer l'évolution en fonction de l'épaisseur de l'énergie totale du slab $\text{SnO}_2(110)$ à l'énergie totale de SnO_2 bulk. Le tableau 3.2 montre l'évolution en fonction du nombre de couche de l'énergie totale du slab $\text{SnO}_2(110)$ et de SnO_2 bulk par unité $2(\text{SnO}_2)$. L'énergie totale de SnO_2 bulk est calculée pour un nombre d'unité $2(\text{SnO}_2)$ équivalent à 192 atomes. La comparaison montre une bonne convergence de l'énergie totale de surface vers celle de SnO_2 bulk. Ce qui atteste le bon choix de nos paramètres de calcul.

2.8. Test de convergence sur l'énergie de surface

Quand il est disponible, l'ordre de grandeur de l'énergie de surface constitue une référence fiable qui s'ajoute aux tests de convergence pour valider le choix des paramètres de calcul. L'énergie de surface est calculée à partir de la relation :

$$E_{\text{surface}} = \left[\frac{E_{\text{slab}}^n - nE_{\text{bulk}}^{\text{unit}}}{2A} \right] \quad (3.1)$$

Tableau 3.2: énergie totale en fonction de l'épaisseur du slab de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ et de SnO_2 bulk

Nombre de couches	Epaisseur du slab (Å)	Supercellule	Energies totales de la surface $\text{SnO}_2(110)$ et SnO_2 bulk relaxés (a.u)	Energie par cellule primitive: $2(\text{SnO}_2)$ (a.u)
1	2.612	$\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$	-567.4218135971	-70,927726699
2	5.957	$\text{Sn}_{32}\text{O}_{64}$	-1137.240884793	-71,077555299
3	9.302	$\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$	-1706.365218592	-71,0985507
4	12.647	$\text{Sn}_{64}\text{O}_{128}$	-2275.744049275	-71,117001539
5	15.982	$\text{Sn}_{80}\text{O}_{160}$	-2845.013542385	-71,125338559
6	19.341	$\text{Sn}_{96}\text{O}_{192}$	-3414.340438661	-71,132092472
SnO_2 bulk		$\text{Sn}_{64}\text{O}_{128}$	-2277.194081755	-71,16231505

E_{slab} et E_{bulk} sont dans l'ordre l'énergie totale du slab $\text{SnO}_2(110)$ formé de n couches atomiques et de l'unité $2(\text{SnO}_2)$ bulk. A est la surface de la face du slab. Le facteur 2 désigne les deux faces du slab.

Deux approches sont proposées pour le calcul de l'énergie totale de SnO_2 bulk. L'une d'elles considère que les systèmes slab et bulk sont des systèmes physiques indépendants. Les énergies totales correspondantes sont calculées indépendamment l'une de l'autre. Cette méthode a été utilisée dans les versions précédentes du code CRYSTAL03 pour le calcul de l'énergie de surface (3.1) de composés cristallins simples tel que le composé MgO . Par la suite, cette méthode a été complétée en tenant compte des propositions de Boettger [153].

Tableau 3.3: comparaison des énergies de surface de la surface SnO₂(110) stœchiométrique

Méthodes de calcul	B3LYP [nos calculs]	B3LYP [66]	GGA [67,70,71]	LDA [68,69]	MIE [154]
E _{surface} (J.m ⁻²)	1.29	1.20	1.01-1.21	1.30-1.40	1.38

Ce dernier considère que la surface et le volume ne sont pas indépendants. L'énergie en volume (E_{bulk}) dans la relation (3.1) se déduit à partir de l'énergie du système Slab :

$$E_{\text{bulk}} = E_{\text{slab}}^n - E_{\text{slab}}^{n-1} \quad \text{avec } n \rightarrow \infty \quad (3.2)$$

L'énergie de surface calculée avec n =3 par la méthode de Boettger est de 1.29eV. Elle est de même ordre de grandeur que celles des autres travaux (tableau 3.3).

Les résultats des tests de convergence sur l'énergie totale et de l'énergie de surface indiquent que nos critères de calcul sont convenables à l'étude des propriétés de la surface SnO₂(110) présentée dans la suite de ce chapitre.

2.9. Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique a été réalisée en utilisant l'algorithme de Berny intégré dans le code CRYSTAL. Cet algorithme est basé sur la convergence de quatre paramètres : la racine carrée moyenne des forces mécaniques qui agissent sur chaque atome de la supercellule (RMS force), la valeur absolue de la force la plus importante (MAX force), la valeur absolue du déplacement d'atomes le plus important (MAX DISPLAC.) et la racine carrée moyenne des déplacements estimés des atomes (RMS DISPLAC.) (2.4.6). Les seuils de convergence respectifs des quatre paramètres, appliquées à tous les atomes de la supercellule, ont été fixés à 0.001, 0.0015, 0.0015 et 0.001 (a.u/Bhor). La convergence est supposée satisfaisante lorsque les quatre paramètres convergent simultanément. La structure géométrique d'équilibre est obtenue après relaxation des 144 atomes de la supercellule Sn₄₈O₉₆ en minimisant l'énergie totale de celle-ci. Le seuil de convergence sur l'énergie totale a été fixé à 10⁻⁷ u.a.

3. Etude des propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ porte essentiellement sur deux phénomènes de surface à savoir la relaxation et la reconstruction (§1.4.2). Les résultats de l'analyse de la surface $\text{SnO}_2(110)$ présentée dans le chapitre 1 montre que, selon la technique de préparation, celle-ci peut être stœchiométrique ou reconstruite avec plusieurs sortes de reconstruction (fig.1.9). Qu'en est-il de la reconstruction induite par l'effet de la relaxation de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$? Les résultats de calculs théoriques utilisant différentes méthodes de calculs indiquent que la surface (110) de SnO_2 est relaxée mais non reconstruite [67,76-80]. Le déplacement des atomes de la surface se manifeste dans le plan perpendiculaire à la surface. Quant aux déplacements dans le plan de la surface, ils sont en général faibles pour pouvoir créer une périodicité nouvelle en surface. C'est ce que nous projetons de décrire dans cette partie en vue de l'analyse ultérieure de l'effet du dopant Sb sur la relaxation en surface.

Nos calculs montrent que seuls les ions situés dans le plan de la surface (O_{3c} , Sn_{6c} , Sn_{5c}) subissent une relaxation significative. Leurs déplacements sont de même ordre de grandeur que ceux des calculs LDA (tableau 3.4). Les ions O_{3c} et Sn_{6c} se déplacent vers l'extérieur de la surface tandis que les ions Sn_{5c} se déplacent vers l'intérieur de celle-ci. Le sens de ces déplacements correspond à celui rapporté par d'autres travaux (tableau 3.4). On notera que le déplacement des oxygènes O_{2c} vers l'intérieur de la surface est similaire à celui déterminé expérimentalement et théoriquement pour O_{2c} de la surface $\text{TiO}_2(110)$. Dans le plan de la surface, seuls les oxygènes O_{3c} présentent un déplacement significatif ($\Delta y = \pm 0.06 \text{ \AA}$). Les signes + et - sont associés aux déplacements symétriques des oxygènes O_{3c} possédant chacun une liaison avec l'ion Sn_{6c} . Les autres déplacements Δx et Δy des ions Sn et O dans le plan de la surface sont nuls. En plus du déplacement des ions Sn et O, la relaxation entraîne une atténuation de l'énergie totale de la supercellule $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$ de 9.29eV. C'est la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre la structure géométrique d'équilibre.

Tableau 3.4: déplacements Δz (Å) dans la direction [110] par rapport aux positions des ions Sn et O dans le réseau de SnO₂ bulk

Atomes	Nos calculs (B3LYP)	B3LYP [149]	B3LYP [155]	LDA [156]	GGA [157]
O _{2c}	-0.02	0.00	0.02	0.02	0.09
O _{s2c}	0.00	-	-	-	-
O _{3c}	+0.10	+0.11	0.14	0.07	0.18
Sn _{6c}	+0.13	0.12	0.26	0.15	0.22
Sn _{5c}	-0.08	-0.07	-0.12	-0.15	-0.11

4. Etude des propriétés électroniques

4.1. Effet de la relaxation sur la densité d'état

La figure 3.3 montre que la relaxation n'affecte pas la densité d'état (DOS) de SnO₂ bulk. Les déformations structurales en volume sont faibles et ne peuvent induire un quelconque effet sur les propriétés physiques de celui-ci. La relaxation affecte seulement la DOS en surface. Elle se manifeste par un changement de la position, l'intensité et la largeur des pics de la DOS. Cela donne lieu à la formation de continuum composé de plusieurs pics d'intensité variable dans la bande de valence et la bande de conduction, une réduction de l'énergie de séparation entre les pics situés en profondeur de la bande de valence et une augmentation de l'énergie du gap optique d'environ 0.08eV.

En vue de l'étude ultérieure de l'effet du dopant Sb sur le plan atomique de substitution, nous nous sommes intéressés aussi à l'effet de la relaxation au voisinage du niveau de Fermi sur de la densité d'état projetée sur la couche Sn-O (LDOS) la plus externe (fig.3.4). Pour distinguer cet effet, nous avons fixé l'origine des énergies sur l'énergie de Fermi de la surface relaxée. L'allure générale des deux courbes est sensiblement la même avant et après relaxation. Comme dans le

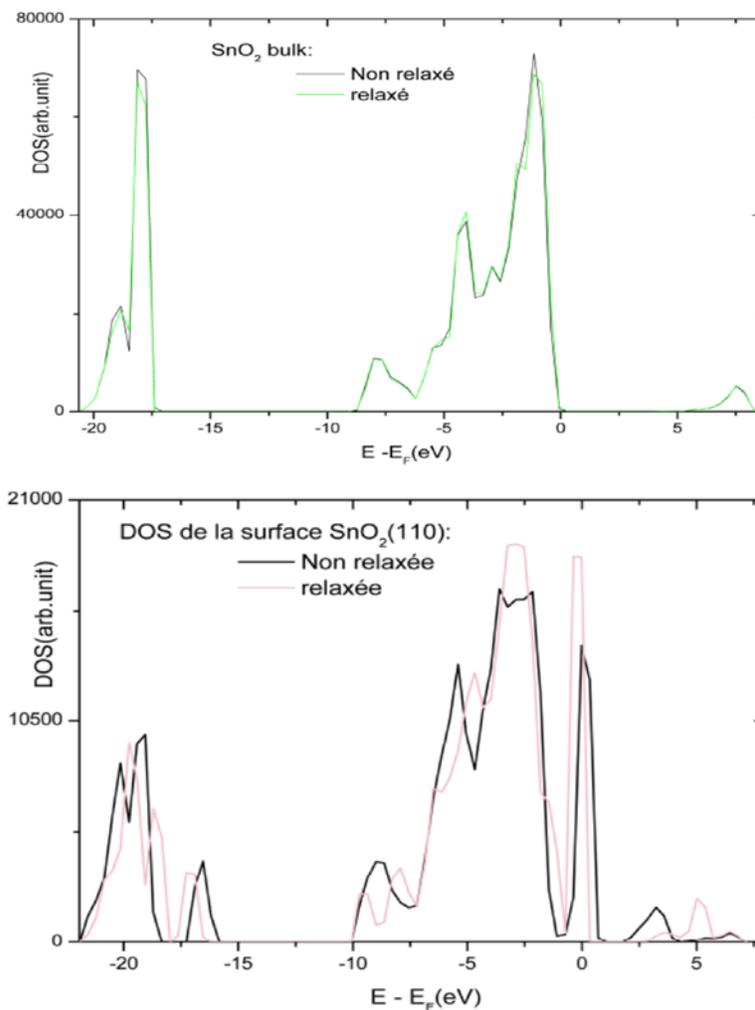


Fig.3.3: densité d'états totale (DOS) de (a) SnO₂ bulk et de la surface SnO₂(110) non relaxés et relaxés

cas de la DOS, l'effet remarquable est sans doute la translation des pics intenses de la LDOS. Celui associé au haut de la bande de valence subit un déplacement vers les énergies faibles tandis que celui associé au bas de la bande de conduction s'est déplacé vers les énergies élevées. En conséquence, l'énergie de séparation entre les deux pics augmente de 0.91 eV.

4.2. Structure de bandes d'énergie et densité d'état

La structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique SnO₂(110) a été calculée avec 25 points *k* spéciaux le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la cellule primitive rectangulaire (fig3.2). Comme on

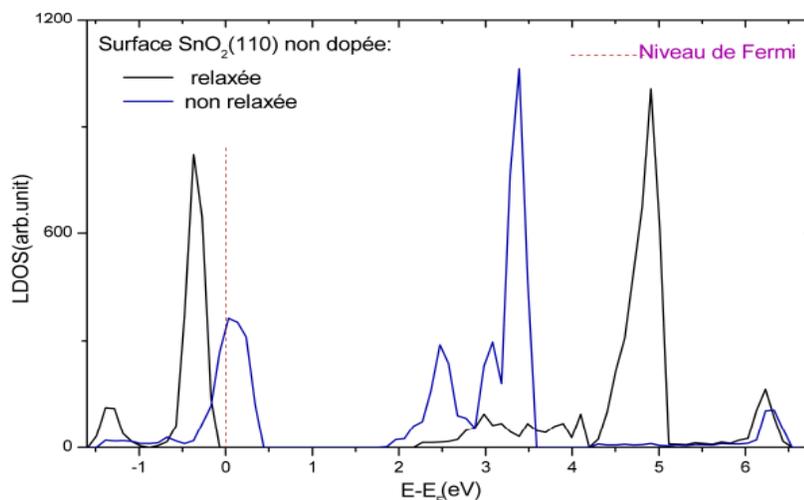


Fig.3.4: densité d'états projetée sur la couche Sn-O (LDOS) la plus externe de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ non relaxée et relaxée.

peut le voir sur la figure 3-5a, le tracé de la structure de bandes d'énergie de SnO_2 bulk comprend des directions de haute symétrie supplémentaires. Les directions ΓZ , ZR et $R\Gamma$ dans la structure de bande d'énergie de SnO_2 bulk sont équivalentes aux directions respectives ΓX , XM et $M\Gamma$ de la structure de bandes d'énergie de la surface $\text{SnO}_2(110)$. La composition en orbitales atomiques est déduite à partir de l'analyse de la DOS et de la densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS). La figure 3.5 montre que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande conduction (CBM) de SnO_2 bulk et de la surface $\text{SnO}_2(110)$, tous les deux se produisent au point Γ . Les VBM de SnO_2 bulk et de la surface $\text{SnO}_2(110)$ coïncident avec le niveau de Fermi d'énergie respective égale à -4.35eV et -8.44eV . L'énergie de la bande interdite correspondante, calculée au point Γ est de 2.83eV et 3.96eV . La bande interdite réduite de la surface est due à la présence d'états de surface à l'intérieur de la bande interdite de SnO_2 bulk. Ces états de surface sont localisés aux bas de la bande de conduction et dans le haut de la bande de valence (fig.3.6).

L'allure générale ainsi que la caractéristique de gap direct de la surface $\text{SnO}_2(110)$ sont similaires à celles du SnO_2 bulk. La partie supérieure de la bande de valence est formée de bandes plates entre 0 et -0.78eV et de bandes présentant une

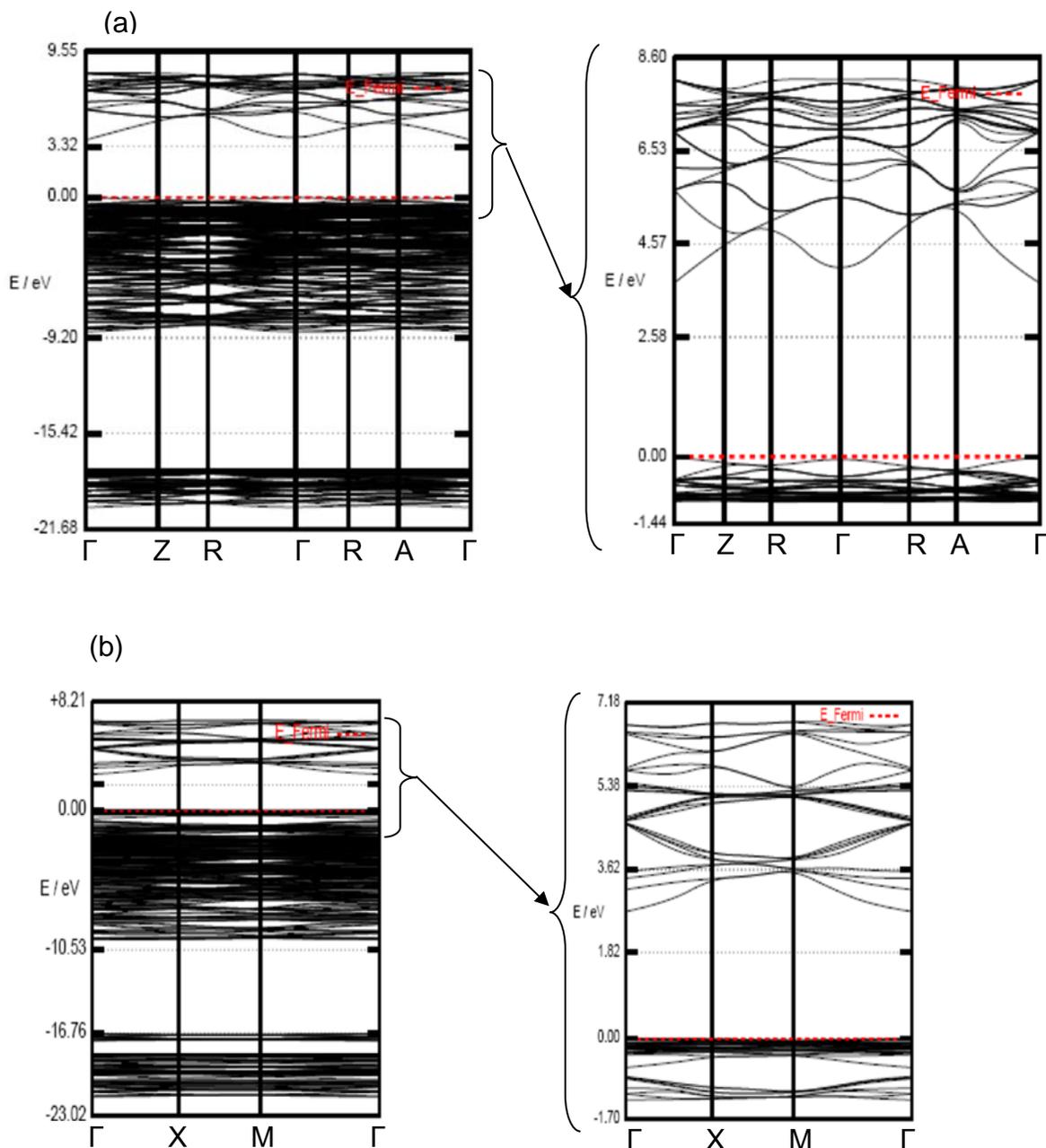


Fig.3.5: structure de bandes d'énergie de (a) SnO₂ bulk et de (b) la surface SnO₂(110) relaxés non dopés. Le à droite illustre les structures de bandes d'énergie au voisinage de la bande interdite.

faible dispersion entre -0.98eV et -1.5eV. Ces bandes correspondent à deux pics dont les maximums sont situés à -0.37eV et -1.38eV dans le DOS (fig.3.7). Le premier, plus intense, est composé principalement des orbitales 2p des oxygènes O_{2C}. Le second provient des orbitales 2p des oxygènes O_{s2C}, O_{3C} et O_{2C}.

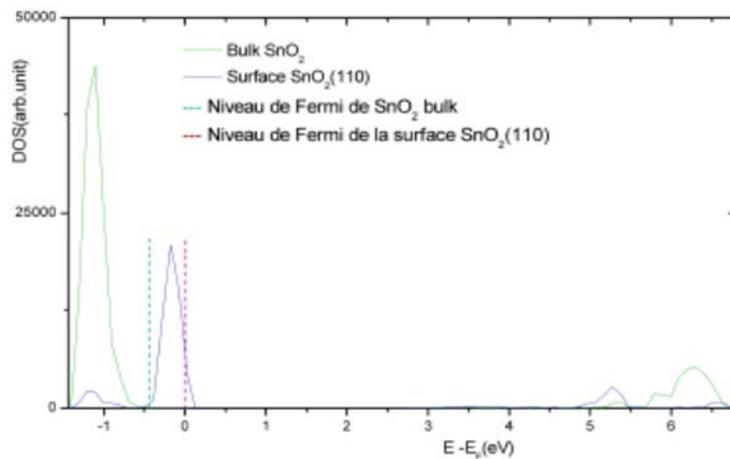


Fig.3.6: densité d'états total (DOS) de SnO_2 bulk et de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$

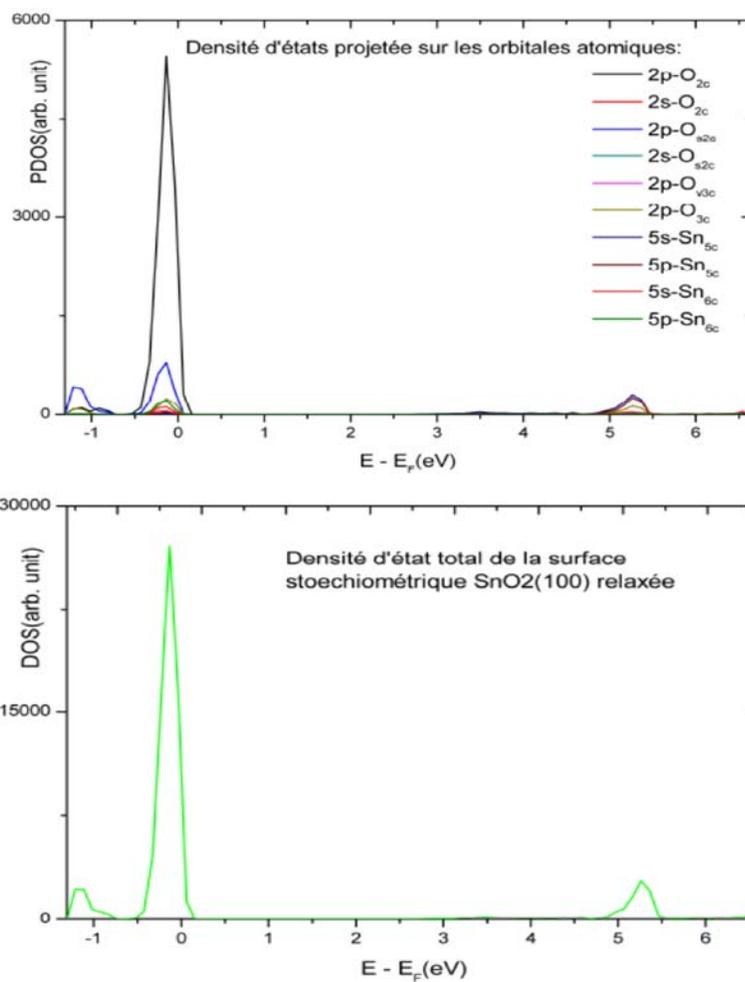


Fig.3.7: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ relaxée

A l'inverse du haut de la bande de valence, le bas de la bande de conduction est fortement dispersé. Il est composé principalement des orbitales 5s des atomes Sn_{5c} . La position et la composition en orbitales atomiques détaillée des pics DOS associés au haut de la bande de valence et au bas de la bande de conduction sont rapportées en référence [158]. La composition en orbitales atomiques ainsi que les paramètres caractéristiques du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction obtenus dans le présent travail sont en bon accord avec d'autres calculs [76] et de mesure expérimentale XPS [48].

5. Caractère iono-covalent des liaisons Sn-O en surface

5.1 Effet de la relaxation sur les paramètres géométriques des liaisons Sn-O

En absence de reconstruction, l'addition des déplacements dans le plan de la surface et dans le plan perpendiculaire à celle-ci provoque des distorsions plus au moins importantes des liaisons Sn-O en surface. Le tableau 3.5 montre l'effet de la relaxation sur les longueurs de liaisons et angles de liaisons entre les ions Sn et O de SnO_2 bulk et de la surface $\text{SnO}_2(110)$. La comparaison montre que le phénomène de relaxation se manifeste essentiellement en surface. En bulk, la relaxation n'affecte pas les paramètres géométriques des liaisons Sn-O. Si l'on examine les changements de longueur de liaisons dues à ces déplacements, on trouve que les ions Sn de faible coordinance (Sn_{5c}) ont tendance à raccourcir leurs longueurs de liaison avec les ions voisins. En revanche les ions Sn de coordinance élevée (Sn_{6c}) ont tendance à augmenter leurs longueurs de liaison avec les ions voisins. A l'exception de la longueur de liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{2c}$, celle-ci subit une contraction significative (-0.095\AA). Outre les longueurs de liaison, la relaxation induit des variations significatives ($+5^\circ$) dans les angles de liaisons formés par les liaisons $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{v3c}$. Il en résulte une réduction de la symétrie de l'environnement des ions Sn_{5c} . De même, la relaxation accentue la structure non équivalente des liaisons entre les ions Sn_{6c} et les oxygènes plus proches voisins en raison de la présence des liaisons non saturées des oxygènes O_{2c} . Les oxygènes voisins O_{3c} , O_{s2c} et O_{2c} entourant Sn_{6c} sont alors situés à des distances non équivalentes de celui-ci (tableau 3.5). Par ailleurs, nous constatons que les

Tableau 3.5 : paramètres géométriques des liaisons Sn—O de SnO₂ bulk et de la surface SnO₂(110) non relaxés et relaxés. Les valeurs entre parenthèses représentent la charge de recouvrement des liaisons Sn-O dans SnO₂ bulk relaxé.

Longueurs et angles de liaison	Surface SnO ₂ (110) non relaxée	Bulk SnO ₂ relaxé	Surface SnO ₂ (110) relaxée
O _{3c} ----Sn _{5c}	2.059	2.055 (0.151 e)	2.030
O _{3c} ----Sn _{6c}	2.040	2.049 (0.135 e)	2.101
O _{v3c} ----Sn _{5c}	2.039	2.049 (0.135 e)	1.978
O _{s2c} ----Sn _{6c}	2.057	2.055 (0.151 e)	2.143
O _{2c} ----Sn _{6c}	2.059	2.055 (0.151 e)	1.964
Sn _{5c} —O _{3c} —Sn _{5c}	101.37	101.63	103.37
Sn _{5c} —O _{3c} —Sn _{6c}	129.31	129.18	127.87
O _{3c} —Sn _{5c} —O _{v3c}	90	89.90	95
O _{2c} —Sn _{6c} —O _{2c}	101.307	101.63	108.40
O _{s2c} —Sn _{6c} —O _{s2c}	101.48	101.63	96.02
O _{3c} —Sn _{6c} —O _{2c}	90	89.99	90.45
O _{3c} —Sn _{6c} —O _{s2c}	90	90.00	90.45

liaisons adjacentes O_{3c} – Sn_{6c} et O_{3c} – Sn_{5c} subissent différemment l'effet de la relaxation.

Dans la représentation purement ionique, nous avons considéré la valence +2 et +4 de Sn et -2 de O. Pour lesquelles les distances ioniques Sn⁺⁴-O⁻² et Sn⁺²-O⁻² ioniques sont 2.25Å et 2.01Å. Pour ce qui est de la distance de valence dans la représentation purement covalente, nous avons pris celle de la valence à une liaison Sn-O =2.14Å. Dans le cas de SnO₂ bulk, la comparaison montre que les longueurs de liaisons Sn-O sont du même ordre de grandeur que la distance

ionique $\text{Sn}^{+4}\text{-O}^{-2} = 2.01\text{\AA}$. La part du caractère ionique est alors plus importante que celle du caractère covalent avec la valence +4 de Sn. Ce qui est en bon accord avec l'expérimental [159]. En surface, on distingue trois ensembles de longueurs de liaison. Le premier composé des valeurs 1.964\AA et 1.978\AA . Ces dernières sont très différentes des distances ioniques et de covalence et ne peuvent fournir des indications sur l'aspect ionique ou covalent des liaisons auxquelles elles sont associées. Le second comprend la valeur 2.03\AA associées à la longueur de liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$. Elle caractérise une situation similaire à celle de la liaison Sn-O dans SnO_2 bulk. En ce qui concerne le troisième ensemble, il est composé des valeurs 2.101\AA et 2.143\AA lesquelles désignent les longueurs de liaisons respectives des liaisons $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{s2c}$. De même ordre de grandeur que la distance de valence, ces valeurs peuvent traduire une part importante du caractère covalent dans ces deux liaisons.

5.2 Charge de recouvrement et états d'oxydation

Pour quantifier la part des caractères covalent et ionique dans la liaison Sn-O, nous avons effectué une analyse de la charge de recouvrement, l'état d'oxydation et de la densité de charge différentielle. Les valeurs en unité électron de la charge de recouvrement entre les ions Sn et O sont indiquées en figure 3.8.

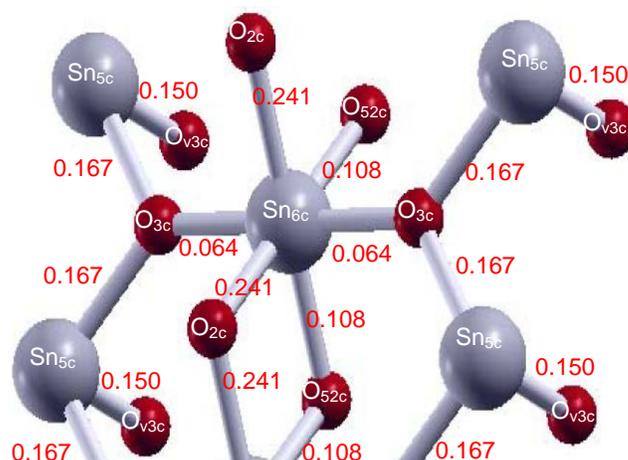


Fig.3.8: charges de recouvrement des liaisons Sn -O localisées dans la cellule élémentaire (1x1)p de la surface SnO₂(110) non dopée

Tableau 3.6: états d'oxydation en unité $|e|$ des ions Sn et O de la surface stœchiométrique SnO₂(110) relaxée

ions	O _{2c}	O _{s2c}	O _{3c}	Sn _{5c}	Sn _{6c}
Surface SnO ₂ (110)	-1.06	-1.25	-1.19	+2.32	+2.34
SnO ₂ Bulk	-1.25	-1.25	-1.25	+2.50	+2.50

On distingue trois valeurs différentes de la charge de recouvrement associées chacune aux liaisons inéquivalentes de l'ion Sn_{6c} avec les oxygènes voisins. De même, les liaisons inéquivalentes Sn_{5c}-O_{v3c} et Sn_{5c}-O_{3c} présentent des charges de recouvrement différentes. Comme on peut le constater les valeurs importantes de la charge de recouvrement sont en général liées à la contraction des longueurs de liaisons Sn-O. La comparaison avec la charge de recouvrement des liaisons Sn-O dans SnO₂ bulk confirme l'existence de corrélation entre la charge de recouvrement et la contraction des longueurs de liaisons Sn-O. Dans SnO₂ bulk, les liaisons Sn-O dont les longueurs de liaison sont égales présentent des charges de recouvrement égales (tableau3.5). Outre la charge de recouvrement, l'état d'oxydation des ions Sn et O peut aussi nous fournir des indications sur le caractère de la liaison Sn-O. Dans nos calculs, l'état d'oxydation est défini comme étant la différence entre la charge de valence des ions Sn et O de la surface SnO₂(110) relaxée et non relaxée. La charge de valence des ions Sn et O de la surface non relaxée correspond à celle de la configuration électronique des bases de fonctions orbitales atomiques respectives (tableau3.6). L'état d'oxydation des ions d'oxygènes dans SnO₂ bulk ou de la surface SnO₂(110) relaxés sont inférieurs à la valeur formelle $-2|e|$ assignée à l'état d'oxydation de l'ion d'oxygène [48]. Ce qui est des ions Sn, leur état d'oxydation est plus élevé que la valeur formelle $+2|e|$ assignée à l'état d'oxydation de Sn en surface (tableau 3.6). Il en résulte que, indépendamment de la dimension de SnO₂ (bulk, surface), la liaison Sn-O est en partie à caractère covalent. De plus, les valeurs rapportées dans le tableau3.6 montrent que le passage du bulk à la surface entraîne une atténuation de l'état d'oxydation des ions Sn et O, en particulier l'état d'oxydation proche de $-1|e|$ des

oxygènes O_{2c} . Ce qui est synonyme d'amélioration évidente de la part de covalence des liaisons Sn-O en surface en comparaison avec leur part en volume. A l'inverse, la part du caractère ionique diminue lorsqu'on passe du volume vers la surface. Nous constatons aussi à travers la valeur inchangée de l'état d'oxydation des oxygènes O_{v3c} en volume et en surface que l'amélioration de la covalence est apparente seulement dans les liaisons Sn-O qui sont localisées dans les trois derniers plans atomiques de la surface $SnO_2(110)$.

5.3 Mixage des orbitales atomiques

Pour étudier le recouvrement entre les orbitales atomiques de valence dans les liaisons Sn-O, nous avons effectué une analyse de la densité de charge différentielle en relation avec la densité d'état projetée sur les plans atomiques différents (LDOS) de la surface $SnO_2(110)$. La densité de la charge différentielle est définie de la même façon que l'état d'oxydation des ions Sn et O. Elle est calculée entre l'état relaxé et non relaxé de la surface $SnO_2(110)$. Pour tenir compte de l'ensemble des longueurs de liaison Sn-O, nous avons choisi le plan atomique de la surface contenant les ions Sn_{6c} , O_{3c} , Sn_{5c} et deux plans atomiques perpendiculaires à celui-ci et passant par les ions Sn_{6c} et Sn_{5c} . La densité de charge différentielle projetée sur ces plans est représentée en figure 3.9. L'analyse de celle-ci montre une accumulation de charge (couleur rouge) dans la couche de valence externe des ions O_{2c} , O_{s2c} , O_{3c} , et O_{v3c} . Cet excès de charge provient de la redistribution de la charge entre les régions intérieure et extérieure de la couche de valence des ions oxygènes et du transfert de charge à partir des ions Sn (couleur bleu). Notons que la distribution de la charge en excès dans la couche de valence des ions oxygènes n'est pas homogène. Elle diffère selon le site occupé par l'ion d'oxygène. Par ailleurs, nous constatons que l'excès de charge est plus important le long des liaisons $Sn_{6c}-O_{3c}$ et dans les régions des liaisons pendantes des ions O_{2c} . En ce qui concerne la charge de recouvrement, celle-ci décroît lorsqu'on passe des ions Sn vers O. On distingue deux types de recouvrement. Dans l'un, on observe un chevauchement entre les distributions de la charge de valence des ions Sn (couleur bleu) et O (couleur rouge) avec une discontinuité nette (couleur blanche) entre les deux distributions de charge. Ce qui est

synonyme de la part importante du caractère covalent dans les liaisons Sn-O correspondantes. L'identification montre qu'il s'agit des liaisons $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{2c}$, $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{s2c}$, $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{v3c}$. Dans l'autre, il y a absence de chevauchement entre les distributions de charge de valence des ions Sn et O. Les liaisons Sn-O correspondantes présentent un caractère ionique prédominant. C'est le cas notamment des liaisons $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$. Sur la figure 3.9 (colonne de droite), nous avons représenté la densité d'état projetée sur les couches atomiques (LDOS) associées aux tracés de la densité de charge différentielle. L'énergie de séparation entre les pics, la largeur et la composition en orbitales atomiques des pics de la LDOS sont celles des pics correspondants de la figure 3.7. L'énergie de séparation entre les pics indique l'absence d'interactions interatomiques. A l'inverse, un pic de largeur appréciable ou un continuum de pics sont synonymes de la présence d'interactions interatomiques importantes à l'origine de la formation des liaisons chimiques. De plus, le degré de mixage entre les orbitales atomiques qui composent un pic dans la DOS peut nous renseigner sur le type de la liaison chimique. Cette dernière est dite à caractère covalent quand la formation de l'orbitale moléculaire qui la caractérise fait intervenir un mixage important entre les orbitales atomiques. Ainsi, la présence d'une bande d'énergie très large allant de -1.09eV à -9.71eV dans le haut de la bande de valence explique la présence d'interactions atomiques très importantes à l'origine de la formation de l'ensemble des liaisons Sn-O de la surface $\text{SnO}_2(110)$ (fig.3.9). Dans cette bande d'énergie, la mixture entre les orbitales atomiques de la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{2c}$ est plus importante que dans la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{s2c}$ (fig.3.9b). Le caractère covalent est alors plus prononcé dans la première liaison que dans la seconde liaison. En ce qui concerne la mixture entre les orbitales atomiques des liaisons adjacentes $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$, nous constatons que celle-ci est significative dans l'intervalle d'énergie compris entre -4.32eV et -9.71eV de la bande d'interactions interatomiques, autrement dit, la liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$ est plus covalente que la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$. De plus, la présence de pic dans la LDOS associé au bas la bande de conduction composé principalement des orbitales atomiques des ions Sn_{5c} et O_{3c} permet de confirmer le caractère fortement covalent de la liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$. Pour ce qui est des liaisons

adjacentes $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$ et $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{v3c}$, le mixage entre les orbitales atomiques dans chacune des deux liaisons montre que celles-ci ont un caractère de covalence très proche (fig.3.9c).

L'analyse précédente du caractère covalent des liaisons Sn-O à partir de la densité d'état prend en considération seulement les intervalles d'énergie dans la bande de valence ou les interactions atomiques induisent un mixage entre orbitales atomiques de l'ordre de (40-50)%. Ce seuil de mixage permet de justifier le lien qui existe entre la densité de charge différentielle et la densité d'état associée à la bande de valence. Puis, il fallait trouver une corrélation, pas évidente, entre les approches qui utilisent la densité d'état et l'analyse de la population de Mulliken pour expliquer le caractère covalent de la liaison chimique. Cette difficulté est due essentiellement à la nature de la liaison Sn-O dans le solide cristallin SnO_2 et plus particulièrement quand celle-ci est localisée en surface de celui-ci en raison de la valence des ions Sn et O. La valeur formelle de la valence +4 (+2 s'il est localisé en surface) et -2 des ions respectifs Sn et O limite le nombre de liaisons à 4 pour le premier et à 2 pour le second. La situation est différente dans le cas du solide cristallin SnO_2 dans lequel les ions $\text{Sn}_{6c}(\text{Sn}_{5c})$ et O_{3c} ont respectivement 6(5) et 3 liaisons avec leurs proches voisins, ce qui est incompatible avec la valence respective des deux ions. On peut expliquer l'existence d'un nombre de liaison supérieur à la valeur de valence des deux ions par la présence simultanée de liaisons Sn-O covalentes et de liaisons de coordinance covalente. Ces dernières, plus faibles que la liaison covalente classique, ne peuvent être identifiées à partir de l'analyse de la densité d'état. Dans laquelle le degré de mixage entre orbitales atomiques est insignifiant dans un intervalle d'énergie d'interaction assez large de la bande de valence. C'est le cas notamment des liaisons adjacentes de l'ion O_{3c} avec Sn_{6c} et Sn_{5c} dans lesquelles la part de covalence ne peut faire objet d'analyse à partir de mixage entre orbitales atomiques presque égale et aléatoire (fig.3.9b). Cependant, l'analyse de la densité de charge et de la population de Mulliken à travers la charge de recouvrement montrent clairement que la part de covalence dans la liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-O}_{3c}$ est plus importante que dans la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$.

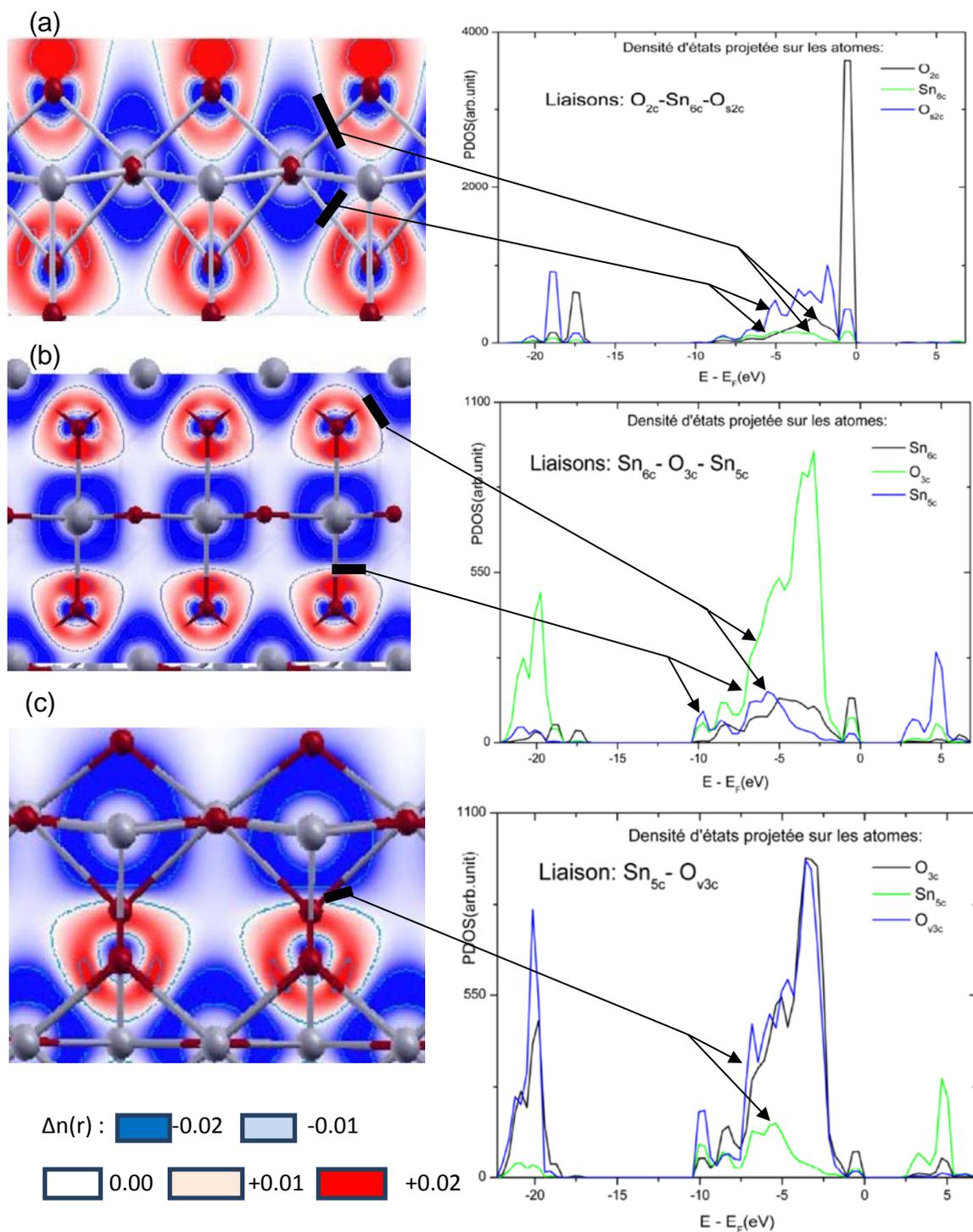


Fig.3.9: densité d'états projetée (LDOS) et densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ (a) dans le plan perpendiculaire à la surface et passant par les ions $\text{O}_{\text{s}2\text{c}}$, Sn_{6c} et O_{2c} , (b) dans le plan de la surface formé par les ions O_{3c} , Sn_{6c} et Sn_{5c} , et (c) dans le plan perpendiculaire à la surface et passant par les ions Sn_{5c} , $\text{O}_{\text{v}3\text{c}}$ et Sn_{6c} de la surface stoechiométrique SnO_2 (110). Les balles de couleur grise et rouge représentent les ions respectifs Sn et O.

L'utilisation d'approches d'analyses différentes montrent que les liaisons Sn-O à la surface $\text{SnO}_2(110)$ ne sont pas équivalentes. Les six liaisons de l'ion Sn_{6c} avec les oxygènes voisins peuvent être classées selon leur part de covalence en trois types. Il y a deux liaisons ($\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{2c}$) à part de covalence importante, deux liaisons ($\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{s2c}$) à part de covalence moins importante et deux liaisons de coordinance $\text{Sn}_{6c}\text{-O}_{3c}$. Pour ce qui des liaisons de l'ion Sn_{5c} avec les oxygènes voisins, celles-ci présentent toutes une part de covalence importante.

CHAPITRE 4: ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE $\text{SnO}_2(110)$ DOPEE A L'ANTIMOINE (Sb)

1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous étudions l'influence du dopant Sb sur les propriétés structurales et électroniques de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ décrites au chapitre 3. De nombreuses études expérimentales ont indiqué que les performances de détection gazeuse de SnO_2 bulk et nanostructure peuvent être améliorées par addition d'espèces métalliques entre autre l'antimoine (Sb), mais on en sait moins sur la surface de SnO_2 . L'un des objectifs de cette étude est d'expliquer le comportement de la conductivité électrique surfacique de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique CVD [72]. Pour l'étude éventuelle de la réactivité en surface de SnO_2 dopé Sb, nous présentons une analyse détaillée de la distribution des charges et de la part de covalence des liaisons Sn-O. La réactivité et la conductivité électrique de SnO_2 en couche mince sont discutées à partir d'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) et force atomique (AFM). Enfin, nous proposons une approche entre les résultats de mesure expérimentale et de calcul DFT qui explique la variation en fonction de la concentration Sb de la conductivité électrique en surface de SnO_2 en couche mince.

2. Modèles géométriques

L'étude de l'influence du dopant Sb sur les propriétés structurales et électroniques de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée est réalisée en tenant compte de la structure géométrique et les critères de calcul établis dans le chapitre précédent. Outre, quelques réajustements effectués sur les bases de fonctions orbitales atomiques, la seule variable à prendre en considération est la concentration du dopant Sb. La construction de modèle géométrique consiste à remplacer certains des sites Sn de la supercellule $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}(110)$ (fig.3.1) par l'atome Sb. Cette opération doit prendre en considération un nombre important de paramètres :

- Le mode d'incorporation (substitution, insertion, substitution et insertion)
- Les sites vacants non équivalents pouvant être occupés par l'atome Sb
- Les sites d'oxygène ; ils sont au nombre de trois (fig3.1) : O_{2c} , O_{s2c} , O_{3c} et O_{v2c}
- Les sites Sn, il y en a deux sortes : Sn_{5c} et Sn_{6c}
- La distribution (homogène, aléatoire et sous forme d'agrégat) des atomes Sb sur l'ensemble des sites présents dans la matrice $Sn_{48}O_{96}$

Les méthodes de simulation telle que la méthode Monté Carlo sont capables d'apporter une réponse à ce type de modélisation. Dans notre cas, les modèles géométriques sont établis sur la base de résultats expérimentaux disponibles faisant de la méthode DFT une méthode plus proche des méthodes de calcul empiriques que des méthodes théoriques. Les modèles des structures géométriques utilisés dans nos calculs sont construits sur la base des résultats expérimentaux suivants :

- Mode incorporation par substitution
- Les sites concernés par la substitution sont les sites Sn : Sn_{5c} et Sn_{6c} (fig.3.1).
- La distribution des atomes Sb doit être homogène afin de préserver une symétrie minimale nécessaire à la faisabilité des calculs à l'aide du code CRYSTAL [129]
- La formation des phases Sb_2O_3 , Sb_2O_5 et éventuellement la phase SbO_2
- Le rapport de concentration atomique Sb/Sn maximal ne dépassant pas 30%

Les modèles de supercellules $Sn_{48-2n}O_{96}Sb_{2n}$ avec $n = 2, 3, 4$ et 5 répondent parfaitement aux critères expérimentaux cités précédemment. Ils sont construits en remplaçant une distribution homogène de 4, 6, 8 et 10 ions Sn de la supercellule $Sn_{48}O_{96}$ par 4, 6, 8 et 10 ions Sb. Seuls sont retenus les modèles de même symétrie (P_{mm2}) que la surface stœchiométrique. Le remplacement de 4, 6, 8 et 10 ions Sn par 4, 6, 8 et 10 ions Sb correspond à un rapport de concentration atomique Sb/Sn de 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31% respectivement. Ces pourcentages sont comparables à ceux de l'expérimental [160-164]. La figure 4.1 montre les modèles de supercellules $Sn_{48-2n}O_{96}Sb_{2n}$ associés aux rapports de concentration atomique Sb/Sn de 9.09%, 14.28%, 20% et 26.31%. Concernant le choix des bases, nous avons maintenu les mêmes bases pour les atomes Sn et O. Pour éviter le mélange de bases de fonctions orbitales atomiques provenant de

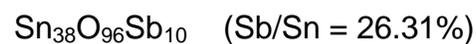
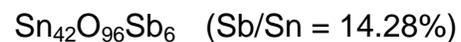
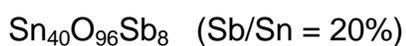
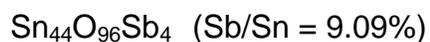


Fig.4.1: configurations géométriques de symétrie P_{2mm} associées aux rapports atomiques Sb/Sn = 9.09, 14.28, 20 et 26.31%. Les structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) sont les plus stables. Les balles de couleur grise foncée, grise claire et noire désignent respectivement les atomes O, Sn et Sb.

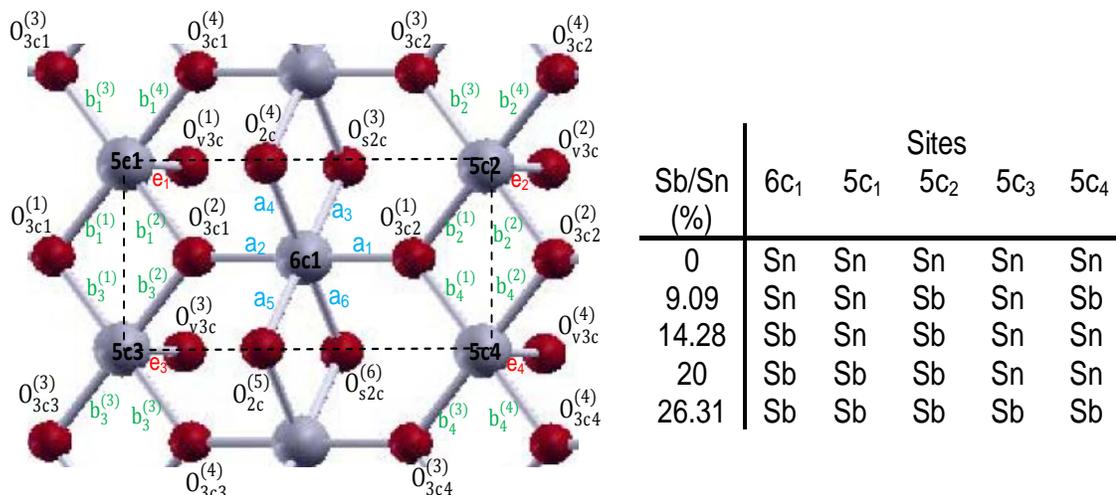


Fig.4.2 : terminologie des longueurs de liaisons Sn(Sb)-O et des oxygènes au voisinage des sites de substitution. Le tableau illustre l'occupation des sites de substitution par les ions Sb aux ions Sn en fonction du rapport atomique Sb/Sn (%). Le trait discontinu désigne la limite de la cellule primitive tétragonale de la surface SnO₂(110).

sources différentes (§2.4.4), nous avons choisi pour l'atome Sb une base de même type que celles des atomes Sn et O. Outre le choix des bases, nous avons réajusté les exposants des couches externes les plus diffuses des atomes Sn, Sb et O dans la supercellule Sn_{48-2n}O₉₆Sb_{2n} en utilisant la fonctionnelle B3LYP (tableau 3.1: valeurs de couleur rouge). La figure 4.2 illustre la terminologies des sites de substitution et des longueurs de liaisons associés aux liaisons asymétriques induites par la substitution des ions Sb aux ions Sn de la cellule élémentaire de la surface SnO₂(110). L'ajout de cette terminologie s'avère nécessaire pour spécifier le nombre important des liaisons Sn(Sb)-O inéquivalentes de la surface SnO₂(110) dopée Sb.

3. Etude des propriétés structurales

Au chapitre 3, nous avons montré que la surface stœchiométrique SnO₂(110) non dopée est relaxée mais non reconstruite. Dans la même lignée, le contenu de ce paragraphe porte essentiellement sur l'étude de la relaxation et la reconstruction de la surface SnO₂(110) dopé Sb. Quel est l'effet de la substitution des ions Sb

aux ions Sn dans un rapport atomique Sb/Sn approprié de la structure cristalline d'équilibre relaxée de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ? Pour répondre à cette question, nous avons considéré deux entités géométriques. La première est la base cristalline (motif pour un chimiste). Elle est composée d'un ion Sn(Sb) entouré des oxygènes premiers et seconds proches voisins. L'ensemble des oxygènes forme l'environnement de l'ion Sn(Sb). Ce dernier est "attaché" à un nœud du réseau, appelé site $6c_1$, $5c_1$,... sur la figure 4.2. Cette entité n'est d'autre que la molécule SnO_2 (SbO_2) sous la contrainte du champ cristallin tétragonale. Ainsi les déformations de celle-ci ne sont pas sujettes à entraîner une quelconque reconstruction en surface mais plutôt des distorsions géométriques locales. De ce fait, l'étude de l'effet de la présence de dopant Sb sur la géométrie de cette entité ne sera pas abordée dans le présent paragraphe. Elle est présentée au paragraphe qui traite la liaison Sn-O (§4.3). Le second est la cellule élémentaire primitive tétragonale de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée dont les nœuds aux sommets sont occupés par des ions Sn (fig. 4.2). En tenant compte des résultats obtenus au chapitre précédent relatifs à la dépendance du déplacement des ions Sn et la nature du site qu'ils occupent dans le réseau cristallin, nous avons adopté la cellule primitive illustrée en figure 4.2 avec aux sommets des ions Sn_{5c} et au centre l'ion Sn_{6c} . La relaxation de ces deux ions peut nous informer sur le comportement simultané des super-réseaux cristallins Sn_{5c} et Sn_{6c} . Nos calculs de minimisation de l'énergie totale des modèles géométriques de la figure 4.1 ont montré que les structures géométriques d'équilibre des configurations (a), (b), (c) et (d) associées au rapport atomique respectif $\text{Sb/Sn} = 0, 9.09, 14.28, 20$ et 26.31% sont les plus stables. Leur énergie de relaxation respective est de 9.29 eV , 10.77 eV , 10.27 eV , 11.14 eV et 12.64 eV . Elles représentent l'écart entre l'énergie totale de la structure géométrique relaxée et non relaxée. La variation croissante en fonction du rapport Sb/Sn de l'énergie de relaxation montre que l'addition de dopant Sb par substitution aux ions Sn renforce davantage la stabilité de la surface $\text{SnO}_2(110)$. Le tableau 4a-c résume les déplacements Δx , Δy et Δz des atomes dans les configurations géométriques à l'équilibre (a), (b), (c) et (d) le long des directions **ox**, **oy** et **oz** illustrées en figure 3.1. Ces déplacements représentent la

Tableau 4.1a : déplacements en fonction du rapport atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1})$, $\text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Atomes	Sb/Sn(%)														
	0			9.09			14.28			20			26.31		
	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz
Sn_{6c1} (Sb_{6c1})	0.00	0.00	0.13	0.01	0.00	0.09	-0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	-0.03
$\text{O}_{2c}^{(4)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.21	-0.09	0.08	-0.12	-0.09	0.09	0.00	-0.12	0.11	-0.10	-0.15
$\text{O}_{2c}^{(5)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.12	-0.04	0.00	0.11	-0.15	0.00	0.00	-0.14	0.00	0.05	-0.19
$\text{O}_{3c2}^{(1)}$	0.00	-0.06	0.10	0.17	-0.04	0.01	0.12	0.04	0.00	0.11	0.03	0.00	0.19	0.00	-0.02
$\text{O}_{3c1}^{(2)}$	0.00	0.06	0.10	-0.01	0.06	0.10	-0.13	-0.03	0.03	0.11	-0.03	0.00	0.00	-0.08	-0.18
$\text{O}_{5c}^{(3)}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.01	0.02	0.01	-0.01	0.05	0.00	-0.02	0.03	-0.07	-0.04
$\text{O}_{5c}^{(6)}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.03	0.00	0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.05	0.00	-0.07	-0.08

différence entre les coordonnées de position (x, y, z) d'un atome avant et après relaxation. La terminologie attribuée aux atomes est celle de la figure 4.2. Pour la comparaison, Nous avons repris dans les différents tableaux les déplacements d'atomes de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée calculés au chapitre 3. Comme on peut le constater à partir du tableau 4.1a-c, la substitution d'atome Sb aux atomes Sn de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ affecte différemment la position des atomes de celle-ci. A l'exception du déplacement Δx des ions Sn_{5c1} et Sn_{5c2} , les autres déplacements Δx et Δy dans le plan atomique de la surface des atomes Sn sont nuls comme dans la cas de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée. En se relaxant, Les ions Sn se déplacent le long de la direction perpendiculaire à la surface. Cela est sans effet sur les paramètres géométriques des super-réseaux cristallins Sn_{6c} et Sn_{5c} en surface. La surface stœchiométriques $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb est alors non reconstruite. On remarque aussi que les déplacements Δz en valeur absolue des ions Sn_{5c} qui occupent les sommets de la cellule primitive

sont plus importants que ceux de de l'ion Sn_{6c} situé au centre de celle-ci. La relaxation de l'ion Sn_{6c} s'affaiblit au fur et à mesure qu'on augmente le rapport atomique Sb/Sn entre 9.09 et 26.31%. Dans le même temps, celle des ions Sn_{5c} devient plus importante. Ainsi le décalage entre les super-réseaux Sn_{6c} et Sn_{5c} observé dans le cas de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée est accentué par la présence du dopant Sb. Les deux super-réseaux ont tendance à former une surface vicinale dont l'orientation change en fonction du rapport Sb/Sn. En ce qui concerne les atomes d'oxygènes, on distingue trois types de déplacement liés au phénomène de relaxation. Il y a les oxygènes à liaisons pendantes (O_{2c}), ceux du plan de substitution (O_{3c}) et les oxygènes des plans atomiques internes (O_{v3c} et O_{s2c}). Les premiers se déplacent vers l'intérieur de la surface comme dans le cas de la surface non dopée mais avec des déplacements de magnitudes plus importantes. Ils présentent aussi des déplacements Δy significatifs dans le plan de la surface. Quant aux seconds, ils sont caractérisés par des déplacements aléatoires et asymétriques. Ce comportement est différent de celui qui a été établi en absence de dopant Sb (Sb/Sn = 0%). Les troisièmes ont un comportement très proche de celui des oxygènes O_{2c} . Ils se déplacent vers l'intérieur de la surface mais leurs déplacements sont plus faibles en comparaison avec ceux des oxygènes O_{2c} . En ce qui concerne des atomes d'oxygènes relaxés qui forment les environnements des ions Sn_{5c} , nous constatons que leurs déplacements sont substantiels et très variés en présence de dopant Sb (tableau 4.1a-c). Comme on l'avait signalé au début de ce paragraphe, leur effet sur l'environnement des ions Sn_{5c} est traité dans le cadre de l'étude de la liaison Sn-O en présence de dopant Sb (§4.3).

4. Etude de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état

En faisant référence au contenu du chapitre 1 dans sa partie SnO_2 dilué, nous retenons que les effets de dopants métalliques sur les propriétés intrinsèques de

Tableau 4.1b : déplacements en fonction du rapport atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1})$, $\text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Atomes	Sb/Sn(%)														
	0			9.09			14.28			20			26.31		
	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz
Sn_{5c1} (Sb_{5c1})	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.12	-0.02	0.00	-0.11	-0.03	0.00	0.31	-0.02	0.00	+0.30
$\text{O}_{3c1}^{(1)}$	0.00	-0.06	0.10	-0.01	-0.06	0.10	-0.13	0.03	0.03	0.11	0.03	0.00	0.00	0.08	-0.18
$\text{O}_{3c1}^{(2)}$	0.00	0.06	0.10	-0.01	0.06	0.10	-0.13	-0.03	0.03	0.11	-0.03	0.00	0.00	-0.08	-0.18
$\text{O}_{3c1}^{(3)}$	0.00	-0.06	0.10	0.01	-0.06	0.10	-0.01	-0.04	0.10	-0.06	-0.01	0.03	-0.07	0.00	0.04
$\text{O}_{3c1}^{(4)}$	0.00	0.06	0.10	0.01	0.06	0.10	-0.01	0.04	0.10	-0.06	0.01	0.03	-0.07	0.00	0.04
$\text{O}_{v3c}^{(1)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.05	-0.03	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.14	-0.05	0.00	0.18
Sn_{5c3} (Sb_{5c3})	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	+0.35	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	+0.23
$\text{O}_{3c3}^{(3)}$	0.00	-0.06	0.10	0.01	-0.06	0.10	0.13	0.03	0.03	-0.11	0.03	0.00	0.00	0.08	-0.18
$\text{O}_{3c3}^{(4)}$	0.00	0.06	0.10	0.01	0.06	0.10	0.13	-0.03	0.03	-0.11	-0.03	0.00	0.00	-0.08	-0.18
$\text{O}_{v3c}^{(3)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.20

SnO_2 sont multiples. Par un choix approprié du dopant métallique, de la concentration et de la technique de dopage, on peut améliorer son comportement électrique, augmenter son gap optique ou son moment magnétique [165]. Actuellement, les mêmes sujets préoccupent de nombreux chercheurs mais avec une orientation de plus en plus grandissante vers SnO_2 ou autres matériaux de faibles dimensionnalités tels que les nanomatériaux 1d et 2d. Dans ces derniers, les contraintes liées au volume du matériau n'interviennent plus dans le

Tableau 4.1c : déplacements en fonction du rapport atomique Sb/Sn des ions $\text{Sn}_{5c2}(\text{Sb}_{5c2})$, $\text{Sn}_{5c4}(\text{Sb}_{5c4})$ et des ions oxygènes de leur environnement respectif

Atomes	Sb/Sn(%)														
	0			9.09			14.28			20			26.31		
	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz
Sn_{5c2} (Sb_{5c2})	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.34	-0.04	0.00	0.32	-0.04	0.00	+0.31	-0.07	0.00	0.30
$\text{O}_{3c2}^{(4)}$	0.00	0.06	0.10	-0.17	0.04	0.01	-0.08	0.01	0.05	-0.06	0.01	0.04	-0.07	0.03	0.04
$\text{O}_{3c2}^{(2)}$	0.00	0.06	0.10	0.17	0.04	0.01	0.12	-0.04	0.00	0.11	-0.03	0.00	0.19	0.00	-0.02
$\text{O}_{3c2}^{(3)}$	0.00	-0.06	0.10	-0.17	-0.04	0.01	-0.08	-0.01	0.05	-0.06	-0.02	0.04	-0.07	-0.03	0.04
$\text{O}_{3c2}^{(1)}$	0.00	-0.06	0.10	0.17	-0.04	0.01	0.12	0.04	0.00	0.11	0.03	0.00	0.19	0.00	-0.02
$\text{O}_{v3c}^{(2)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.14	0.01	0.00	0.13
Sn_{5c4} (Sb_{5c4})	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	-0.15	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	-0.22
$\text{O}_{3c4}^{(3)}$	0.00	0.06	0.10	-0.17	0.04	0.01	-0.12	0.04	0.00	-0.11	-0.03	0.00	-0.19	0.00	-0.02
$\text{O}_{3c4}^{(4)}$	0.00	-0.06	0.10	-0.17	-0.04	0.01	-0.12	0.04	0.00	-0.11	0.03	0.00	-0.19	0.00	-0.02
$\text{O}_{v3c}^{(4)}$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.06

comportement de la surface. Celle-ci est considérée comme un système physique indépendant avec ses propres propriétés intrinsèques. A titre d'exemple, de nombreux résultats expérimentaux sont continuellement présentés dans la littérature sur le comportement des oxydes de métaux TiO_2 et SnO_2 en couches minces et de faible dimension dopés avec des espèces métalliques [161,162, 166]. Bien qu'ils soient nombreux, ces résultats ne font pas l'unanimité. Ils avancent des interprétations diverses pour expliquer le comportement d'une propriété donnée tant sur le plan expérimental que théorique. Entre autre, le comportement de la

conductivité électrique en surface de SnO₂ dopé Sb qui nous intéresse dans le présent travail. L'origine de celle-ci, y compris en volume quand il s'agit de SnO₂ massif, on l'explique différemment au fur et à mesure de l'évolution des techniques expérimentales. Des travaux expérimentaux récents ont trouvé que SnO₂ en couches minces non dopé présente une résistance inférieure à celle obtenue sur SnO₂ dopé avec des espèces métalliques [169]. A travers l'étude présentée dans ce paragraphe, nous avons tenté de comprendre l'apport du dopant Sb à la conductivité en surface de SnO₂ ou tout simplement à la conductivité de nanostructure SnO₂. Cela est réalisé à partir de l'analyse en fonction de la concentration du dopant Sb de la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi, l'énergie de gap et l'apport en porteurs de charge libres. La concentration de ces derniers est traitée qualitativement à travers l'apparition des centres donneurs ou accepteurs qui prennent place dans SnO₂ suite à l'addition dans celui-ci d'ions Sb à la place des ions Sn. Cette question sera abordée dans le dernier paragraphe du présent chapitre. Elle repose sur la comparaison de l'état d'oxydation des ions Sn et Sb.

4.1 Structure de bandes d'énergie

La figure 4.3a-b représente la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi des structures géométriques d'équilibre les plus stables de la surface SnO₂(110) dopée Sb (§4.2). Pour la comparaison, nous avons représenté sur la même figure la structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique SnO₂(110) non dopée (fig.3.5). De même, nous considéré l'origine des énergies égale à zéro au maximum de la bande de valence (VBM) qui coïncide avec le niveau de Fermi de la structure de bandes d'énergie de la surface SnO₂(110) non dopée. Cela nous permettra de visualiser clairement l'évolution de celle-ci en fonction du rapport Sb/Sn. D'ailleurs on peut le voir sur la figure 4.3a-b, le VBM se déplace vers les énergies élevées lorsque le rapport atomique augmente de 0 à 26.31%. Cela est due à l'apparition de nouveaux d'états de surface dans la partie supérieure de la bande de valence à l'intérieur de la bande

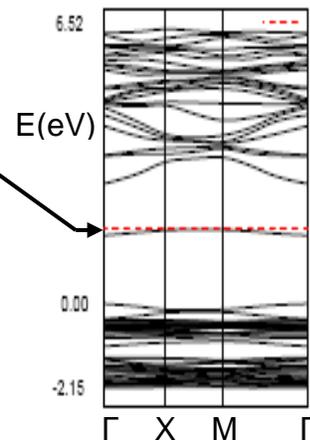
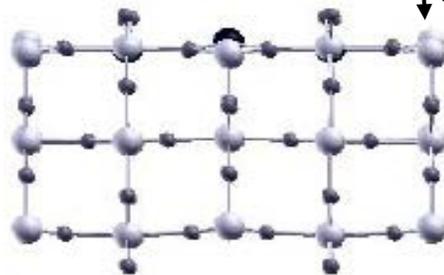
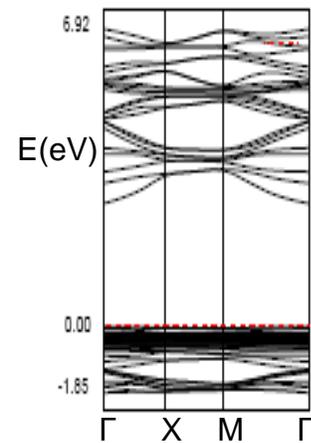
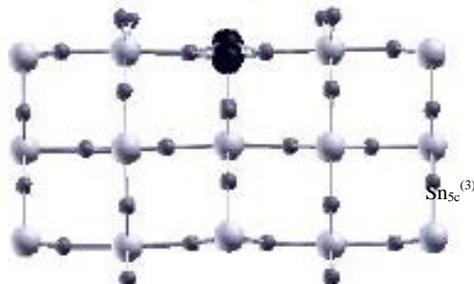
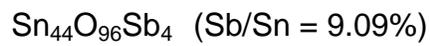
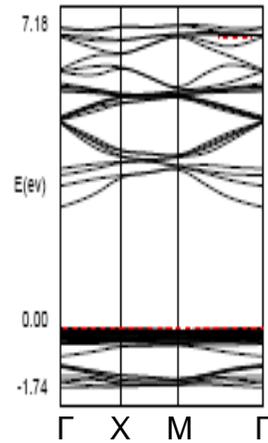
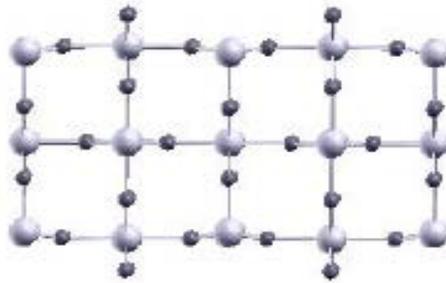
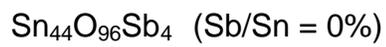


Fig.4.3a: structure de bandes d'énergie des structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb avec un rapport de concentration atomique $\text{Sb}/\text{Sn} = 9.09$ et 14.28%

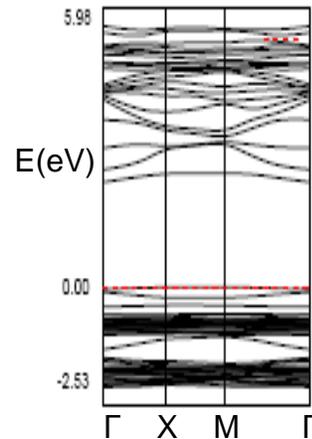
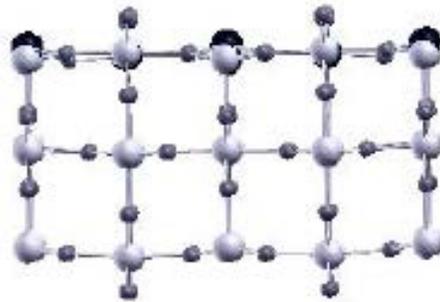
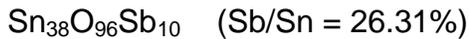
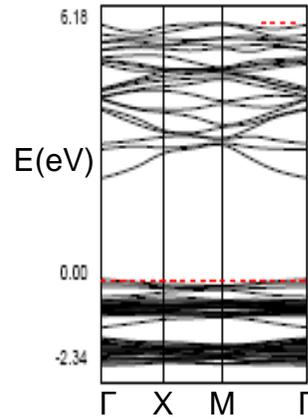
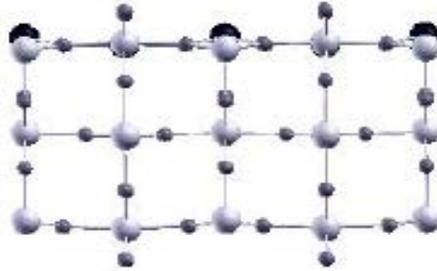
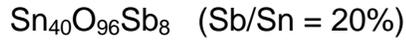


Fig.4.3b: structure de bandes d'énergie des structures géométriques d'équilibre (a), (b), (c) et (d) de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée ($\text{Sb}/\text{Sn} = 0\%$) et dopée Sb avec un rapport de concentration atomique $\text{Sb}/\text{Sn} = 20$ et 26.31%

interdite de la structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique SnO_2 . Au fur et à mesure que la concentration de Sb augmente, de nouveaux états de surface viennent se fixer dans la partie inférieure de la bande interdite en formant un continuum avec le haut de la bande de valence hôte. Parmi les caractéristiques qu'on peut observer sur la figure 4.3a-b, il y a la dispersion des bandes d'énergie. Celle de la bande de valence est faible. Cela explique le caractère ionique important des liaisons Sn(Sb)-O en surface (§4.4). A l'inverse de la bande de valence, la dispersion de la bande de conduction est significative y compris avec l'augmentation du rapport atomique Sb/Sn. Ce qui confère à la bande de conduction le caractère métallique.

L'autre caractéristique intéressante des structures de bandes d'énergie de la figure 4.3a-b est qu'elles présentent toutes une bande interdite à gap direct quel que soit le rapport atomique Sb/Sn. Le minimum de la bande de conduction (CBM) et le VBM se produisent tous les deux au point Γ comme dans le cas de la structure de bandes d'énergie de SnO₂ nanostructure et massif [30].

4. 2 Densité d'états

Parmi les changements remarquables de la structure de bandes d'énergie cités précédemment, il y a sans doute la variation en fonction du rapport atomique Sb/Sn du VBM et son impact sur de la bande interdite. La largeur de cette dernière affecte fortement le comportement électrique de la surface SnO₂(110) dopée Sb. Ainsi, il convient de voir quels sont les paramètres influents qui sont à l'origine des changements observés sur la bande interdite. Pour répondre à cette question, nous avons effectué une analyse globale puis détaillée de la structure de bandes d'énergie à partir de la densité d'état totale et projetée sur les orbitales atomiques. La largeur des bandes d'énergie de valence, de la bande d'énergie de conduction et la localisation des densités importantes des états de surface (orbitales atomiques) sont déduites à partir de la densité d'état totale (DOS). Comme on peut le voir sur la figure 4.4, l'allure générale de la DOS montre que les modifications notables sur la structure de bandes d'énergie se manifestent seulement quand le rapport atomique Sb/Sn augmente entre 9.09% et 14.28%. Le pic localisé à l'extrémité supérieure de la bande de valence ainsi que les pics secondaires DOS diminuent en intensité. La figure 4.4 montre aussi que la bande de valence se compose de deux bandes d'énergie discrètes. La plus large d'entre elles forme le haut de la bande de valence (ΔE_{ext}). La seconde, plus étroite, se situe en profondeur de la bande de valence (ΔE_{in}). Quant à la bande de conduction, elle est composée d'une bande d'énergie unique. Les largeurs de ces bandes d'énergie sont rapportées au tableau 4.2. Lesquelles montrent qu'on présence de dopant Sb les bandes d'énergie ΔE_{ext} et ΔE_{in} s'élargissent davantage quand on augmente le rapport atomique Sb/Sn de 9.09 à 26.31%. Dans le même temps, on assiste à un rétrécissement de la bande d'énergie ΔE_{cb} . L'élargissement de la bande ΔE_{ext} est

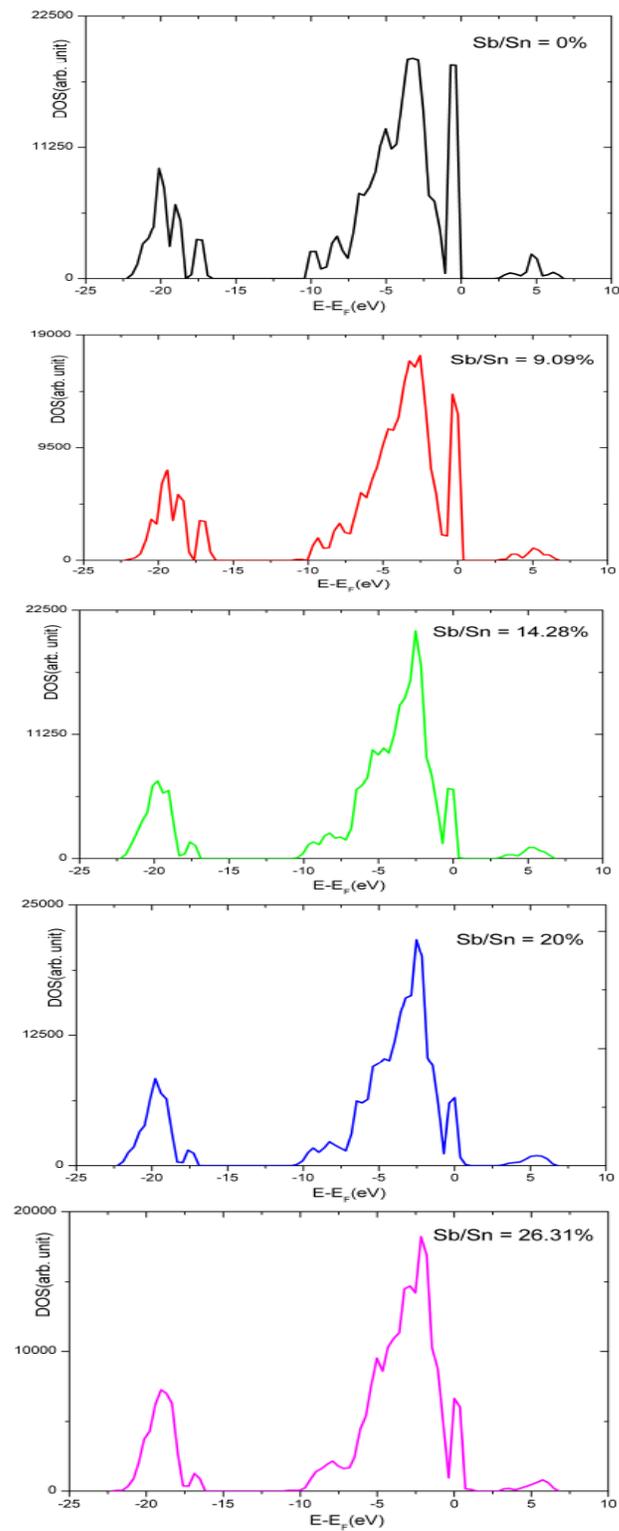


Fig.4.4: densité d'états totale (DOS) de la surface SnO₂(110) dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

dû essentiellement au déplacement du VBM. A l'inverse, la réduction de la bande ΔE_{cb} provient du déplacement du CBM. Bien qu'ils se fassent vers les énergies élevées, les deux déplacements ne sont pas égaux. De fait, on assiste à une atténuation de la largeur de la bande interdite (E_g) séparant le VBM du CBM. Le tableau 4.2 résume les valeurs caractéristiques, calculées au point Γ , des énergies E_g , E_{VBM} et E_{CBM} . Celles de l'énergie E_g sont particulièrement remarquables. Elles indiquent que la substitution des ions Sb aux ions Sn dans un rapport de concentration atomique $Sb/Sn = 26.31\%$ réduit celle-ci d'environ 0.48eV. L'analyse de la densité d'états partielle porte sur l'identification des états de surface additionnels dans la structure de bandes d'énergie suite à la substitution des ions Sb aux ions Sn de la surface stœchiométrique $SnO_2(110)$. Connaitre la nature des états de surface qui viennent s'ajouter à ceux du haut de BV et la largeur de la bande d'énergie qu'ils occupent dans la bande interdite permet d'expliquer l'origine de la réduction de l'énergie E_g mentionnée précédemment. La figure 4.5a-d illustre la composition en orbitales atomiques du haut de BV et du bas de BC. La représentation séparée des structures de BV et de BC permet de visualiser les pics PDOS de faible intensité associés à BC. Le pic PDOS est la combinaison linéaire de plusieurs orbitales atomiques (LCAO). La contribution de ces dernières dans un pic est illustré en figure 4.5a-d dans un ordre d'intensité décroissante des pics secondaires. La composition en orbitales atomiques, la position des pics PDOS ainsi que leur évolution en fonction du rapport Sb/Sn sont décrites en réf [158]. IL ressort de l'analyse de la figure 4.5a-d deux sortes de mécanismes qui sont responsables de la réduction de l'énergie E_g . Le premier est l'extension de BV à l'intérieur de la bande interdite. Quant au second, il s'agit de déplacements de BV et BC vers les énergies élevées. Le suivi de l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la largeur, de la position et de la composition en orbitales atomiques des pics PDOS représentant les limites de la bande interdite permet d'identifier les mécanismes d'extension et de déplacement des bandes d'énergie. En ce qui concerne le structure principale des pics "frontaliers" à la bande

Tableau 4.2: Energies caractéristiques de la structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique (Sb/Sn = 0%) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration Sb/Sn. E_{BV} et ΔE_{sep} sont dans l'ordre la largeur totale de BV et l'énergie de séparation entre les bandes d'énergie ΔE_{ext} et ΔE_{in} .

Sb/Sn(%)	0	9.09	14.28	20	26.31
E_{BV}	21.92	21.92	22.28	22.64	23.00
ΔE_{ext}	10.06	10.06	10.78	11.14	11.85
ΔE_{in}	5.03	5.39	4.67	4.67	5.39
ΔE_{sep}	6.829	5.75	6.83	6.83	5.75
E_{VBM}	-8.44	-8.33	-8.00	-7.89	-7.67
E_{CBM}	-5.63	-5.54	-5.24	-5.54	-5.34
E_g	2.81	2.79	2.76	2.35	2.33

interdite, nous constatons que celle-ci subit très peu l'effet de la présence du dopant Sb. L'orbitale $2p - (O_{2c}, O_{s2c}, O_{3c})$ reste prédominante dans la formation du pic intense localisé à l'extrémité supérieure de BV comme dans le cas de la surface $SnO_2(110)$ non dopée (§3.4). Il y en est de même des orbitales $5sp - Sn_{5c}$. Celles-ci restent aussi composantes principales du pic associé à l'extrémité inférieure de BC. L'essentiel des modifications liées à la présence de dopant Sb sont les déplacements de pics et l'apparition de pics nouveaux plus au moins intenses dans la structure PDOS. On retrouve dans la composition de pics nouveaux les orbitales atomiques de l'atome Sb mais également celles des atomes Sn_{6c} et Sn_{5c} . Les modifications remarquables sont sans doute l'addition de pic composé d'orbitales $5sp - Sb_{5c}$ dans le haut de BV à l'intérieur de la bande

interdite (fig4.5a-c). La bande d'énergie associée au pic nouveau présent à cet endroit de la structure de bandes d'énergie augmente la largeur de BV et réduit dans le même temps la bande interdite. Lorsqu'on augmente le rapport de concentration atomique Sb/Sn, d'autres pics 5sp – Sb_{5c} viennent successivement s'ajouter aux pics déjà existants en déplaçant davantage le VBM vers l'intérieur de la bande interdite. Le déplacement des bandes d'énergie est la somme des déplacements du haut de BV et des bandes additionnelles qui sont associés respectivement aux déplacements des pics PDOS 2p – (O_{2c}, O_{s2c} O_{3c}) et 5sp – Sb_{5c}. Pour ce qui est de BC, celle-ci change de structure et se déplace vers les énergies élevées en même temps que BV. Le caractère métallique de la surface stœchiométrique SnO₂(110) associé à la conduction 5sp – Sn_{5c} est renforcé par l'addition des orbitales 5sp - Sb_{6c} et 5p - Sb_{5c}. Nos calculs montrent que Les déplacements de BV et BC sont ne sont pas égaux. Ils sont illustrés dans le tableau 4.2 par les valeurs des énergies E_{VBM} et E_{CBM}.

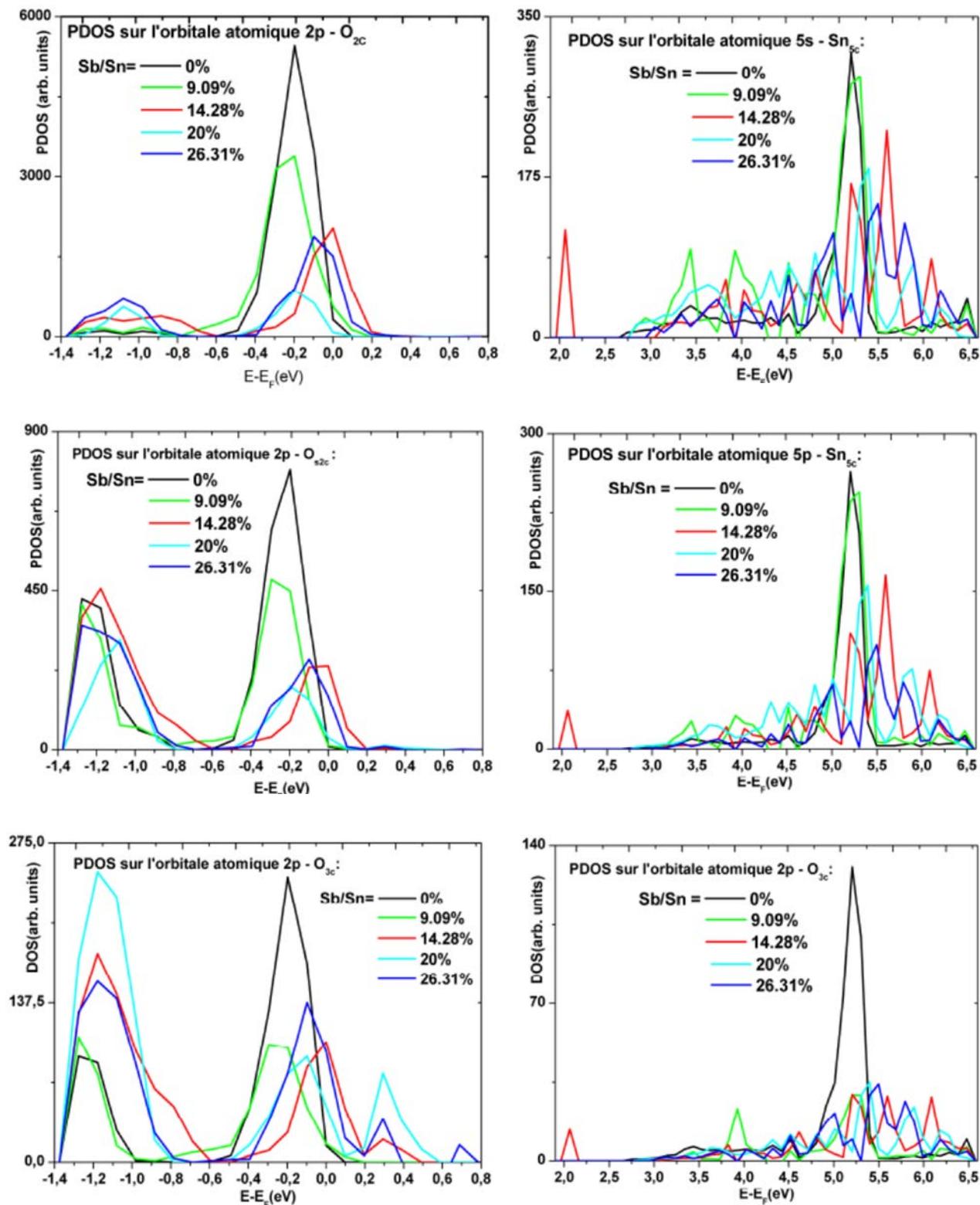


Fig.4.5a: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface SnO₂(110) non dopée (Sb/Sn = 0%) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn.

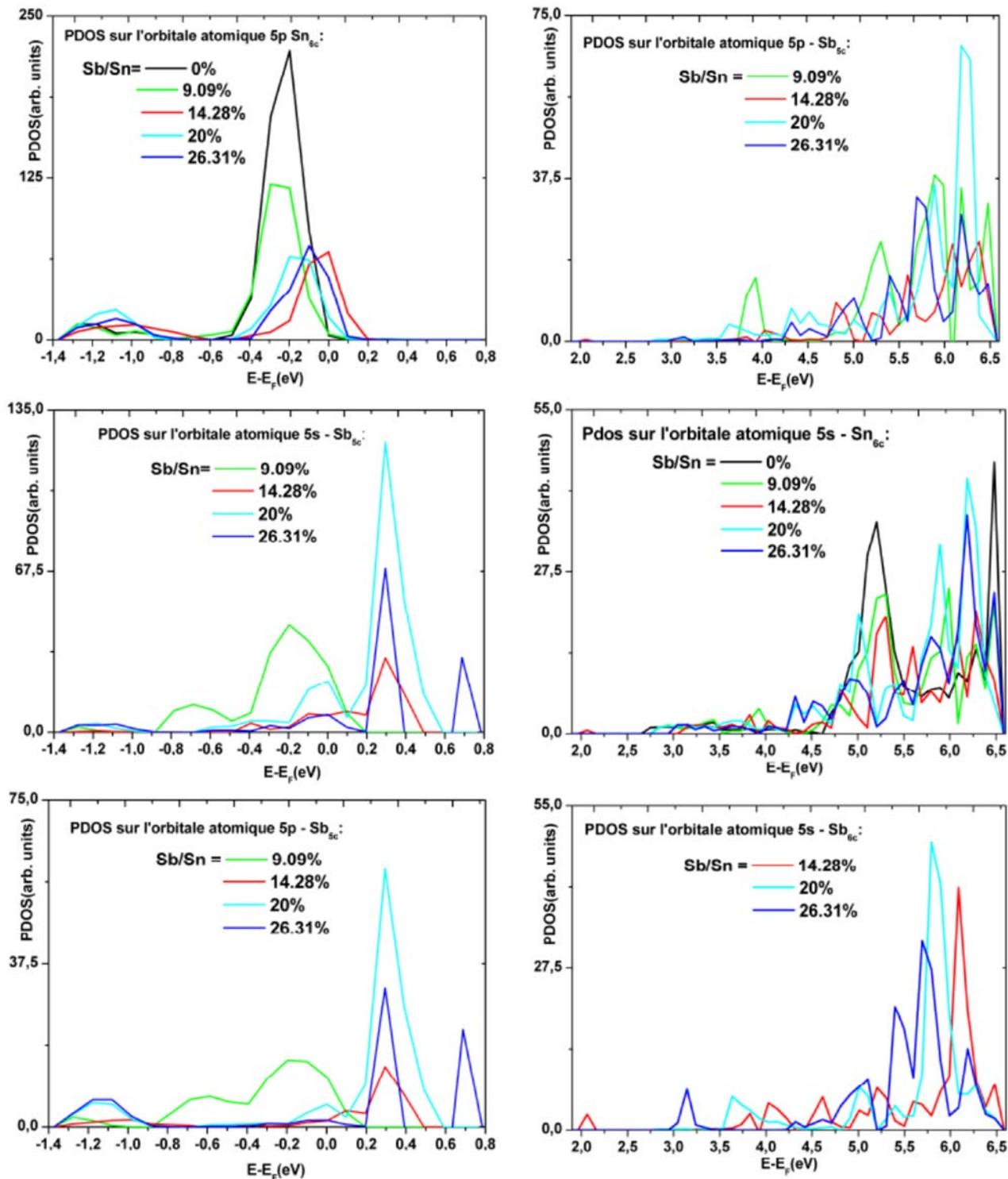


Fig.4.5b: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface $SnO_2(110)$ non dopée ($Sb/Sn = 0\%$) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn .

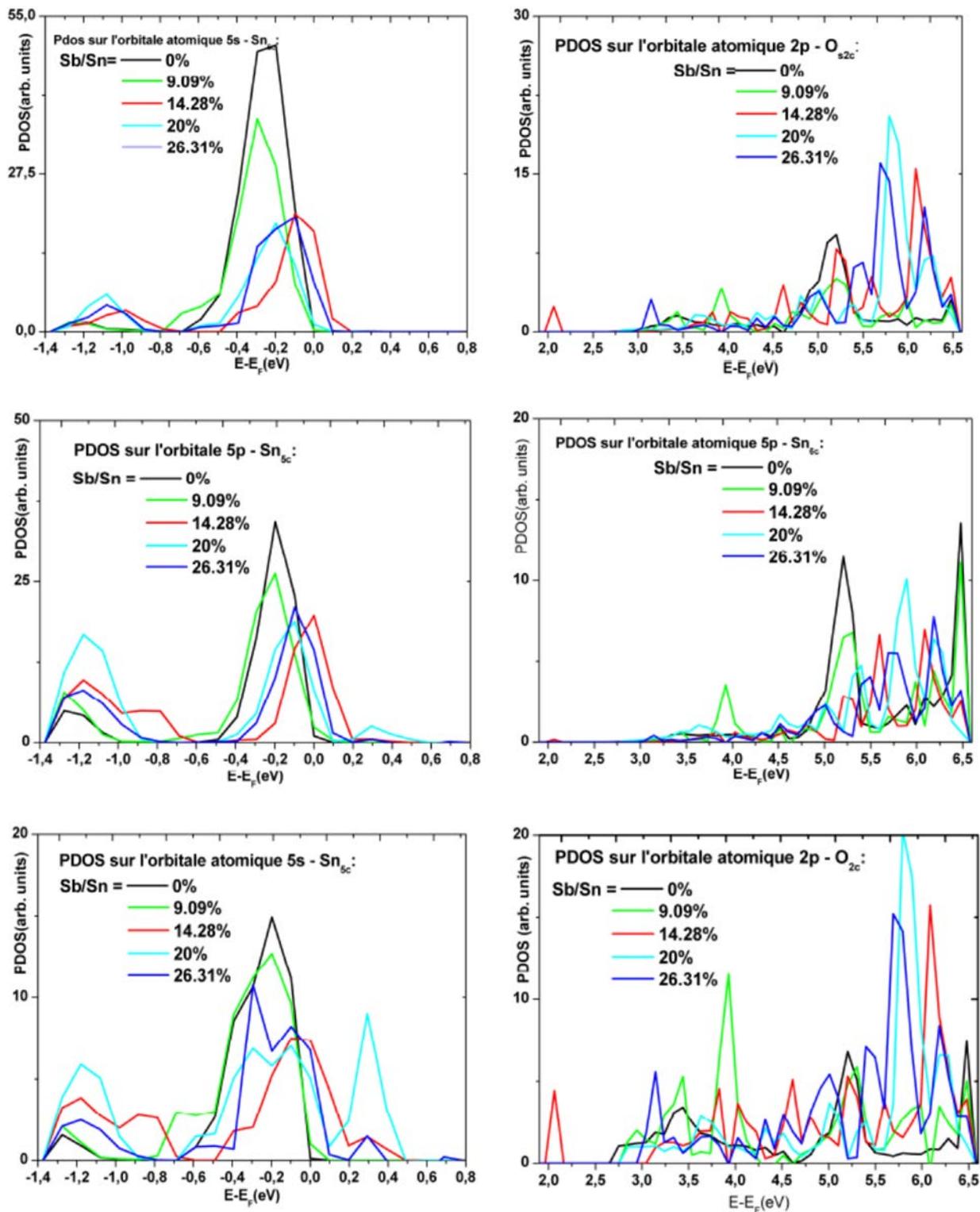


Fig.4.5c: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface SnO₂(110) non dopée (Sb/Sn = 0%) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn.

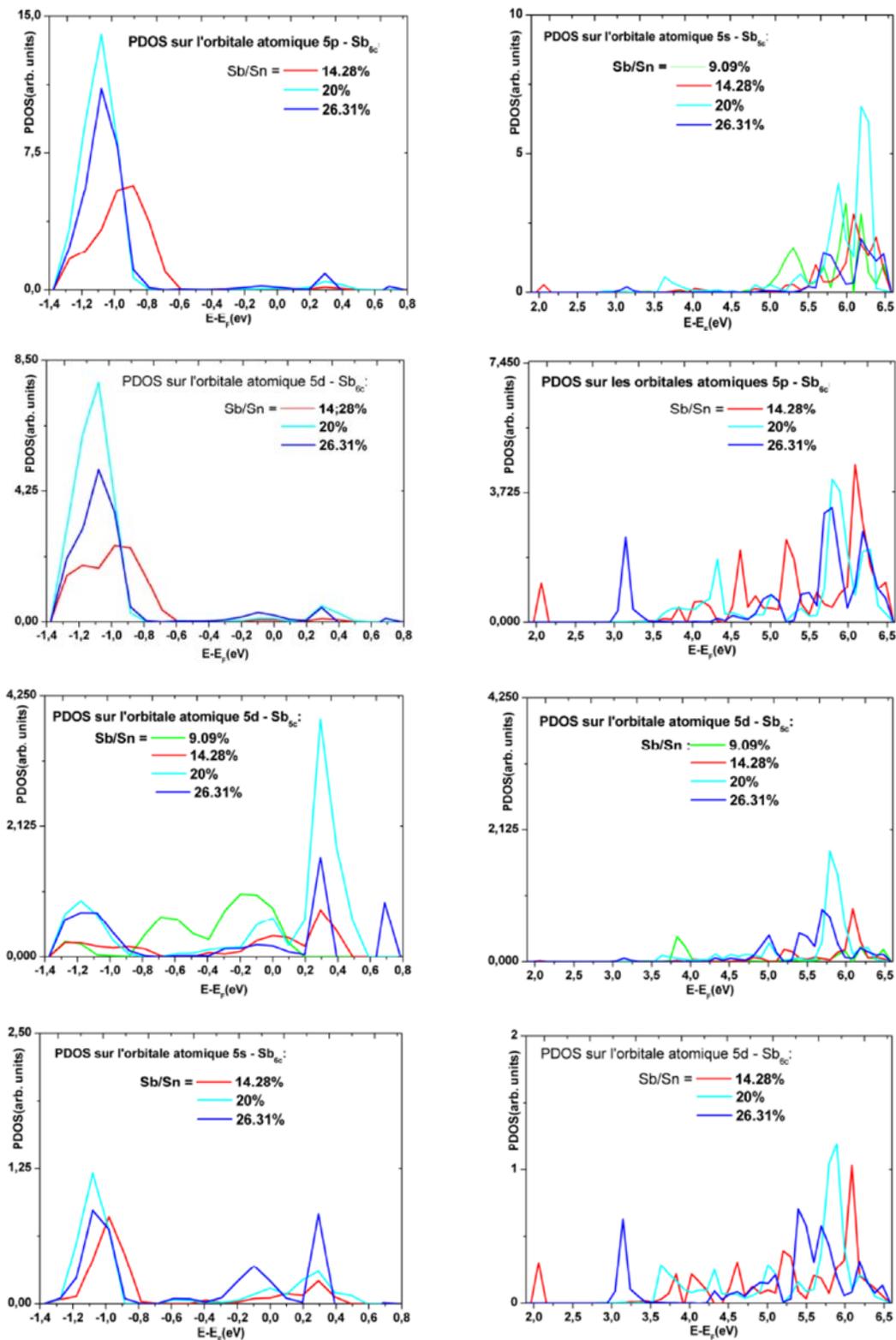


Fig.4.5d: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du haut de BV et du bas de BC de la surface SnO₂(110) non dopée (Sb/Sn = 0%) et dopée Sb en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn.

5. Effet des ions Sb sur les liaisons Sn-O en surface

L'étude de l'effet de la substitution de Sb aux ions Sn de la surface $\text{SnO}_2(110)$ présentée dans ce paragraphe utilise la même démarche et approches d'analyse des liaisons Sn-O présentées au chapitre 3. Nous présenterons en premier les modifications géométriques des liaisons Sn-O dues à la présence des ions Sb. Puis, nous effectuons une analyse détaillée du caractère des liaisons Sn-O sur la base de la nouvelle distribution de la charge de recouvrement due à la présence des ions Sb. Enfin, nous tenterons d'expliquer l'effet de la substitution de Sb aux ions Sn sur le recouvrement des orbitales atomiques des liaisons Sn-O en utilisant la densité d'états associées à la bande de valence de la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb.

5.1 Paramètres géométriques

La substitution de Sb aux ions Sn induit des modifications significatives des paramètres géométriques intrinsèques des liaisons Sn-O qui sont localisées dans le voisinage des sites occupés par les ions Sb. Ces modifications diffèrent selon le taux de dopage, le site de substitution et de la distance qui sépare la liaison Sn-O aux ions Sb (fig.4.1-2). Outre les modifications géométriques des liaisons Sn-O, nous constatons aussi que les liaisons Sb-O qui ont remplacé les liaisons Sn-O ne sont toutes équivalentes en termes de paramètres de liaison. De même, leurs longueurs de liaison sont très différentes de celles des liaisons Sn-O. En effet, deux liaisons Sn-O équivalentes sont remplacées par deux liaisons Sb-O inéquivalentes. Cette situation montre que l'environnement local des ions Sb de la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb est le siège de contraintes importantes qui, agissant sur l'environnement des ions Sn voisins, induisent un changement important dans les parts de covalence et ionique du caractère iono-covalent des liaisons Sn-O. La figure 4.6 montre l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn des longueurs de liaison a_i ($i = 1-6$) et de la charge de recouvrement correspondante Q_{ai} . Pour la comparaison, nous avons représenté sur la même figure les distances de valence ($d_{\text{Sn-O}}$ et $d_{\text{Sb-O}}$) de la représentation purement covalente et de la distance

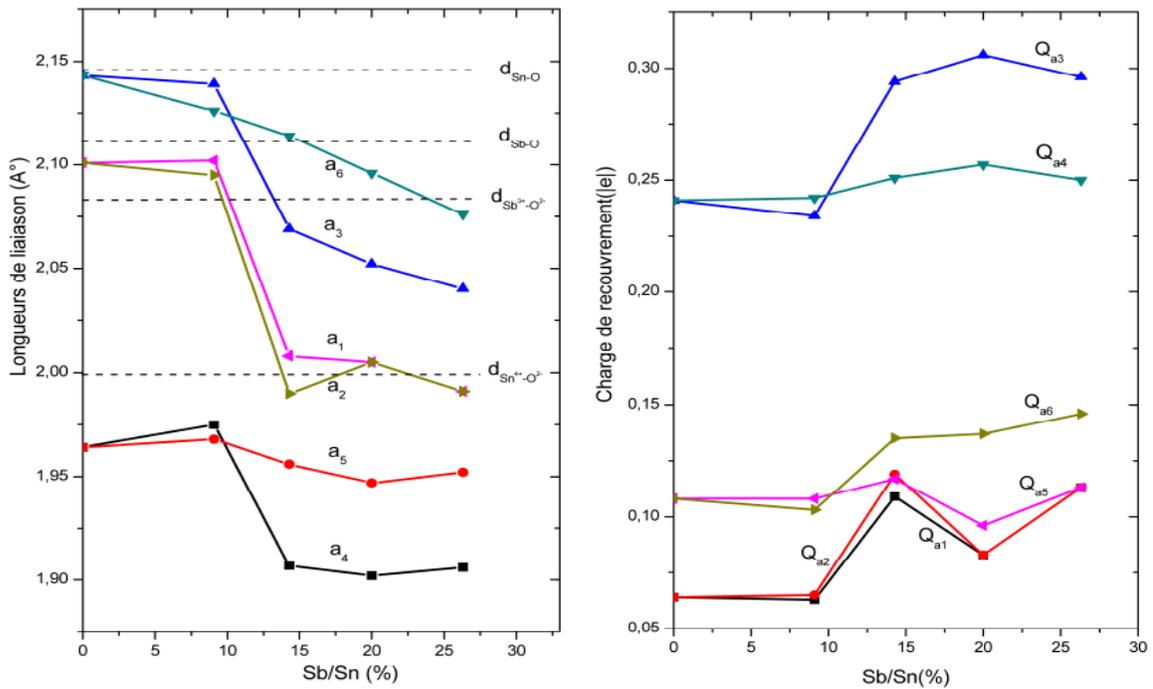


Fig.4.6: longueurs de liaisons a_i ($i=1-6$) et charges de recouvrement Q_{a_i} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

($d_{\text{Sn}^{+4}-\text{O}^{2-}}$ et $d_{\text{Sb}^{+3}-\text{O}^{2-}}$) de la représentation purement ionique des liaisons Sn-O et Sb-O. D'abord, nous constatons que la présence des ions Sb n'affecte pas le classement des 6 longueurs de liaisons a_i de l'ion Sn_{6c} (Sb_{6c}) établi dans le cas de la surface non dopée (§3.5). Ce qui peut être le fait d'une perturbation uniforme du champ cristallin créée par la substitution des ions Sb aux ions Sn de la surface $\text{SnO}_2(110)$. Le caractère uniforme de la perturbation se justifie par la distribution symétrique des ions Sb des modèles géométriques utilisés dans nos calculs (fig.4.1). Puis, nous observons que l'effet de cette perturbation localisée dans l'environnement des sites occupés par les ions Sb dépend du rapport Sb/Sn. Quand Sb/Sn= 9.09%, la présence des ions Sb affecte très peu les longueurs de liaisons a_i . L'interaction entre la perturbation créée par ces ions et les liaisons a_i est faible en raison de la distance relativement importante qui les sépare des sites de substitution Sn_{5c} occupés par les ions Sb. Cependant l'effet remarquable qui ressort de la figure 4.6 est sans doute la contraction importante des longueurs de

liaisons a_i lorsque le rapport Sb/Sn augmente de 9.09 à 26.31%. Dans cet intervalle, l'amplitude de contraction des longueurs de liaisons a_1 et a_2 est de -0.11\AA . Celle des liaisons a_3 , a_4 , a_5 et a_6 est dans l'ordre égale à -0.09\AA , -0.07\AA , -0.01\AA et -0.05\AA . Ces valeurs indiquent que les contractions importantes concernent plus les liaisons qui sont situées dans le plan de la surface que celles appartenant au plan atomique perpendiculaire à celui-ci. De plus, nous remarquons que les amplitudes de contraction des liaisons a_i situées dans le plan atomique perpendiculaire à la surface sont toutes différentes les unes des autres. Cette disposition géométrique montre que la substitution des ions Sb aux ions Sn dans un rapport Sb/Sn supérieur à 9.09% accentue l'asymétrie de l'environnement de l'ion $\text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c})$ de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée (§3.5). En ce qui concerne les liaisons b_i et e_i , nous constatons que celles-ci ne sont plus symétriques comme dans le cas de la surface non dopée (§3.5). L'effet de la perturbation causée par la substitution des ions Sb aux ions Sn sur toutes les longueurs de liaisons adjacentes e_i et $b_i^{(k)}$ des ions Sn_{5ci} ($i = 1-4$) est uniforme (fig.4.7a-b). On notera cependant les changements brusques dans l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn des longueurs de liaisons adjacentes $(b_4^{(k)}, e_4)$, $(b_3^{(k)}, e_3)$ et de $(b_1^{(k)}, e_1)$ correspondantes aux rapports respectifs Sb/Sn = 9.09%, 14.28 et 20%. La contraction brusque des longueurs de liaisons $b_4^{(k)}$ et e_4 permet de compenser en partie le déséquilibre créé par l'extension des longueurs de liaisons $b_2^{(k)}$ et e_2 afin que la structure géométrique soit stable (fig.4.7a). Ce qui explique le déplacement opposé des ions Sb_{5c2} et Sb_{5c4} résultant du phénomène de relaxation (§4.3). Il en est de même des couples de longueurs de liaisons $(b_1^{(k)}, e_1)$ et $(b_3^{(k)}, e_3)$ lorsque Sb/Sn = 20% (fig.4.7b). Pour ce qui est des longueurs de liaisons adjacentes $b_3^{(k)}$ et e_3 correspondantes au rapport Sb/Sn = 14.28%. Cette situation est due essentiellement à la relaxation importante de l'ion Sn_{5c3} comme ça été avancé dans l'analyse de la structure de bandes d'énergie (§4.4). A l'exception de cette dernière situation, nous constatons que les variations importantes des longueurs de liaison b_i et e_i adjacentes aux sites Sn_{5ci} ne sont pas dues à l'augmentation du rapport Sb/Sn mais plutôt au changement de la nature de l'ion qui occupe le site

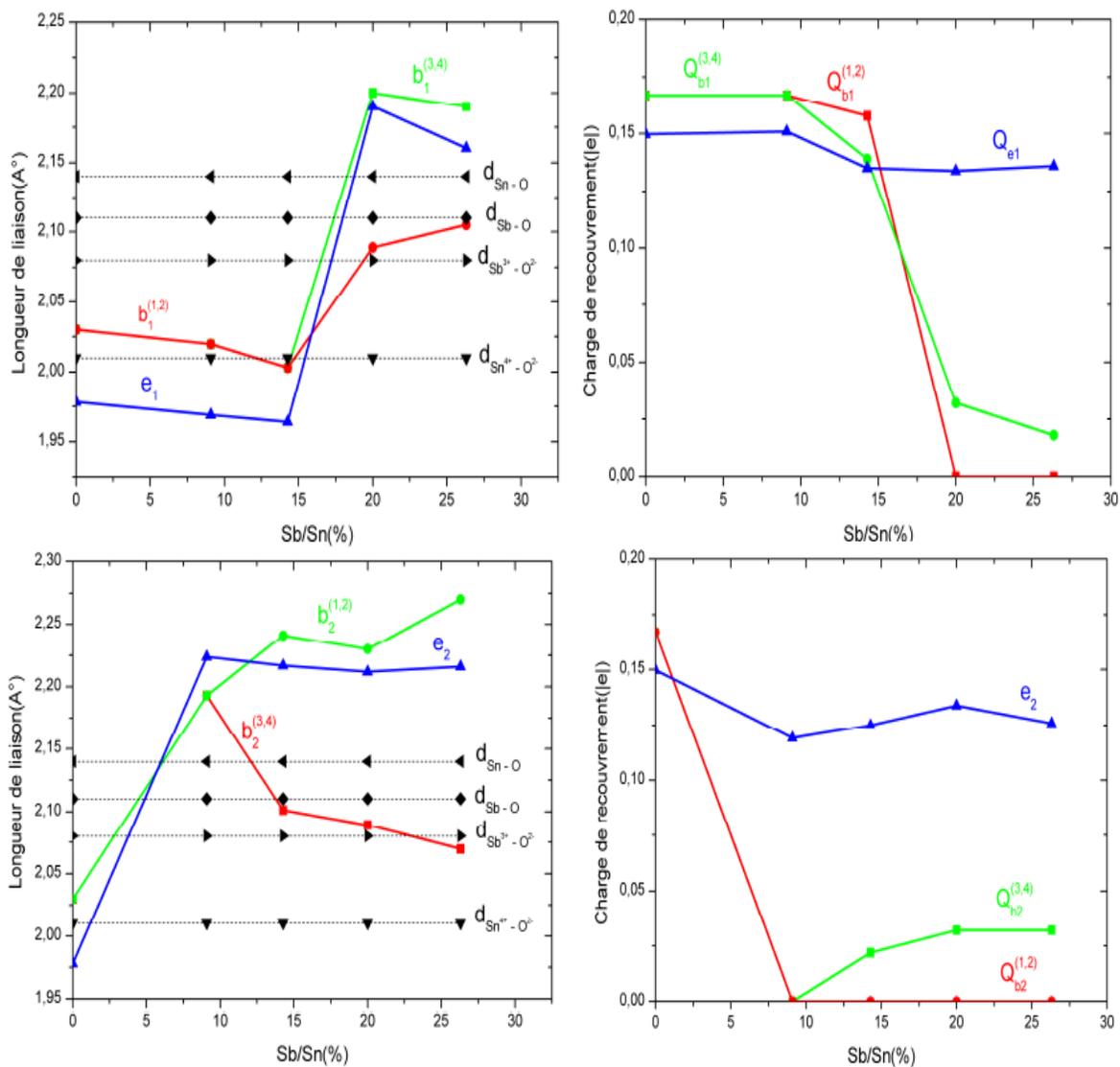


Fig.4.7 a: longueurs et charges de recouvrement des liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

Sn_{5ci} (fig4.2). D'autre part, on observe que les longueurs de liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i adjacentes à un site Sn_{5ci} de même nature changent très peu lorsque le rapport Sb/Sn augmente de 9.09 à 26.31%. Outre les longueurs de liaisons, les angles de liaisons sont fortement affectés par la présence des ions Sb. Le tableau4.3 résume l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn des angles de liaisons de la surface de la surface $SnO_2(110)$ non dopée. Comme on peut le constater, la substitution des ions Sb aux ions Sn induit des angles de liaisons asymétriques similaires à celle des longueurs de liaisons. Les modifications sont plus au moins importantes

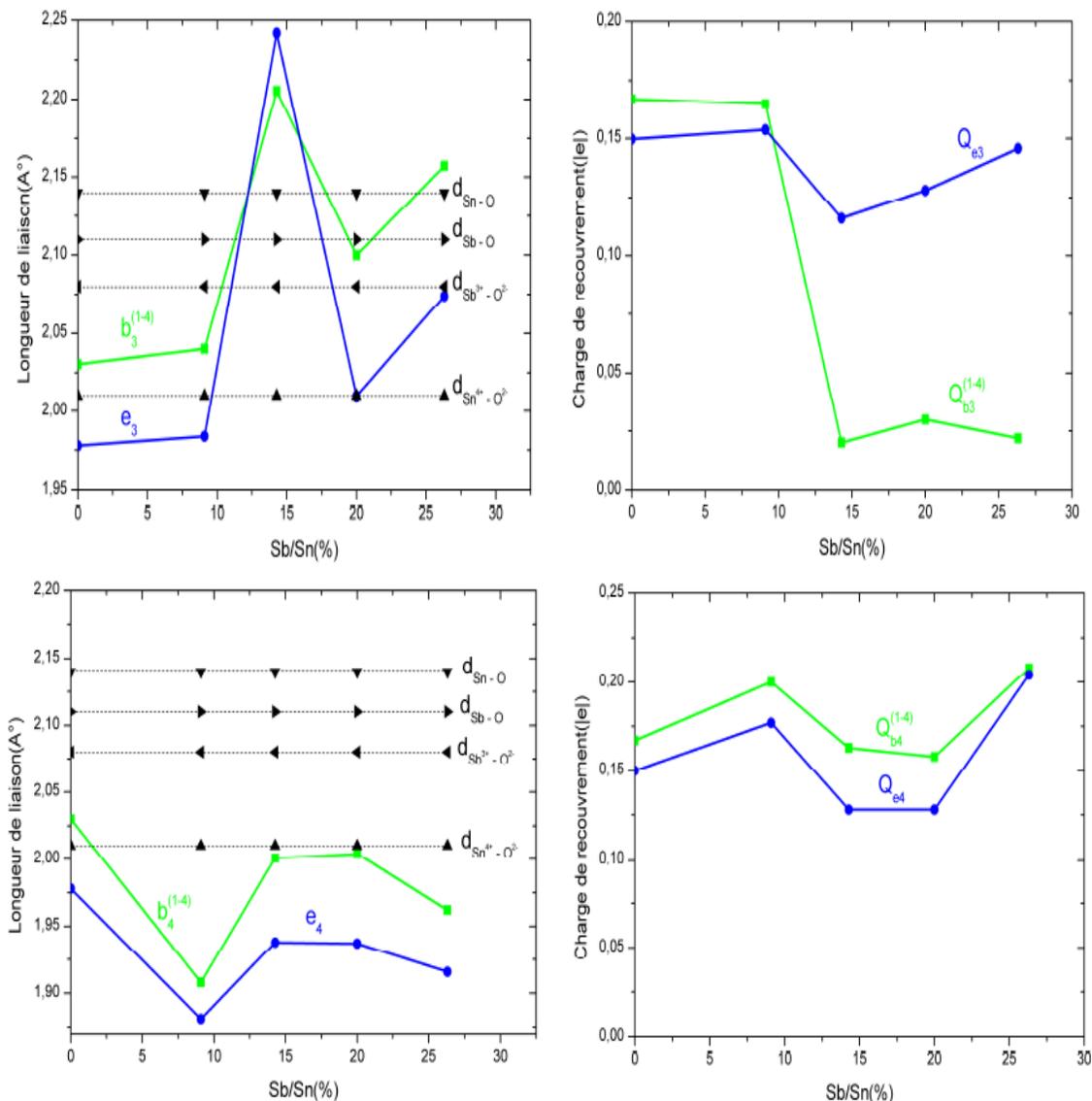


Fig.4.7 b: Longueur et charge de recouvrement des liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn

toutefois celles des angles de liaisons faisant intervenir les liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i sont en général plus importantes. On notera que la variation maximale calculée est de -16° . Elle concerne les angles $O_{3C2}^{(1)} - Sn_{5C2}(Sb_{5C2}) - O_{V3C}^{(2)}$ et $O_{3C1}^{(2)} - Sn_{5C1}(Sb_{5C1}) - O_{V3C}^{(1)}$ correspondant au rapport Sb/Sn = 26.31%. Cette valeur montre que le dopage dans un rapport de concentration Sb/Sn croissant entraîne des distorsions plus importantes en surface.

5.2 Charge de recouvrement et état d'oxydation

Les modifications des paramètres géométriques (longueurs de liaisons et angles de liaisons) observées lorsque le rapport de concentration augmente de 0 à 26.31% peuvent être expliquées par l'effet conjugué de la différence qui existe entre les distances Sn-O et Sb-O et le transfert de charge entre des atomes de la surface. A titre d'exemple dans les rapports de concentration atomique Sb/Sn = 14.28, 20 et 26.31%, les liaisons a_i du type $\text{Sn}_{6c}\text{-O}$ sont remplacées par les liaisons $\text{Sb}_{6c}\text{-O}$ (fig.4.1.2) avec un rapport entre rayons ioniques ($r_{\text{Sb}^{3+}}/r_{\text{Sn}^{4+}}$) et rayons covalents ($r_{\text{Sb}}/r_{\text{Sn}}$) respectivement égale à 1.10Å et 0.98Å. Les distances ionique et covalente associées à ces rapports sont illustrées en figure 4.6. On observe clairement sur celle-ci une différence appréciable entre les distances de valence et ionique des liaisons $\text{Sb}_{6c}\text{-O}$ et $\text{Sn}_{6c}\text{-O}$ qui peut être à l'origine de la distorsion des liaisons observée en surface. Cependant, comme on peut le constater, la substitution entre les ions Sn et Sb s'effectue dans des rapports des rayons ioniques $r_{\text{Sb}^{3+}}/r_{\text{Sn}^{4+}}$ et covalents ($r_{\text{Sb}}/r_{\text{Sn}}$) très proches de l'unité. Ceci dit, on ne peut expliquer la présence de distorsions en surface, en particulier si elles sont importantes, par seulement des considérations géométriques. Ainsi, nous considérons que les changements significatifs des paramètres géométriques des liaisons en surface sont dus en grande partie au transfert de charge entre les atomes de la surface. D'ailleurs on explique le processus de relaxation qui conduit à la structure géométrique d'équilibre par le transfert de charge. Ce dernier est géré essentiellement par l'électronégativité des atomes Sn, Sb en liaison avec l'atome O et l'effet du potentiel Madelung sur ces mêmes atomes. L'effet du potentiel de Madlung sur le transfert de charge ne sera pas abordé dans le présent de travail. L'électronégativité des atomes respectifs Sn et Sb est égale à 1.96 et 2.05. Pour mettre en évidence son effet sur le transfert de charge, nous avons effectué une analyse en fonction du rapport Sb/Sn de la charge de recouvrement associée aux différentes liaisons et l'état d'oxydation des ions Sb, Sn et O. La figure 4.6 montre que l'atténuation des longueurs liaisons a_i s'accompagne d'une augmentation de la charge de recouvrement Q_{ai} lorsque le rapport atomique Sb/Sn augmente de 9.09 à 26.31%. Ainsi la charge de recouvrement totale des 6

Tableau 4.3 : variations $\Delta\alpha(^{\circ})$ des angles de liaisons de la surface $\text{SnO}_2(110)$ dopée Sb en fonction du rapport atomique Sb/Sn. Les variations sont calculées par rapport aux angles de liaisons de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée (tableau 3.5)

Angles de liaison	Sb/Sn (%)				
	9.09	14.28	20	26.31	0
$\text{Sn}_{5c2}(\text{Sb}_{5c2}) - \text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{5c4}(\text{Sb}_{5c4})$	103.72	100.16	100.73	98.71	103.37
$\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1}) - \text{O}_{3c1}^{(2)} - \text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3})$	103.38	100.27	100.73	98.71	
$\text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1}) - \text{O}_{3c1}^{(2)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c})$	128.74	136.20	124.20	123.96	127.87
$\text{Sn}_{5c2}(\text{Sb}_{5c2}) - \text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c})$	120.40	122.72	124.20	123.96	
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{5c2}(\text{Sb}_{5c2}) - \text{O}_{v3c}^{(2)}$	86.26	80.62	80.70	78.79	95
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{5c4}(\text{Sb}_{5c4}) - \text{O}_{v3c}^{(4)}$	96.00	94.80	94.80	85.40	
$\text{O}_{3c1}^{(2)} - \text{Sn}_{5c1}(\text{Sb}_{5c1}) - \text{O}_{v3c}^{(1)}$	96.39	94.93	80.70	78.79	
$\text{O}_{3c1}^{(2)} - \text{Sn}_{5c3}(\text{Sb}_{5c3}) - \text{O}_{v3c}^{(3)}$	95.16	81.82	94.40	85.40	
$\text{O}_{2c4} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{2c}^{(5)}$	108.66	107.66	106.68	105.45	108.40
$\text{O}_{s2c}^{(3)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{s2c}^{(6)}$	96.63	98.44	97.86	100.11	96.02
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{2c}^{(4)}$	88.25	89.54	92.75	93.61	90.45
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{2c}^{(5)}$	91.12	90.48	88.25	89.40	
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{s2c}^{(3)}$	93.05	92.46	91.52	90.36	89.45
$\text{O}_{3c2}^{(1)} - \text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c}) - \text{O}_{s2c}^{(6)}$	86.53	86.80	87.32	86.38	

liaisons ai passe de $0.826|e|$ à $1.031|e|$. Le taux de croissance de la charge de recouvrement n'est pas le même dans les 6 liaisons ai. Celui des liaisons a_1 et a_2 est de loin le plus important. La charge de recouvrement dans ces deux liaisons passe de $0.064|e|$ à $0.113|e|$, soit un taux de croissance d'environ 43%. Ceci peut

s'expliquer par le changement de l'ion hôte du site 6c lorsque le rapport Sb/Sn devient supérieur à 9.09% (fig.4.2). L'occupation de ce site par l'atome Sb d'électronégativité plus élevée que celle de Sn attire plus de charge vers l'environnement de celui-ci. D'autre part, nous constatons une corrélation parfaite entre l'évolution en fonction du rapport atomique Sb/Sn de la charge de recouvrement et l'état d'oxydation des ions formant les liaisons ai (tableau 4.4). L'état d'oxydation des 6 oxygènes en liaison avec Sn_{6c} (Sb_{6c}) subissent une atténuation significative lorsque le rapport Sb/Sn devient supérieur à 9.09% tandis que celui associé au site 6c augmente légèrement en raison du changement de l'ion hôte en ce site. Comme on peut le constater, l'atténuation importante de l'état d'oxydation est calculée pour les oxygènes $\text{O}_{3c2}^{(1)}$ et $\text{O}_{3c1}^{(2)}$. Cela peut provenir en partie de la redistribution de la charge de recouvrement des liaisons adjacentes $\text{b}_1^{(2)}$, $\text{b}_2^{(1)}$ et $\text{b}_3^{(2)}$. La charge de recouvrement de celles-ci diminue jusqu'à s'annuler lorsque le rapport Sb/Sn augmente de 9.09 à 26.31% (fig.4.7a-b). La perte de la charge de recouvrement des liaisons $\text{b}_2^{(1)}$ est transférée à l'oxygène $\text{O}_{3c2}^{(1)}$ et à la charge de recouvrement de la liaison a_1 tandis que celle perdue par les liaisons $\text{b}_1^{(2)}$ et $\text{b}_3^{(2)}$ est transférée à l'oxygène $\text{O}_{3c1}^{(2)}$ et à la charge de recouvrement de la liaison a_2 . L'apport de charge provenant de ce transfert explique l'atténuation de l'état d'oxydation de ces ions. Cependant comme on peut le voir à partir du tableau 4.5, la variation en fonction du rapport Sb/Sn de l'état d'oxydation de l'ion Sn_{5c3} est aléatoire. Cela peut être en relation avec la variation de l'amplitude le sens du déplacement résultant du processus de relaxation de l'ion Sn_{5c3} (tableau 4.1a-b). Quand il est fortement relaxé vers l'extérieur de la surface, il présente un état d'oxydation faible en raison de l'augmentation de sa charge de valence. Inversement, quand il est fortement relaxé vers l'intérieur de la surface, le transfert de charge s'effectuant à partir de cet ion entraîne une augmentation de son état d'oxydation.

L'évolution de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn décrite précédemment montre que la substitution d'ions Sb aux ions Sn de la surface $\text{SnO}_2(110)$ crée des environnements autour des sites Sn_{5c} (Sb_{5c}) inéquivalents. Les

parts de covalence et ionique des liaisons $b_i^{(k)}$ ne sont pas les mêmes dans les quatre environnements. La charge de recouvrement très faible ou nulle et un état d'oxydation décroissant en fonction du rapport atomique Sb/Sn des ions Sb_{5c2} et $O_{3c2}^{(1-4)}$ sont synonymes de liaisons $b_2^{(1-4)}$ de coordinance covalentes. De plus, on remarque aussi que les états d'oxydation des couples d'oxygènes $O_{3c2}^{(1,2)}$ et $O_{3c2}^{(3,4)}$ décroissent dans un rapport différent quand le rapport atomique Sb/Sn dépasse 9.09%. Ceci est une indication que la part de coordinance covalente n'est pas la même dans les liaisons $b_2^{(1,2)}$ et $b_2^{(3,4)}$. Quant à la liaison e_2 de l'environnement de $Sn_{5c2}(Sb_{5c2})$, comme on peut le voir à partir de l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la charge de recouvrement qui la caractérise (fig.4.7a), celle-ci présente une part de covalence plus importante et qui est très peu affectée par la présence des ions Sb en comparaison avec celle des liaisons $b_2^{(1-4)}$ associées au même environnement. Ce qu'on retient de cette description, c'est que les couples liaisons $b_2^{(1,2)}$, $b_2^{(3,4)}$ et e_2 qui forment l'environnement de l'ion Sb_{5c2} ne sont toutes équivalentes. Les liaisons de couples différents et la liaison e_2 sont dans l'ordre caractérisées par un caractère de coordinance différent et une part de covalence significative. Dans le cas des environnements respectifs des ions $Sn_{5c1}(Sb_{5c1})$ et $Sn_{5c3}(Sb_{5c3})$, on distingue deux situations liées à la nature de l'ion qui occupe les sites 5c1 et 5c3. La première correspond à l'occupation de ces sites par les ions Sn ($Sb/Sn < 14.28\%$), dans laquelle les liaisons $b_1^{(1-4)}$ et $b_3^{(1-4)}$ associées aux environnements respectifs des ions Sn_{5c1} et Sn_{5c3} présentent une charge de recouvrement significative, donc une part de covalence proche de celle des liaisons correspondantes de la surface $SnO_2(110)$ non dopée. La seconde est celle où les sites 5c1 et 5c2 sont occupés par les ions Sb ($Sb/Sn > 14.28\%$). A laquelle, les environnements des ions Sn_{5c1} et Sn_{5c3} deviennent similaires à l'environnement de l'ion $Sn_{5c2}(Sb_{5c2})$. Les liaisons $b_1^{(1-4)}$, $b_3^{(1-4)}$ présentent alors un caractère de coordinance covalente. La situation de l'environnement de $Sn_{5c4}(Sb_{5c4})$ est différente de celle des autres environnements. Elle est caractérisée par la présence de charge de recouvrement significative dans les liaisons $b_4^{(1-4)}$ et un état

Tableau 4.4: charge de valence et états d'oxydation (valeurs en parenthèses) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions de l'environnement de Sn_{6c1}

Atomes	Sb/Sn(%)				
	0	9.09	14.28	20	26.31
Sn _{6c1} (Sb _{6c1})	1.657(+2.343) -----	1.661(+2.339) -----	----- 2.725(+2.275)	----- 2.648(+2.352)	----- 2.758(+2.242)
O _{2c} ⁽⁴⁾	7.065 (-1.065)	7.067(-1.067)	6.927(-0.927)	6.943 (-0.942)	6.927 (-0.927)
O _{2c} ⁽⁵⁾	7.065 (-1.065)	7.061(-1.061)	6.847(-0.847)	6.860 (-0.860)	6.836 (-0.836)
O _{3c2} ⁽¹⁾	7.195 (-1.195)	7.091(-1.091)	7.107(-1.107)	7.125 (-1.125)	7.002 (-1.002)
O _{3c1} ⁽²⁾	7.195 (-1.195)	7.196(-1.196)	7.126(-1.126)	7.125 (-1.125)	7.025 (-1.025)
O _{s2c} ⁽³⁾	7.248 (-1.248)	7.242(-1.242)	7.142(-1.142)	7.143 (-1.143)	7.133 (-1.133)
O _{s2c} ⁽⁶⁾	7.248 (-1.248)	7.249(-1.249)	7.091(-1.091)	7.117 (-1.117)	7.096 (-1.096)

d'oxydation des ions Sn_{5c4}(Sb_{5c4}) qui décroît faiblement en fonction du rapport Sb/Sn. Ce sont là des caractéristiques de liaisons avec une part de covalence significative. On notera aussi que les liaisons e₁, e₃ et e₄ sont toutes très proches en part de covalence de la liaison e₂ décrite précédemment. On signale aussi qu'entre les environnements des ions Sn_{5ci} et Sn_{6c1}, les liaisons adjacentes (a₁, b₂⁽¹⁾), (a₁, b₄⁽¹⁾), (a₂, b₁⁽¹⁾) et (a₁, b₃⁽¹⁾) ne sont pas équivalentes entre elles en termes de rapport entre les charges de recouvrement de ces liaisons comme dans le cas de la surface SnO₂(110) non dopée (Q_{a1} = Q_{a2} = 0.068|e| et Q_{b1}⁽¹⁾ = Q_{b2}⁽¹⁾ = Q_{b3}⁽¹⁾ = Q_{b4}⁽¹⁾ = 0.167|e|). Leur caractère de coordinance ou de covalence change

Tableau 4.5: charge de valence et états d'oxydation (valeurs en parenthèses) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn des ions de l'environnement de Sn_{5c1}, Sn_{5c2}, Sn_{5c3} et Sn_{5c4}

Atomes	Sb/Sn(%)				
	0	9.09	14.28	20	26.31
Sn _{5c1} (Sb _{5c1})	1.601(+2.399) -----	1.69(+2.31) -----	1.668(+2.332) -----	----- 3.203(+1.797)	----- 3.295(+1.705)
O _{3c1} ^(1,2) (O _{3c3} ^(3,4))	7.195(-1.195)	7.196(-1.196)	7.126(-1.126)	7.125(-1.125)	7.025(-1.025)
O _{3c1} ^(3,4)	7.195(-1.195)	7.195(-1.195)	7.193(-1.193)	7.167(-1.167)	7.161(-1.161)
O _{v3c} ⁽¹⁾	7.277(-1.277)	7.278(-1.278)	7.277(-1.277)	7.138(-1.138)	7.136(-1.136)
Sn _{5c3} (Sb _{5c3})	1.601(+2.399) -----	1.591(+2.409) -----	2.300(+1.700) -----	1.643(+2.357) -----	----- 3.342(+1.658)
O _{v3c} ⁽³⁾	7.277(-1.277)	7.274(-1.274)	7.197(-1.197)	7.288(-1.288)	7.135(-1.135)

Sn _{5c2} (Sb _{5c2})	1.601(+2.39) -----	----- 3.174(+1.826)	----- 3.239(+1.761)	----- 3.203(+1.79)	----- 3.252(+1.748)
O _{3c2} ^(1,2) (O _{3c4} ^(3,4))	7.195(-1.195)	7.091(-1.091)	7.107(-1.107)	7.125(-1.125)	7.002(-1.002)
O _{3c2} ^(3,4)	7.195(-1.195)	7.091(-1.091)	7.163(-1.163)	7.167(-1.167)	7.153(-1.153)
O _{v3c} ⁽²⁾	7.277(-1.277)	7.162 (-1.162)	7.131(-1.131)	7.138(-1.138)	7.130 (-1.130)
Sn _{5c4} (Sb _{5c4})	1.601(+2.39) -----	----- 2.641 (+2.359)	1.654 (+2.346) -----	1.643(+2.35) -----	----- 2.764(+2.236)
O _{v3c} ⁽⁴⁾	7.277(-1.277)	7.163 (-1.163)	7.284 (-1.284)	7.288(-1.288)	7.131 (-1.131)

en fonction du rapport atomique Sb/Sn. Cela induit des "ponts" de liaisons entre ces environnements non homogènes. L'analyse de l'évolution en fonction du rapport atomique Sb/Sn de la charge de recouvrement des liaisons et un degré moindre la contraction des longueurs de liaisons montrent que la substitution des ions Sb aux ions Sn de la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ provoque une forte distorsion entre l'environnement des ions $\text{Sn}_{6c}(\text{Sb}_{6c})$ et celui des ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$. Les deux environnements ont tendance à se séparer l'un de l'autre pour former deux entités indépendantes. D'autre part l'augmentation de la charge de recouvrement globale d'un environnement n'est pas forcément synonyme d'amélioration de la part de covalence de toutes les liaisons de cet environnement. Celles-ci peuvent basculer d'un caractère de coordinance à un caractère covalent et inversement.

5.3 Densité de charge différentielle et densité d'état

L'analyse du recouvrement entre les orbitales atomiques des liaisons décrites précédemment à partir de la grandeur physique en l'occurrence la densité d'états repose sur le caractère dispersif de celle-ci (§3-5.3). Ce qui n'est pas évident en raison de l'écart important entre l'intensité des pics de la densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes et de celle projetée sur les atomes d'étain. Le rapport d'intensité entre les pics des deux densités n'est appréciable que dans un intervalle réduit de la bande de valence. Ce qui attribue d'ailleurs à la bande de valence le caractère à faible dispersion (fig.4.3a-b). Puis, il y a la nature même iono-covalente des liaisons Sn-O. L'appréciation de la part de covalence dans celles-ci n'est pas évidente à partir de l'analyse de la densité d'états en raison de la présence de liaisons de coordinance dont le caractère covalent est défini comme étant très faible en comparaison avec celui de la liaison covalente classique. Ainsi, on est emmené à prendre en considération beaucoup de précautions si l'on veut effectuer une analyse fiable à partir de la densité d'états du mixage entre les orbitales atomiques qui quantifie la part de covalence des liaisons Sn(Sb)-O. Ceci dit, nous présentons dans ce qui suit l'analyse successive du mixage entre les orbitales atomiques des liaisons situées dans les

environnements des ions $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ et $\text{Sn}_{5ci}(\text{Sb}_{5ci})$ ($i=1-4$) puis celles des liaisons reliant ces deux environnements. L'équivalence ou le non équivalence des liaisons d'un environnement ainsi que le mixage entre les orbitales atomiques est illustré à travers la projection la densité d'états sur les atomes et les orbitales atomiques de cet environnement. La figure 4.8a-e montre l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la densité d'états projeté sur les atomes et les orbitales atomiques associées à la densité de charge différentielle des liaisons a_i . La terminologie des sites atomiques de projection de la densité d'états et de la densité de charge différentielle est celle définie en figure 4.2. L'analyse de la densité de la charge différentielle est similaire à celle effectuée dans le cas de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée (§3.5.3). Elle repose sur l'évolution des couleurs en fonction du rapport Sb/Sn. Comme on peut le voir à partir des densités d'états, les interactions entre les atomes qui forment les liaisons a_i se manifestent essentiellement dans la bande d'énergie externe (ΔE_{ext}). Celle-ci est plus large que la bande d'énergie profonde (ΔE_{pi}) pour tous les rapports atomiques Sb/Sn utilisés dans nos calculs (tableau 4.2). Outre la localisation des interactions dans la bande ΔE_{ext} , nous pouvons observer aussi à partir de la densité projetée sur les atomes que le mixage appréciable entre les orbitales atomiques de l'ion $\text{Sn}_{6c1}(\text{Sb}_{6c1})$ et 2p des atomes d'oxygènes voisins est restreint à un intervalle d'énergie compris entre -4.5eV et -10eV de la bande d'énergie ΔE_{ext} . En plus des interactions entre orbitales atomiques, la densité d'états projetée sur les atomes illustre parfaitement l'évolution de l'environnement de l'ion Sn_{6c1} lorsqu'on augmente le rapport atomique Sb/Sn de 0 à 26.31%. C'est un environnement inéquivalent composé de trois couples de liaisons (a_1, a_2), (a_3, a_6) et (a_4, a_5). Dans le cas du rapport atomique Sb/Sn = 0%, les atomes d'oxygènes d'un même couple de liaison et l'ion Sn_{6c1} présentent un recouvrement entre orbitales atomiques équivalent (fig.4.8a). Pour ce qui est des autres rapports atomiques, on observe un écart appréciable entre les densités d'états projetées sur les atomes d'oxygènes d'un même couple de liaisons sans pour autant rendre ces dernières totalement inéquivalentes (fig.4.8b-e). Cette séparation induit un changement limité dans le recouvrement entre les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes et Sn_{6c1} d'un même couple

de liaison. On distingue clairement à partir de la densité d'états projetée sur les atomes trois sortes de mixage entre orbitales atomiques. Le premier est le plus important, il s'étale sur une large bande d'énergie et concerne les orbitales atomiques des liaisons a_4 et a_5 . Le second, plus faible que le premier, est présent dans les liaisons a_3 et a_6 . Le troisième concerne les liaisons a_1 et a_2 . Dans celles-ci, le mixage entre les orbitales atomiques subit davantage l'effet de la présence des ions Sb que celui des liaisons $a_{(3-6)}$. C'est ce qu'on constate dans le cas des rapports atomiques Sb/Sn = 0 et 9.09%. Il y a absence de mixage entre les orbitales atomiques des liaisons adjacentes $\text{Sn}_{6c1} - O_{3c1}^{(2)}$ et $\text{Sn}_{6c1} - O_{3c2}^{(1)}$. L'analyse détaillée de la densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (Sb/Sn = 0 et 9.09%) de ces deux liaisons montre effectivement qu'elles sont caractérisées par un recouvrement entre orbitales atomiques qui fait intervenir seulement l'orbitale atomique $5s(\text{Sn}_{6c1})$. Les orbitales atomiques $5p(\text{Sn}_{6c1})$ ne participent pas au recouvrement entre orbitales atomiques des liaisons a_1 et a_2 . La figure 4.8a-b montre que ces dernières sont du type $5s(\text{Sn}_{6c1}) - 2p_x (2p_z) (O_{3c2}^{(1)}) (O_{3c1}^{(2)})$. La participation seule de l'orbitale $5s(\text{Sn}_{6c1})$, censée être une orbitale atomique située plus à l'intérieur de la couche de valence que les orbitales $5p(\text{Sn}_{6c1})$ montre qu'il s'agit de liaisons très faibles. Ce qui n'est pas le cas des couples de liaisons (a_3, a_6) et (a_4, a_5), dans lesquels le recouvrement entre les orbitales atomiques est renforcé par la présence de l'orbitale atomique $5p(\text{Sn}_{6c1})$ en plus de l'orbitale atomique $5s(\text{Sn}_{6c1})$. Il est composé d'orbitales atomiques $5s(p_x, p_y, p_z)(\text{Sn}_{6c1})$ et $2(p_x, p_y, p_z) O_{s2c}^{(3;6)}$ dont le degré de mixage varie en fonction du rapport Sb/Sn (fig.4.8a-e). Le mixage entre les orbitales $5p(\text{Sn}_{6c1})$ et $2p(O_{s2c}^{(3;6)})$ est appréciable dans la bande de valence à des niveaux d'énergie supérieurs à celui qui existe entre l'orbitale $5s$ et les orbitales $2p(O_{s2c}^{(3;6)})$. Cela vient du fait que l'essentiel de la contribution des orbitales $2p$ des atomes oxygènes $O_{s2c}^{(3;6)}$ et de Sn_{6c} dans la densité d'état apparaît dans le haut de la bande de valence tandis que celle de l'orbitale $5s(\text{Sn}_{6c1})$ se situe en profondeur de celle-ci. Cependant, on peut voir aussi à partir de la densité projetée sur les orbitales atomiques que le mixage entre les orbitales atomiques du couple de liaisons (a_4, a_5) est plus important que celui du couple de

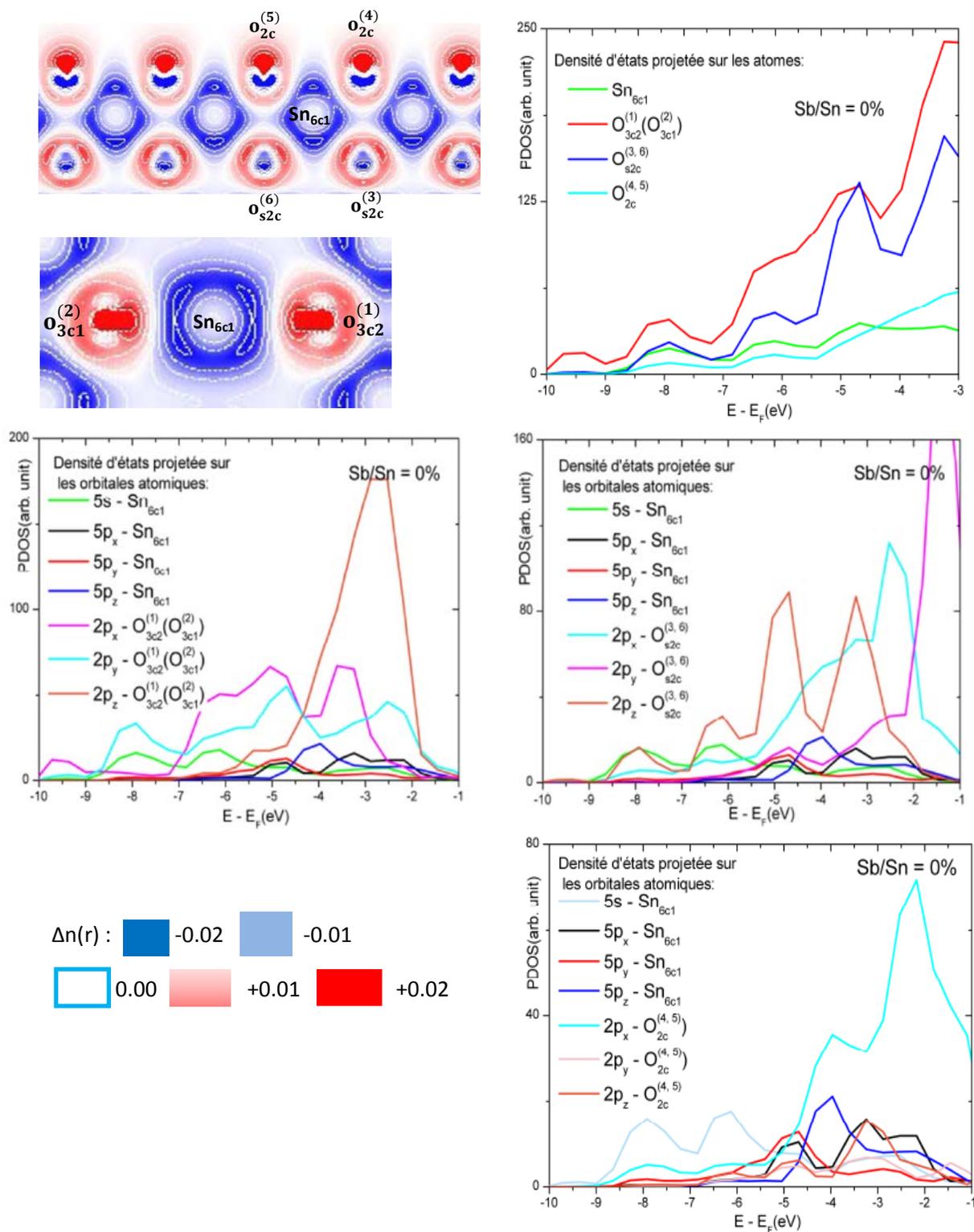


Fig.4.8 a: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes et les orbitales atomiques des oxygènes en liaisons avec l'ion Sn_{6c1} (Sb_{6c1}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0%)

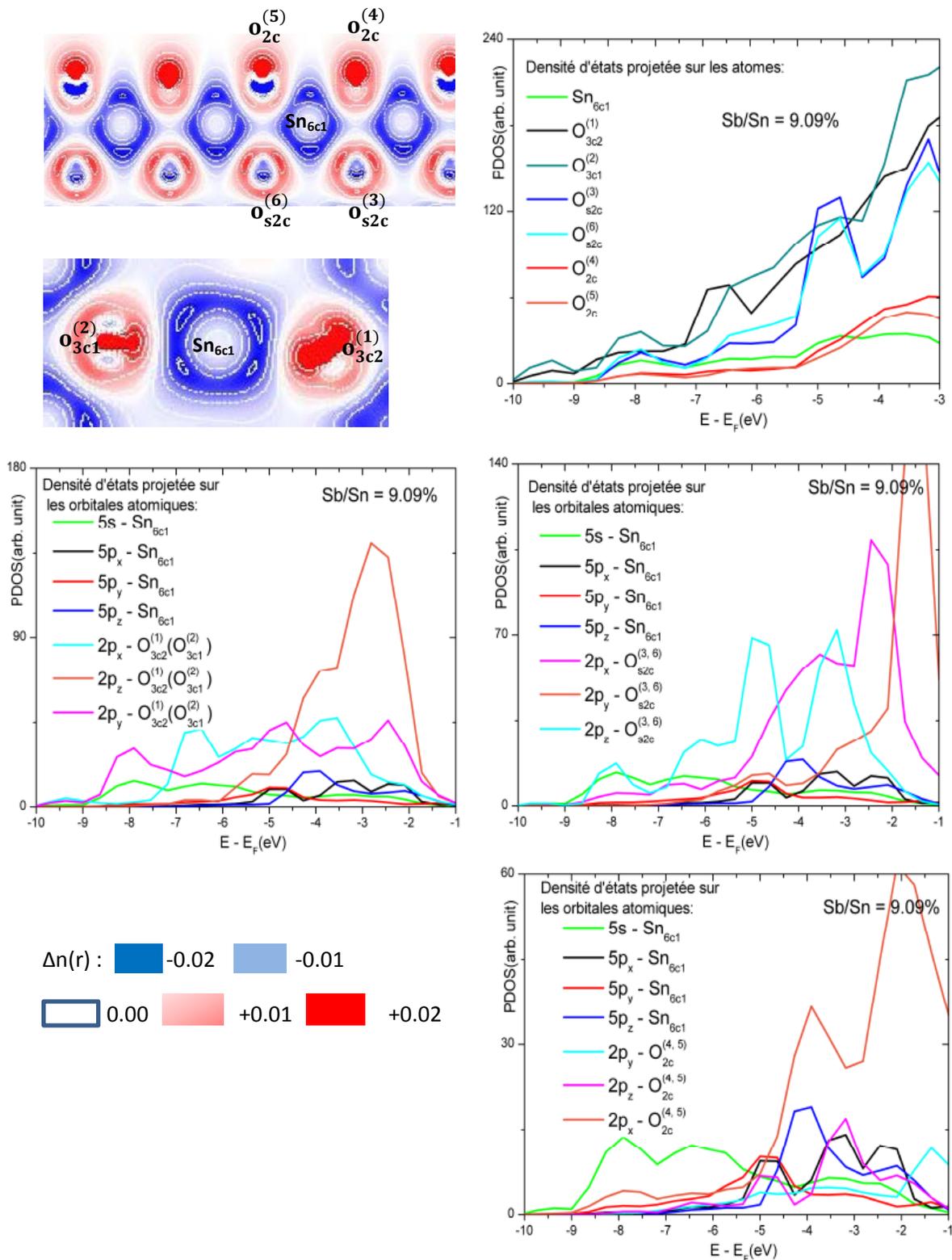


Fig.4.8 b: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des oxygènes en liaisons avec l'ion Sn_{6c1} (Sb_{6c1}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (9.09%)

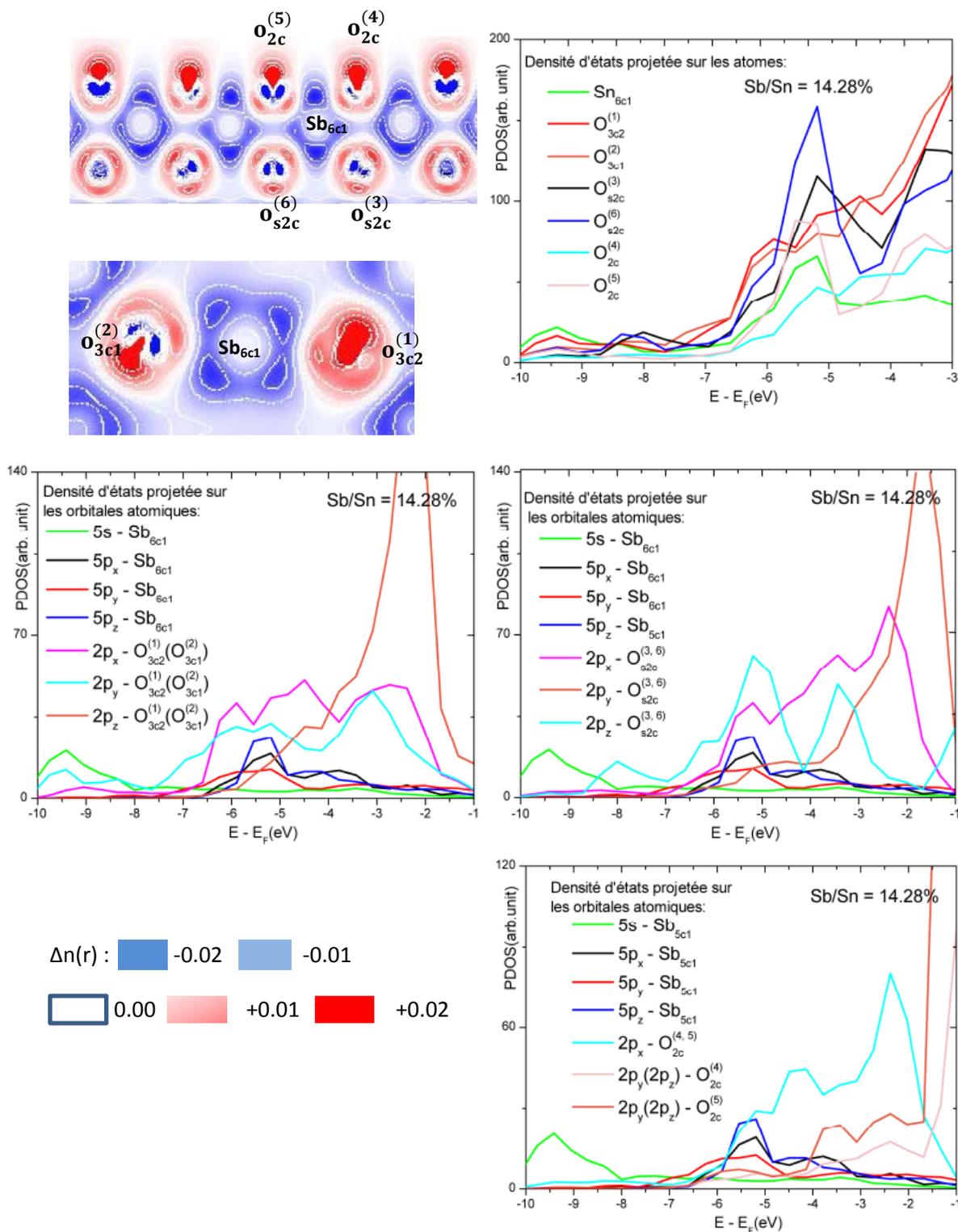


Fig.4.8 c: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des oxygènes en liaisons avec l'ion Sn_{6c1} (Sb_{6c1}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

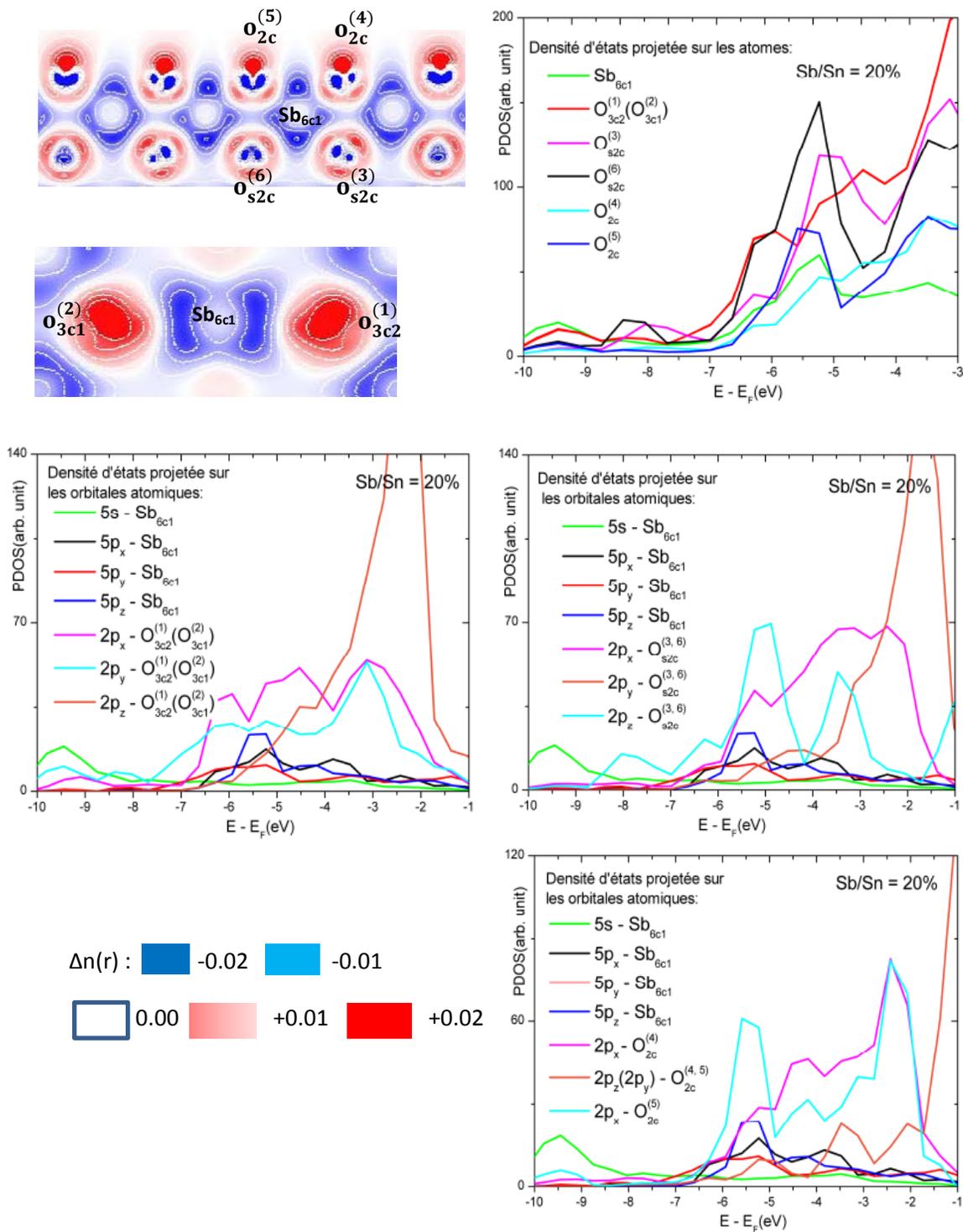


Fig.4.8 d: densité de charge différentielle et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des oxygènes en liaisons avec l'ion Sn_{6c1} (Sb_{6c1}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

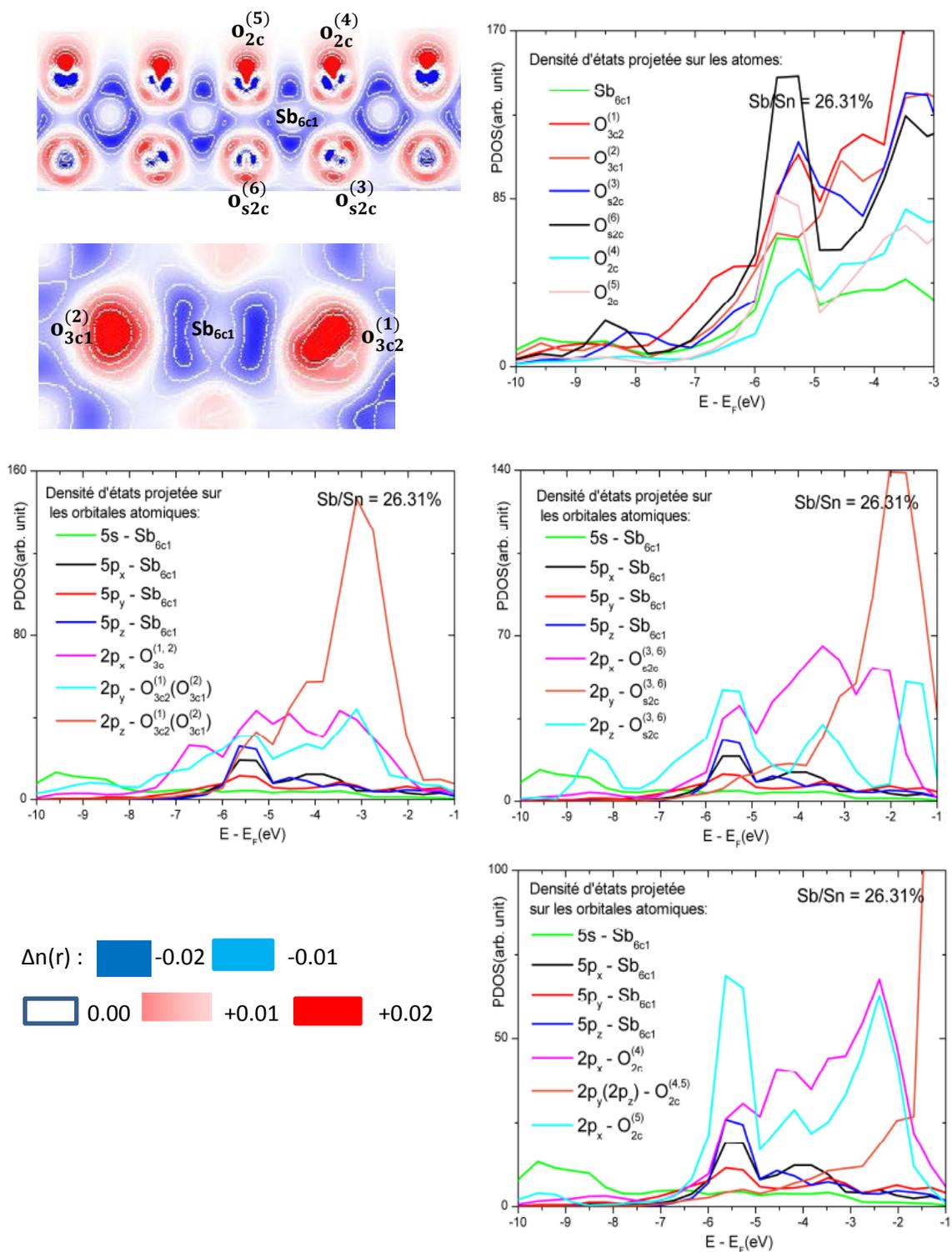


Fig.4.8 e: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes et orbitales atomiques des oxygènes en liaisons avec l'ion Sn_{6c1} (Sb_{6c1}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (26.31%)

liaisons (a_3, a_6). Ceci est valable dans tous les rapports atomiques Sb/Sn que nous avons utilisés dans nos calculs. Ainsi, il ressort de l'analyse de la densité d'état projetée que l'effet de la substitution de Sb aux ions Sn sur le mixage entre les orbitales atomiques, les paramètres géométriques et de la charge de recouvrement s'accordent parfaitement sur le part de covalence dans les liaisons a_i , notamment le caractère de coordinance des liaisons a_1 et a_2 (§4.3.2).

Les densités d'états projetées sur les atomes d'oxygènes $O_{3ci}^{(j)}$ et $O_{v3c}^{(k)}$ qui forment les environnements des ions $Sn_{5c}(Sb_{5c})$ sont très proches les unes des autres. Leur allure générale change très peu en fonction du rapport Sb/Sn (fig.4.9a-e). Ainsi, ces environnements sont plus symétriques que celui de l'ion $Sn_{6c}(Sb_{6c})$ décrit précédemment. D'autre part, comme on peut l'observer sur la figure 4.9a-e, le mixage entre les orbitales atomiques du couple de liaisons ($b_1^{(1-4)}, b_2^{(1-4)}$) est affecté par la présence des ions Sb lorsque le rapport atomique Sb/Sn devient supérieur à 9.09%. Cet effet se manifeste par un écart appréciable des densités d'états projetées sur les atomes d'oxygènes $O_{3c1}^{(1,2)}$, $O_{3c1}^{(3,4)}$, $O_{3c2}^{(1,2)}$ et $O_{3c2}^{(3,4)}$ qui forment les environnements des ions $Sn_{5c1}(Sb_{5c1})$ et $Sn_{5c2}(Sb_{5c2})$ (fig4.9c-e). En terme de recouvrement entre les orbitales atomiques, cela signifie que les couples de liaisons $b_1^{(1,2)}$ et $b_1^{(3,4)}$ deviennent non équivalents et il en est de même des couples $b_2^{(1,2)}$ et $b_2^{(3,4)}$. Il en résulte qu'en présence du dopant Sb, les environnements des ions $Sn_{5ci}(Sb_{5ci})$ qui occupent les quatre sommets équivalents de la cellule primitive tétragonale de la surface $SnO_2(110)$ deviennent asymétriques. C'est ce qui ressort de l'analyse précédente relative à la distribution non équivalente de la charge de recouvrement des liaisons associées à ces environnements (§4.3.2). Comme dans le cas des liaisons a_i , les interactions significatives entre les orbitales atomiques des liaisons $b_i^{(k)}$ et e_i ($k, i=1-4$) sont restreintes à l'intervalle d'énergie ΔE_{ext} . L'essentiel des interactions avec mixage entre les orbitales atomiques $5sp$ (Sn_{5c})(Sb_{5c}), $2p(O_{3ci}^{(k)})$ et $2p(O_{v3c}^{(k)})$ sont localisées dans la bande d'énergie comprise entre -5eV et -10eV. Dans laquelle, le recouvrement appréciable entre les orbitales atomiques des liaisons $b_i^{(k)}$ résulte de

mixages $2p_z(O_{3ci}^{(k)}) - 5\{p_x, p_y, p_z\} Sn_{5c}(Sb_{5c})$ et de $2\{p_y, 2p_x\} O_{3c}^{(k)} - 5s(Sn_{5c})(Sb_{5c})$.
 Celui des liaisons e_i provient de mixages $2p_y(O_{v3c}^{(k)}) - 5\{p_x, p_y, p_z\} Sn_{5c}(Sb_{5c})$ et de
 $2\{p_z, 2p_x\} O_{v3c}^{(k)} - 5s(Sn_{5c})(Sb_{5c})$. Sur la figure 4.10a-d, ils sont lisibles dans les
 bandes d'énergie respectives allant de -4.5eV à -6eV et de -7.5eV à -10eV. En
 présence de dopant Sb, la largeur de ces deux bandes d'énergie varie très peu en
 fonction du rapport atomique Sb/Sn. La composition en orbitales atomiques de ces
 mixages est globalement la même aux quatre sites $Sn_{5ci}(Sb_{5ci})$ lorsqu'on augmente
 le rapport atomique Sb/Sn de 9.09 à 26.31%. Ce qui est en parfaite corrélation
 avec la faible variation de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn
 observée dans les liaisons e_i . Cependant, l'existence de mixage entre les orbitales
 atomiques est en contradiction avec l'absence de la charge de recouvrement
 observée dans certaines liaisons $b_i^{(k)}$ (§4.3.2). La densité d'état projetée sur les
 atomes de la figure 4.11a-b illustre le lien entre les environnements des ions Sn_{6c}
 et Sn_{5c} par l'intermédiaire des oxygènes $O_{3c1}^{(2)}$ et $O_{3c2}^{(2)}$. Comme la charge de
 recouvrement, elle indique aussi l'existence des "ponts" de liaisons reliant des
 environnements non homogènes.

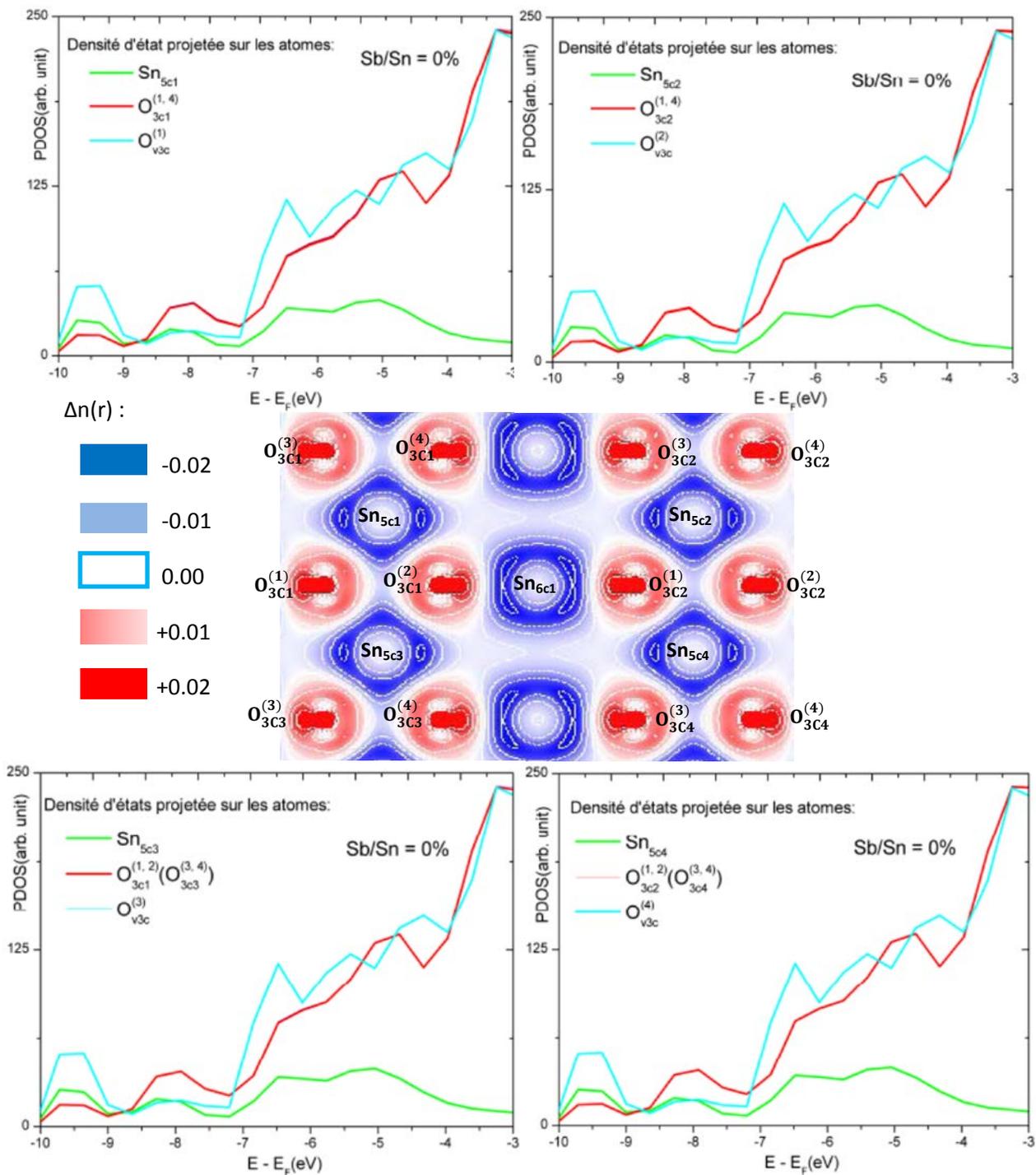


Fig.4.9a: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions Sn_{5c} (Sb_{5c}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0%)

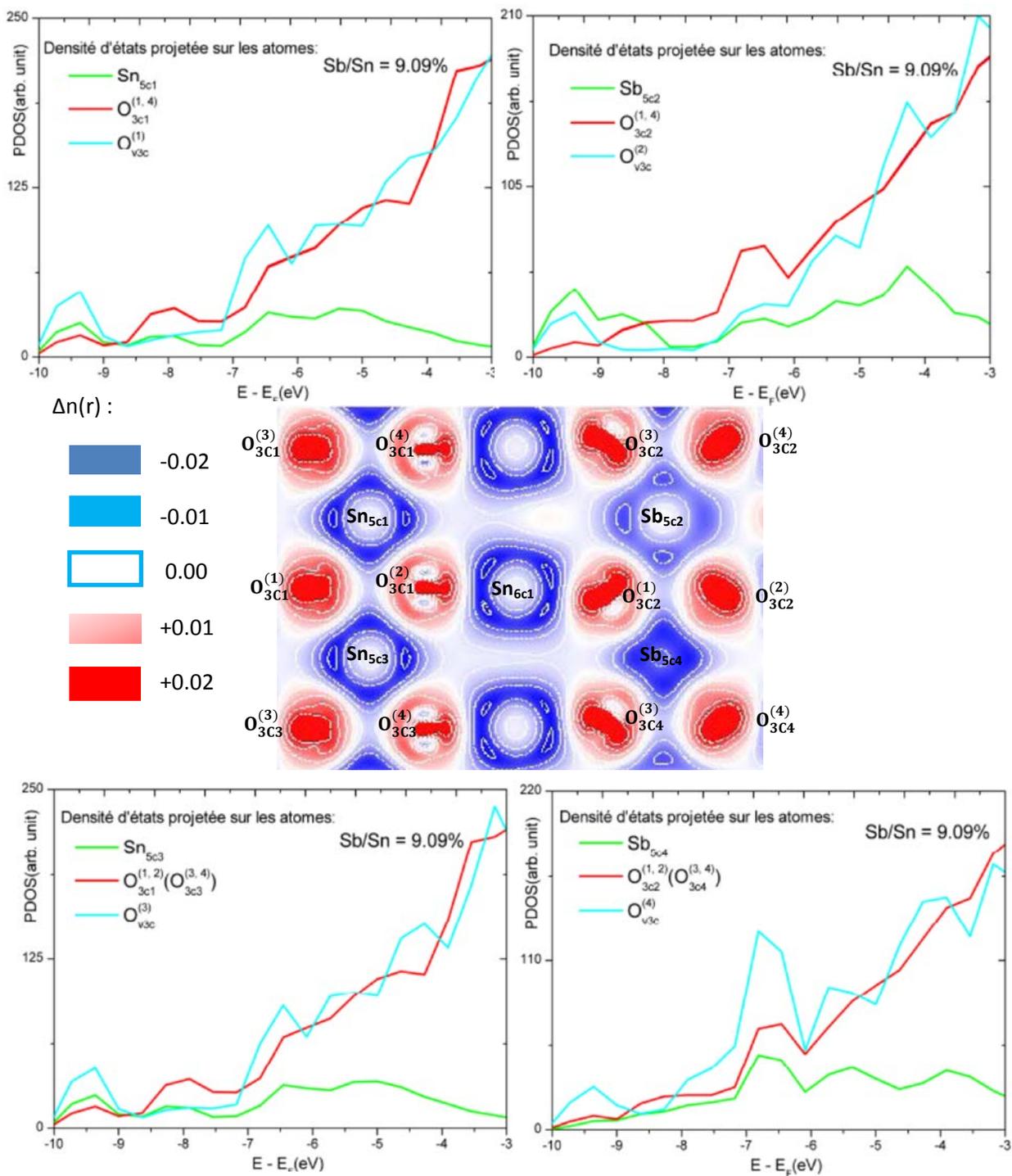


Fig.4.9b: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (9.09%)

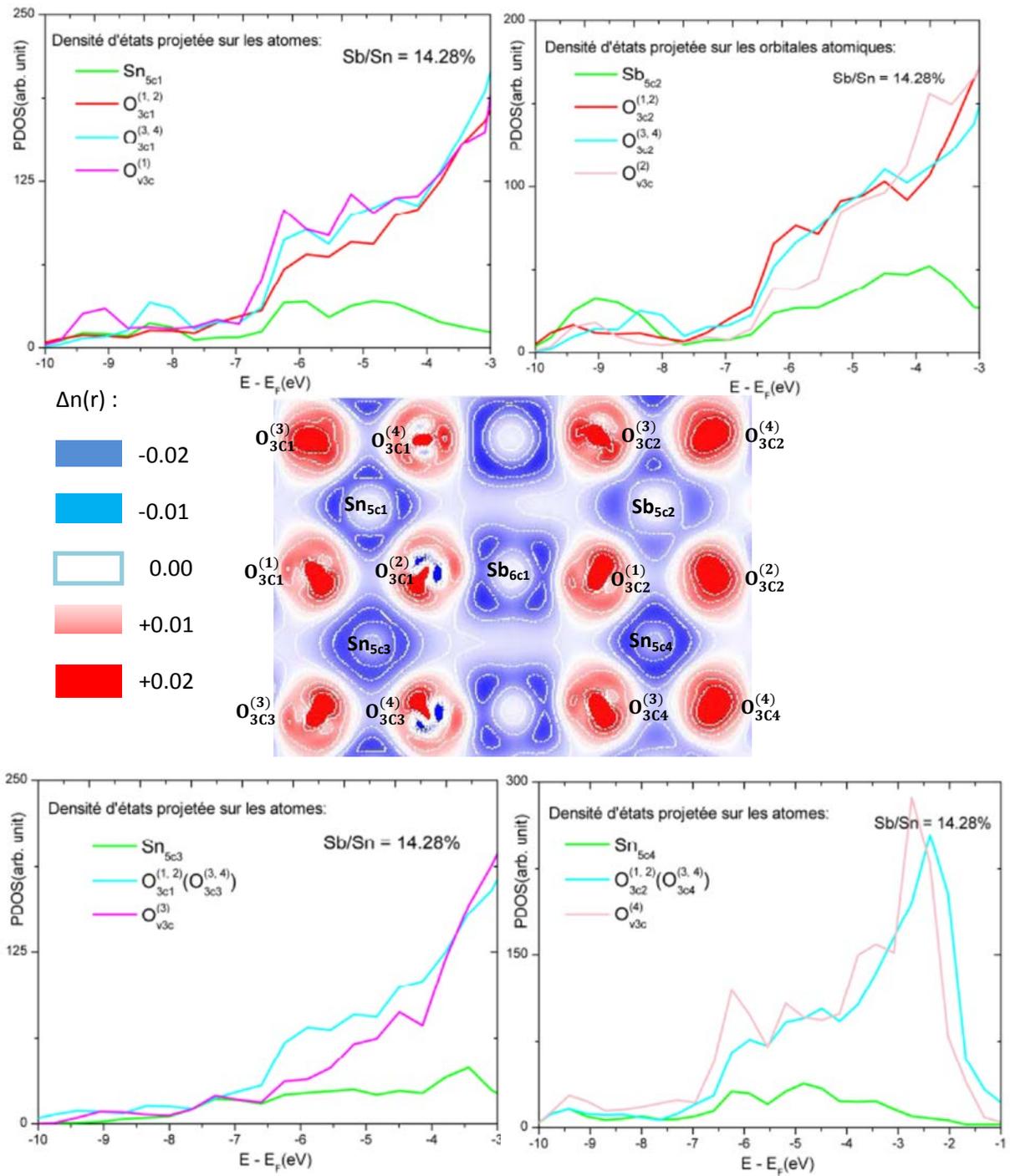


Fig.4.9c: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

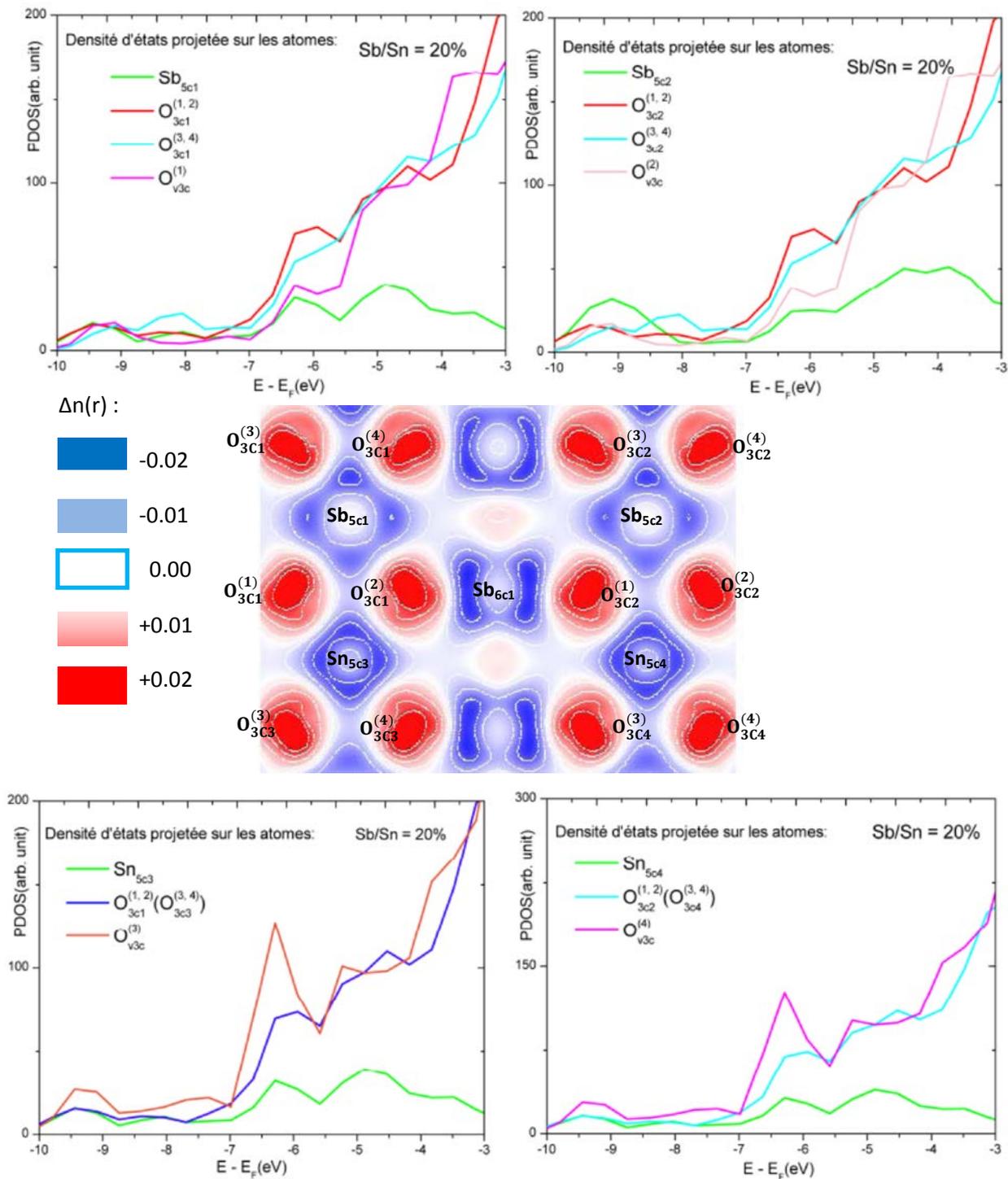


Fig.4.9d: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions Sn_{5c} (Sb_{5c}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

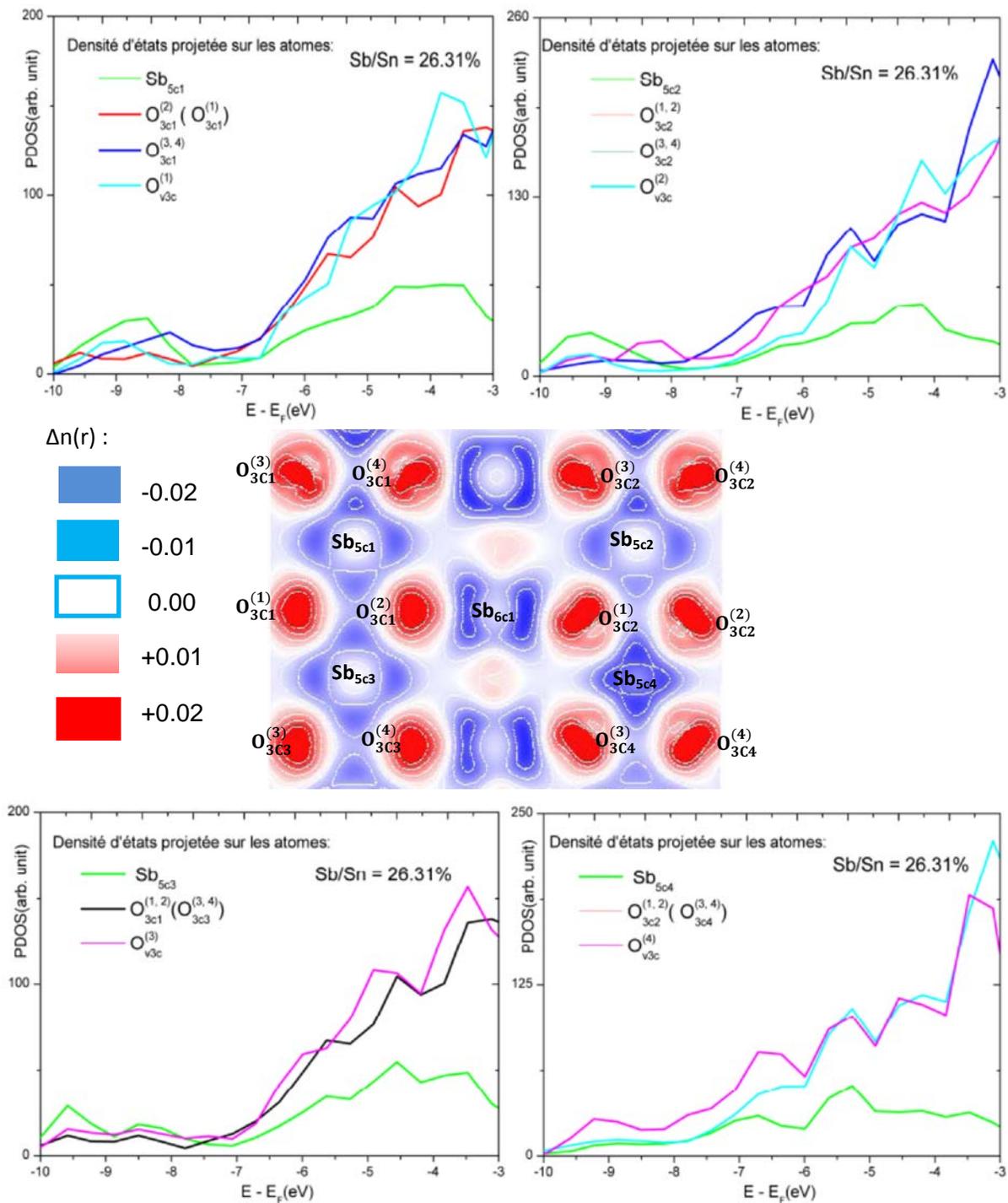


Fig.4.9e: densité de charge différentielle $\Delta n(r)$ et densité d'états projetée sur les atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $Sn_{5c}(Sb_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (26.31%).

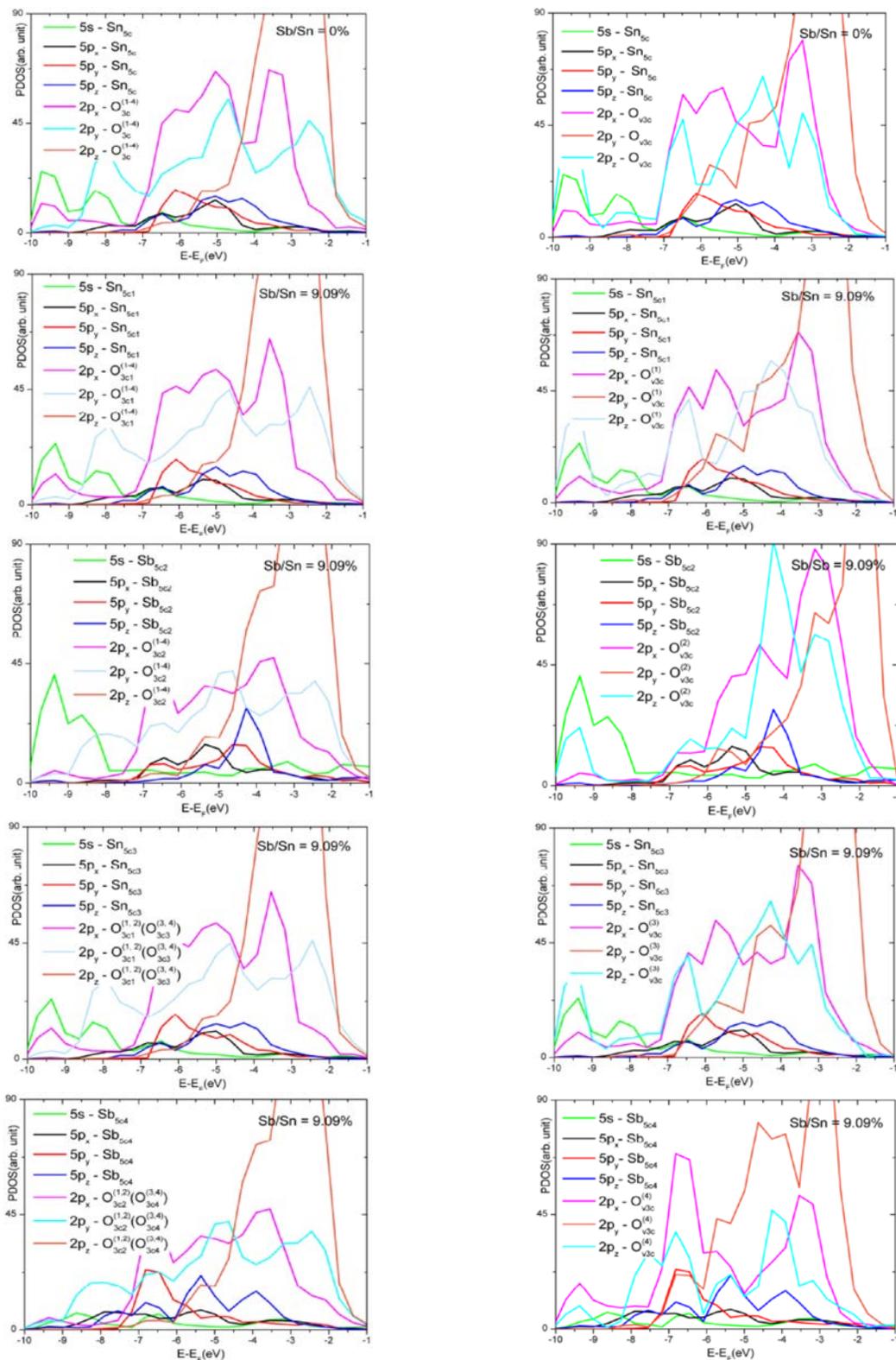


Fig.4.10a: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions Sn_{5c} (Sb_{5c}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0 et 9.09%)

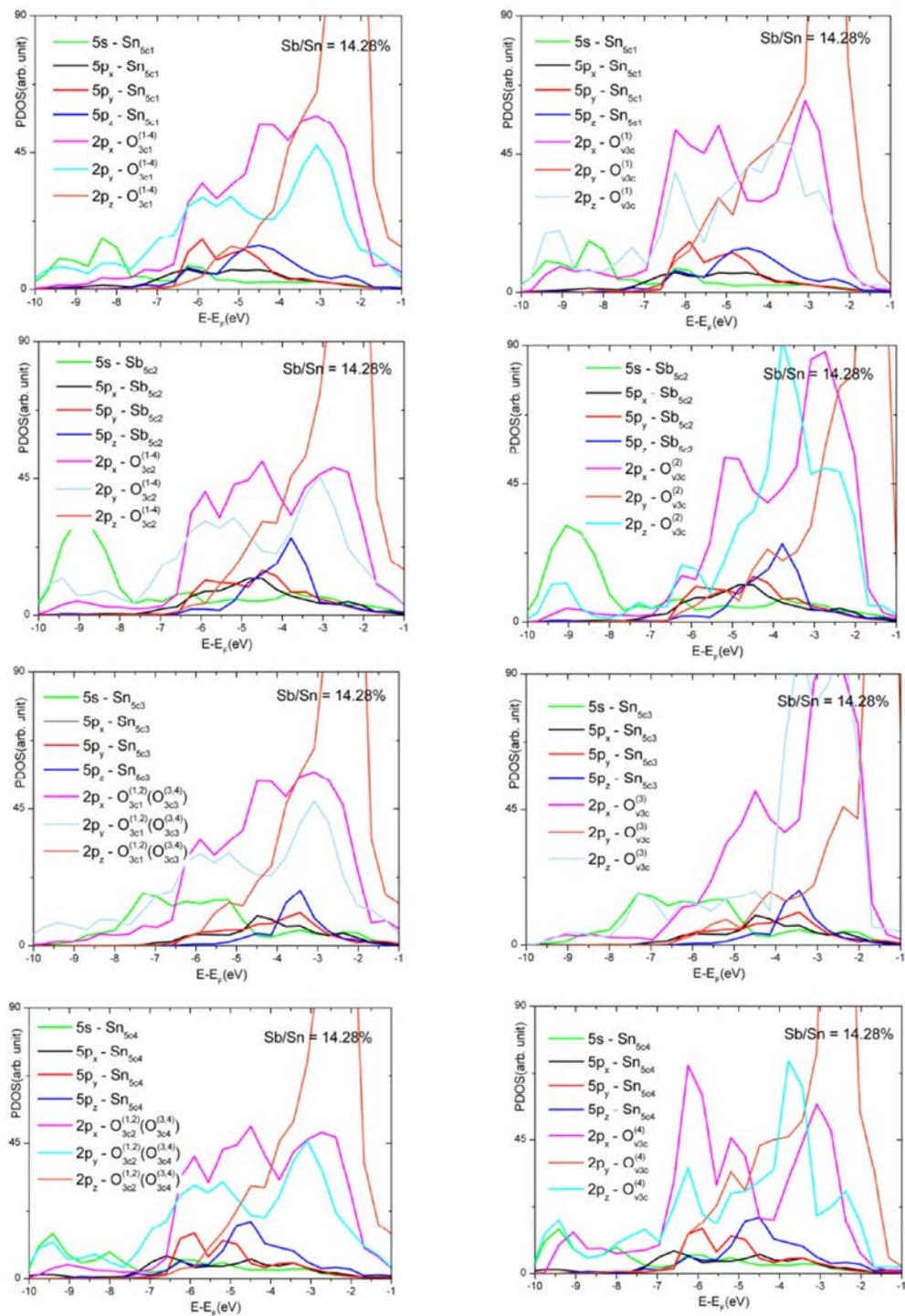


Fig.4.10 b: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions Sn_{5c}(Sb_{5c}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (14.28%)

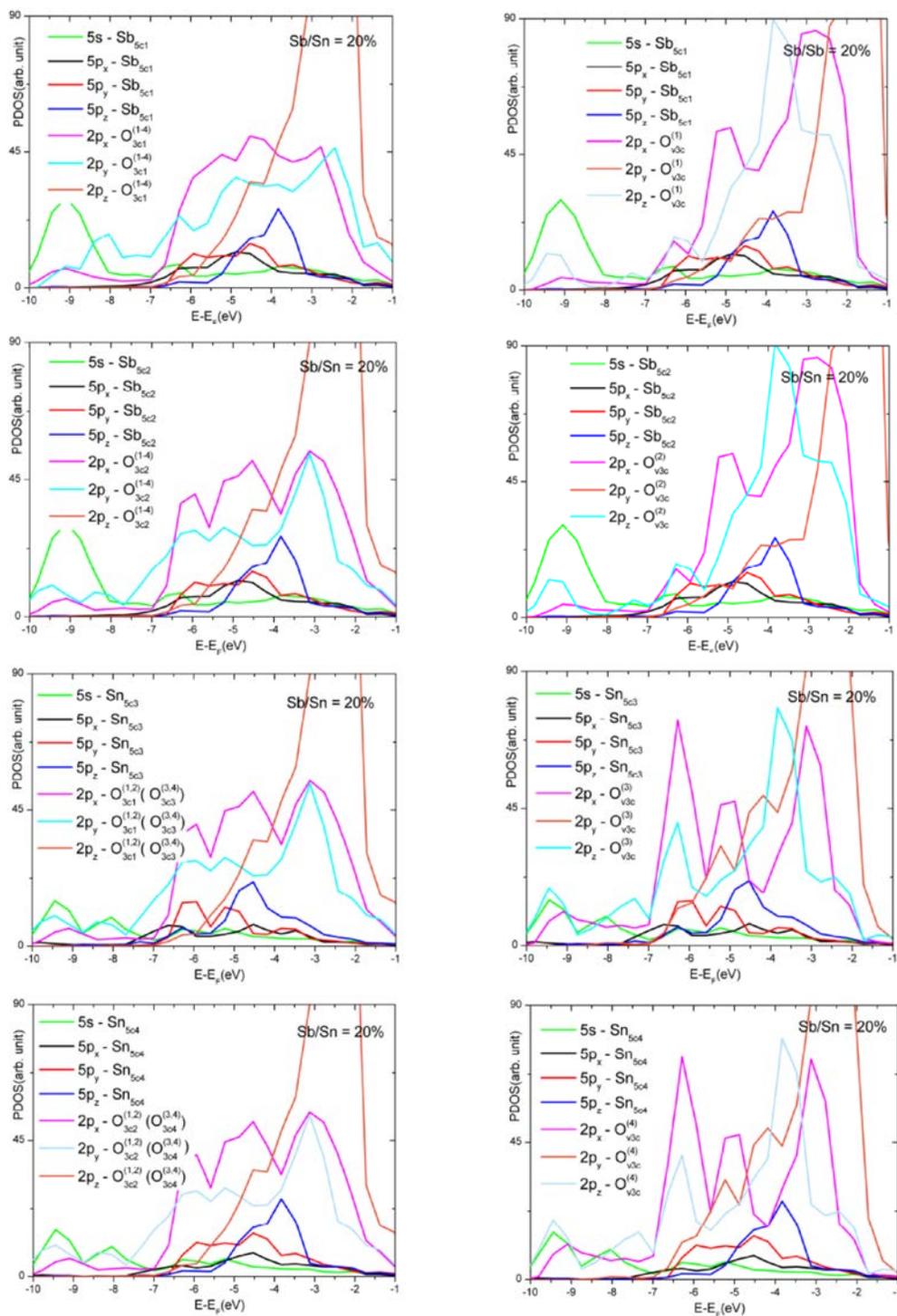


Fig.4.10c: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions Sn_{5c} (Sb_{5c}) en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20%)

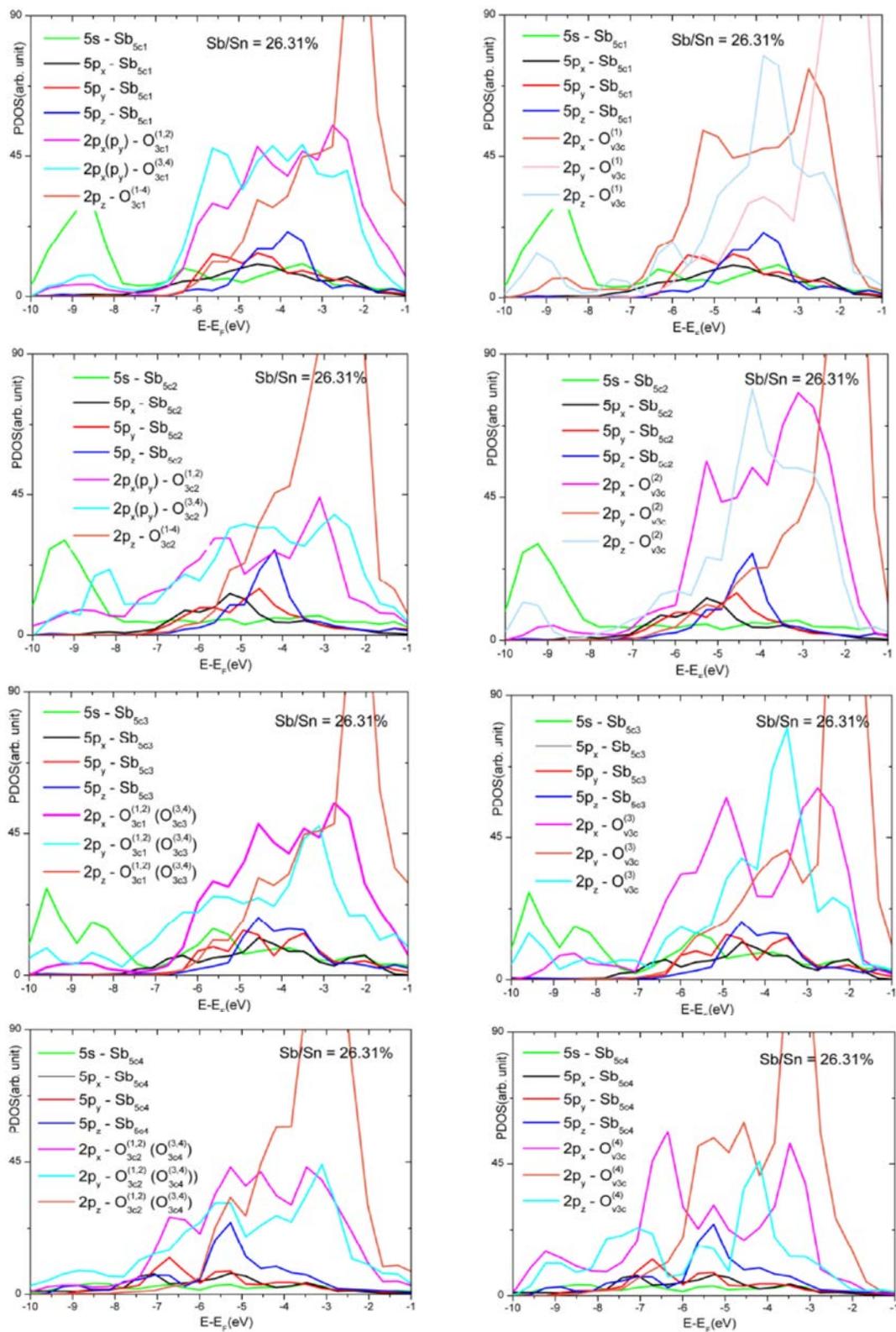


Fig.4.10d: densité d'états projetée sur les orbitales atomiques des atomes d'oxygènes en liaison avec les ions $\text{Sn}_{5c}(\text{Sb}_{5c})$ en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (26.31%)

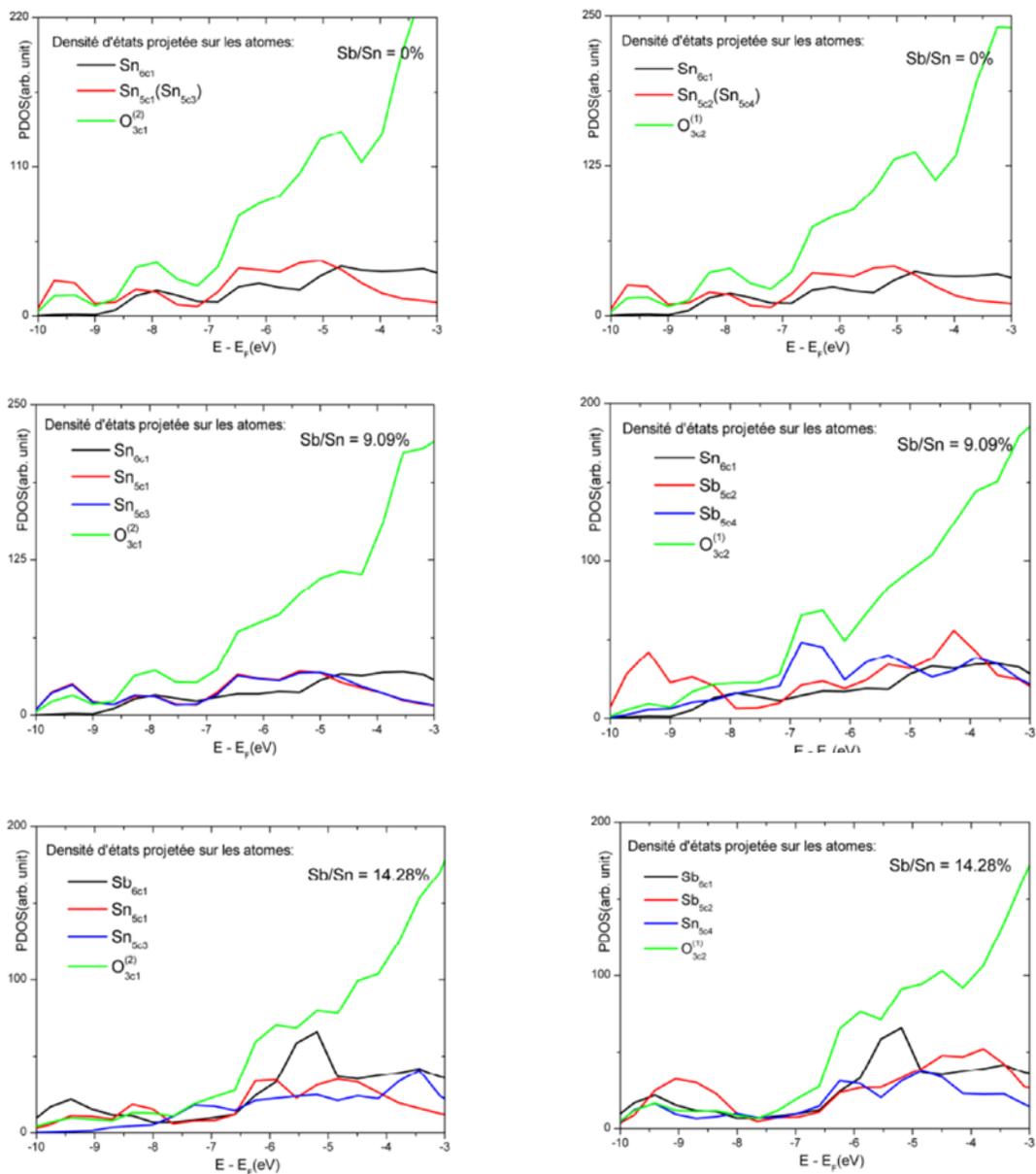


Fig.4.11a: densité d'états projetée sur les atomes en liaison avec les atomes d'oxygènes O_{3c} adjacents aux ions Sn_{6c} et Sn_{5c} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (0, 14.28 et 20 %).

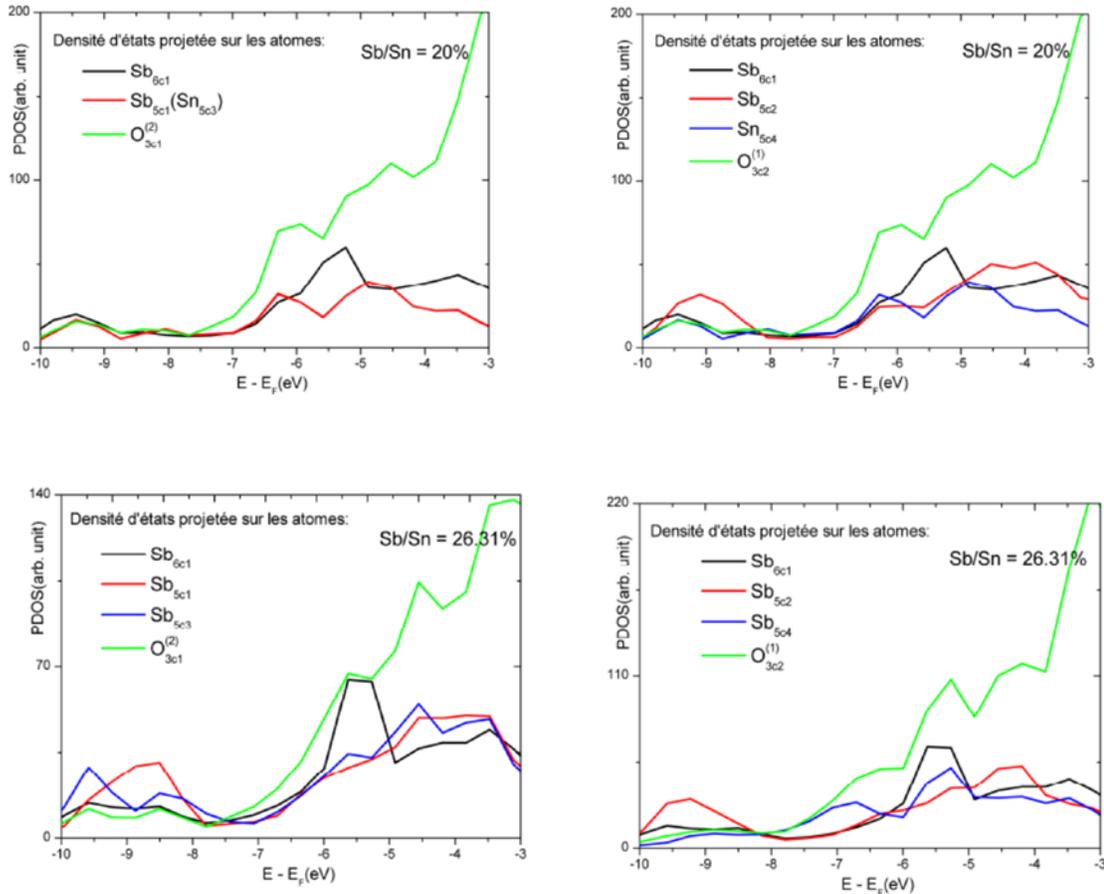


Fig.4.11b: densité d'états projetée sur les atomes en liaison avec les atomes d'oxygènes O_{3c} adjacents aux ions Sn_{6c} et Sn_{5c} en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn (20 et 26.31%).

6. Réactivité et conductivité électrique de la surface $SnO_2(110)$

En conclusion de ce chapitre, Il est intéressant de valoriser nos résultats de calcul DFT on les confrontant aux mesures expérimentales des propriétés en surface de dépôt SnO_2 en couches minces dont la croissance a été réalisée par notre équipe au laboratoire LASICOM.

A la surface $SnO_2(110)$, ils coexistent des cations métalliques (Sn) et des anions oxygènes (O) qui au contact d'un gaz agissent différemment. Les cations métalliques sont des sites acides favorables à l'adsorption de base Lewis tandis que les anions d'oxygènes favorisent la fixation d'acide Lewis. Leur coexistence confère à la surface $SnO_2(110)$ un rôle de premier ordre dans l'adsorption

d'espèces variées. La distribution de la charge en surface est responsable de la réactivité d'une telle surface ou celle des oxydes de métaux en général. Elle est déterminée par l'énergie de gap, le nombre de coordination des ions et à la quantité de la charge dans les sites en surface. Le gap large, en rendant difficile le passage d'électrons de VB vers BC, ne favorise pas la réactivité en surface. De même, les ions à coordination élevée présentent une réactivité faible. De ce fait, l'amélioration de la réactivité à partir de la coordination est très intéressante. D'abord sur le plan expérimental, les agrégats de faibles dimensions sont plus réactifs que les agrégats de grande taille. De plus, s'ils présentent des défauts de structure et une corrugation en surface élevée, leur réactivité est meilleure. Ce qui explique l'utilisation des matériaux solides entre autre SnO_2 sous forme de particules ou en couche mince polycristalline dans la détection gazeuse (§1.5).

Les dépôts SnO_2 en couche mince sur les substrats en verre que nous avons obtenue par la technique CVD présentent des propriétés microstructurales qui sont caractéristiques de réactivité surfacique forte. C'est ce qu'on voit clairement sur les images MEB et AFM des figures (4.12-13). Ils sont polycristallins avec des grains de taille convenable et une rugosité importante en surface (tableau 4.6). De telle morphologie détermine une surface de contact large avec le milieu environnant. De plus, les grains de taille convenable constituent des "réservoirs" pouvant recevoir une concentration élevée d'additifs. Ce sont là des paramètres microstructuraux de surface active qu'on désire avoir dans les applications de détection gazeuse.

Sur le plan théorique, les possibilités offertes par le calcul ab-initio et la modélisation de structures géométriques d'agrégats sont souvent utilisés pour comprendre le comportement de la réactivité en surface. Ainsi, les agrégats réactifs sont représentés par des modèles de super cellules et de clusters contenant des ions à coordinance faible. La procédure consiste à réduire le nombre des proches voisins d'un ou plusieurs ions de la super cellule afin de satisfaire les conditions d'une réactivité meilleure, notamment la redistribution des charges en surface. Outre la création de sites géométriques vacants, La réactivité est traitée aussi à l'aide de modèles d'agrégats contenant des espèces métalliques. L'addition de concentrations appropriées de ces espèces peut

engendrer des reconstructions en surface, des distorsions de longueurs de liaisons et une redistribution de charge. Ce qui a pour effet de favoriser la réactivité surfacique. Plus, les modèles d'agrégats contenant simultanément des additifs métalliques et des sites vacants sont des représentations proches des agrégats réels. Les résultats de calcul effectué sur de tels modèles nous aident à mieux comprendre la relation empirique qui existe entre la réactivité et la distribution de la charge en surface.

Dans la présente étude théorique, l'agrégat est la surface stœchiométrique $\text{SnO}_2(110)$ formé de 144 atomes, de dimensions $(12.744 \times 13.38 \times 9.302) \text{ \AA}^3$ et contenant des atomes additifs Sb. Nos résultats de calculs B3LYP montrent que la substitution des ions Sb aux ions Sn de la surface $\text{SnO}_2(110)$ favorise la réactivité en surface. La présence de sites cationiques nouveaux (Sb), les distorsions importantes des liaisons Sn-O, la redistribution significative de la charge de recouvrement et de la charge de valence sont tous des indicateurs de l'augmentation de la réactivité surfacique.

Les dimensions géométriques de la surface en contact avec le milieu environnant, la mobilité et l'excès d'électrons en surface dans la relation (§1.4) appliquée à une structure polycristalline sont déterminés par la microstructure. De fait, les indicateurs qui contribuent à l'augmentation de la réactivité surfacique sont aussi indicateurs favorables à l'amélioration de la conductivité électrique en surface de SnO_2 . A l'échelle d'un grain de la structure polycristalline de SnO_2 en couche mince, la mobilité et la concentration des électrons dans la relation (§1.4) dépendent de l'énergie E_g . Si les joints de grains constituent une barrière "Shottky" pour les électrons de conduction en réduisant leur mobilité, E_g joue le rôle de barrière de potentiel qui régule la concentration des électrons de BC et dont la largeur détermine le comportement de la conductivité électrique en surface.

La figure 4.14 illustre la variation en fonction de la concentration Sb de la conductivité électrique en surface de dépôt SnO_2 en couche mince. Comme on

peut le constater, la conductivité électrique augmente en fonction du rapport Sb/Sn jusqu'à atteindre une valeur optimale puis elle décroît de nouveau. L'augmentation de la conductivité pour les faibles concentrations de Sb s'explique par la fixation en volume de centres donneurs (Sb^{+5}). Quant à sa décroissance à partir d'une certaine concentration, elle est due à la réduction de Sb^{+5} à Sb^{+3} qui, en s'accumulant en surface, jouent le rôle de centres accepteurs. Les variations de l'énergie de gap et de la concentration des électrons en surface illustrées en fig.4.14 confirment l'amélioration de la conductivité électrique en surface de SnO_2 due à l'additif Sb. Celle-ci passe de $2.29358 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à $9.17431 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ lorsqu'on augmente le rapport de la concentration massique Sb/Sn de 0 à 3%. En théorie, nos calculs B3LYP de la structure électronique montre que l'effet de la présence de Sb est similaire à celui de la mesure expérimentale, notamment le comportement de E_g (fig.4.14). Cette similitude confirme d'une part le choix judicieux de nos critères de calcul (§4.2). D'autre part, nos résultats de calculs DFT réalisés avec un nombre important de paramètres empiriques ne peuvent être que proches de la vérité expérimentale. On peut ainsi expliquer la réduction de E_g observée expérimentalement à l'apparition des états de surface dans le haut de BV à l'intérieur de la bande interdite accentué par le déplacement inéquivalent de BV et CB (§4.4).

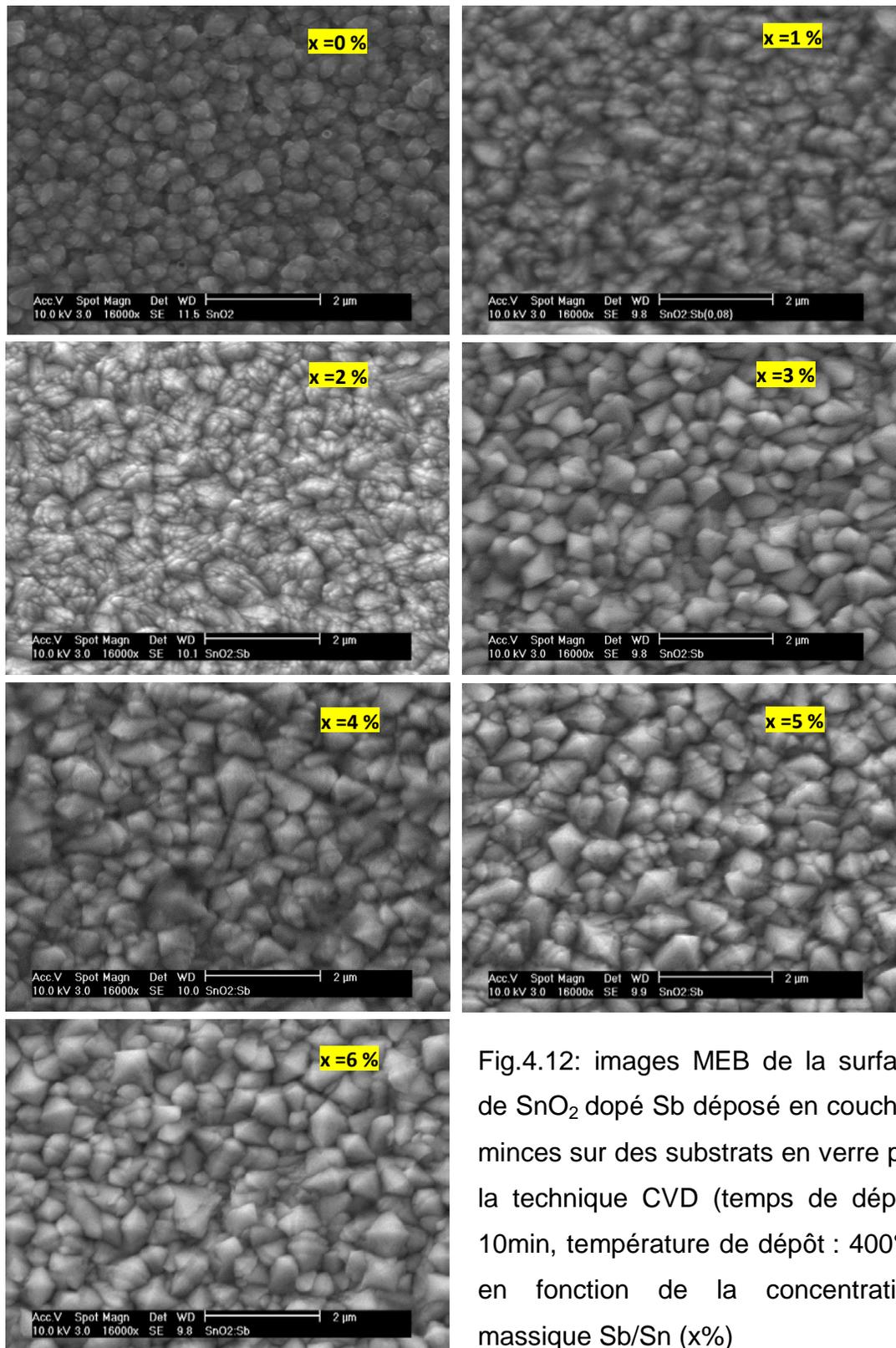


Fig.4.12: images MEB de la surface de SnO_2 dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD (temps de dépôt: 10min, température de dépôt : 400°C) en fonction de la concentration massique Sb/Sn (x%)

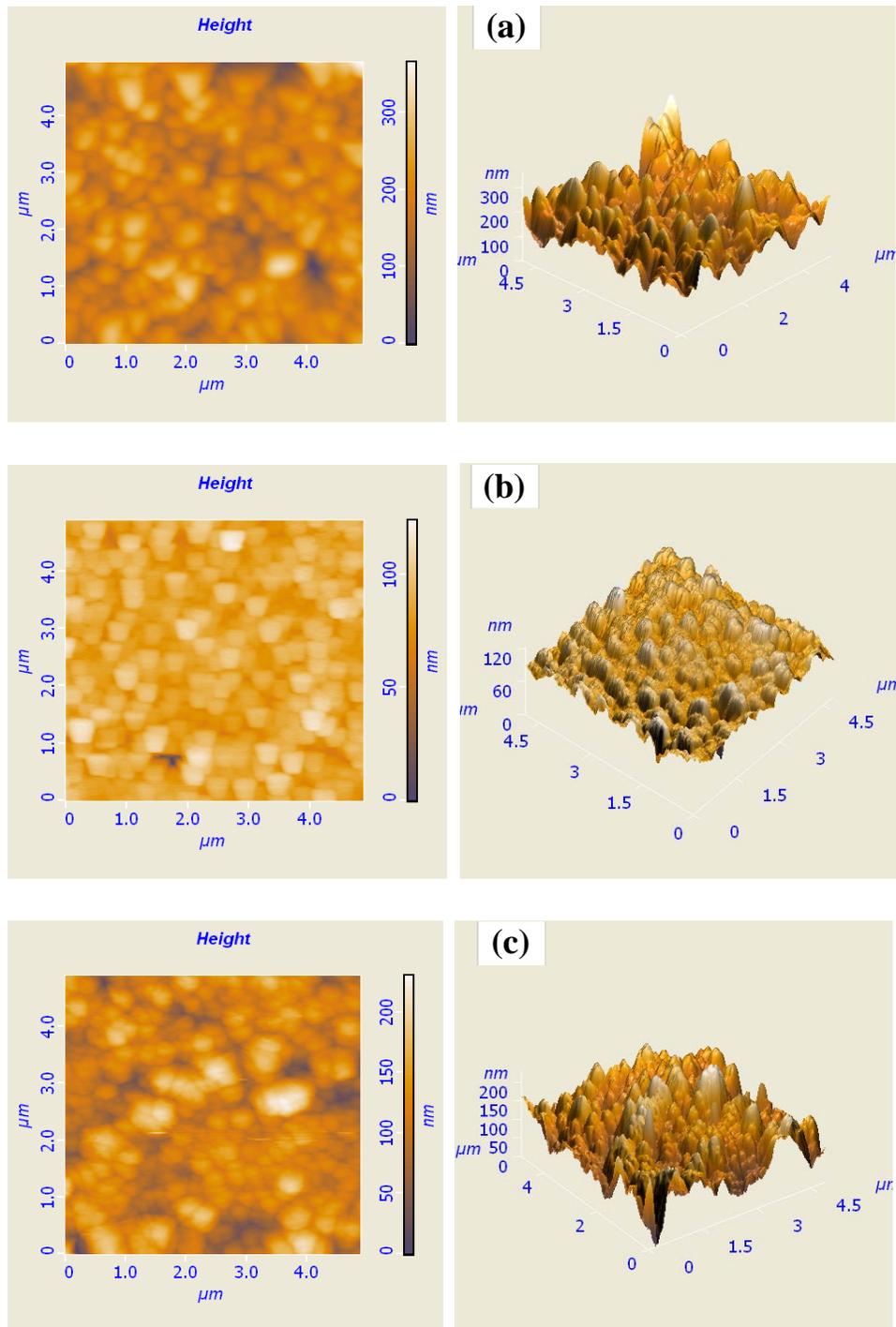


Fig.4.13: images AFM de la surface de SnO₂ dopé Sb déposé en couches minces sur des substrats en verre par la technique CVD (temps de dépôt:10min, température de dépôt: 400°C) en fonction de la concentration massique Sb/Sn = (a) 0%, (b) 3%, (c) 6%.

Tableau 4.6: taille des grains (D) et rugosité (R) de la surface de SnO₂ en couches minces déposées sur des substrats en verre en fonction de la concentration massique Sb/Sn(%)

Sb/Sn (%)	R(nm)	D(nm)
0	87.23	34.6
1	85.49	39.8
2	81.74	40.1
3	78.08	41.0
4	74.81	42.7
5	69.22	45.7
6	66.86	48.3

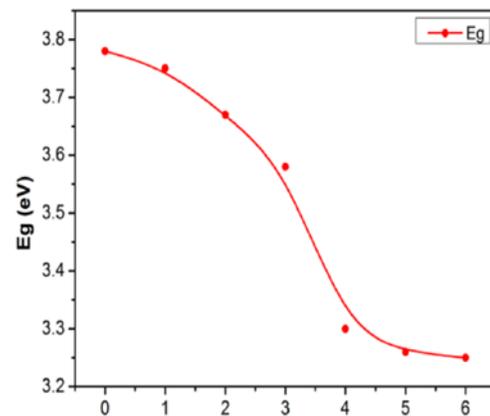
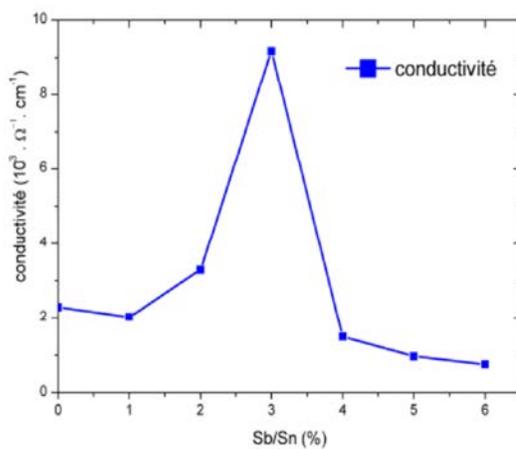
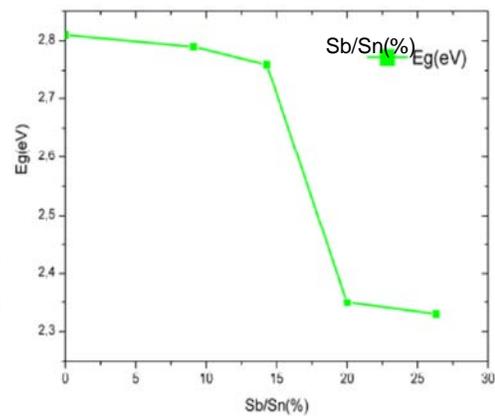


Fig.4.14: conductivité électrique et énergie de gap (a) expérimentale et (b) théorique de la surface de SnO₂ en couches minces en fonction du rapport de concentration atomique Sb/Sn



CONCLUSION GENERALE

L'un des objectifs de cette thèse était d'étudier finement l'effet du dopage de Sb sur les propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de SnO_2 afin de disposer d'éléments à l'échelle atomique permettant d'expliquer l'origine de la variation en fonction de la concentration Sb de la conductivité électrique en surface observée expérimentalement dans SnO_2 en couches minces.

La première partie de notre travail a donc porté sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée. Les valeurs obtenues avec un calcul SCF-LCAO-DFT périodique utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation hybride B3LYP sont en général en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

En se basant sur les résultats obtenus pour la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée, nous avons proposé des modèles géométriques appropriés pour étudier l'évolution en fonction de la concentration Sb des propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de SnO_2 . Une fois les modèles de surface optimisés, cette évolution a pu être étudiée. Nous avons montré qu'en présence de dopant Sb, les propriétés structurales et électroniques de la surface $\text{SnO}_2(110):\text{Sb}$ changent en fonction de la concentration de Sb. L'énergie de relaxation augmente lorsqu'on augmente la concentration de Sb. La relaxation des plans atomiques externes est plus prononcée que dans le cas de la surface stœchiométrique. Elle ne conduit pas à une reconstruction en surface. En revanche, elle induit une redistribution de charge et des distorsions importantes des liaisons Sn-O en surface favorables à la réactivité de la surface $\text{SnO}_2(110)$.

Nous avons montré que la substitution de Sb aux ions Sn conduit à l'apparition des états de surfaces dérivant de l'élément dopant Sb dans la structure de bande d'énergie de la surface (110) de SnO_2 non dopée. La bande d'énergie associée à ces états forme un continuum avec le haut de la bande de valence à l'intérieur de

la bande interdite. Elle s'étale davantage dans la bande interdite avec l'augmentation de la concentration du dopant Sb. L'effet du dopage de Sb sur le bas de la bande de conduction se manifeste par des changements dans la densité d'état. Notamment l'apparition de nouveaux pics dans la densité d'état dérivant principalement des orbitales atomiques de la surface $\text{SnO}_2(110)$ et non de l'élément dopant. Le caractère conducteur Sn-5s de la bande de conduction reste prédominant comme dans le cas de la surface $\text{SnO}_2(110)$ non dopée.

Nous avons montré que l'énergie de la bande interdite subit l'effet de la présence du dopant Sb. En faisant varier le rapport Sb/Sn entre 0 et 26.31%, la largeur de celle-ci décroît de 2.80eV à 2.33eV. Cette décroissance est le fait de la présence de la bande de surface 5s des ions Sb à 5 liaisons dans la bande interdite et de la translation vers les hautes énergies de la bande de valence. La variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la concentration Sb obtenue par le calcul DFT est en bon accord avec nos résultats de mesure expérimentale menée sur les couches minces de SnO_2 déposées par la technique CVD.

Nous avons montré que le dopant Sb joue, selon le site de substitution Sn (site à 5 et 6 liaisons), le rôle de centre donneur ou accepteur. Il s'ensuit que le dopant Sb n'injecte pas d'une manière systématique des électrons de conduction dans la surface hôte. Ceci montre que la variation de la résistivité en surface observée expérimentalement est le fait de la compétition entre la concentration des centres donneurs et des centres accepteurs créés par l'apport du dopant Sb. Dans cette lignée, il faudra conduire des études complémentaires, notamment l'introduction des sites d'oxygènes vacants et des impuretés intentionnelles dans nos modèles de surface pour se rapprocher plus de l'observation expérimentale. Il faudrait, par exemple, étudier l'effet simultané de dopant Sb et le déficit en oxygène sur la conductivité électrique en surface.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. montero, J. herrero, C. guillén. Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010) 212-216.
2. D. M.Trucchi, A. Zanza, A. Bellucci. V. Marotta, S. Orlando. Thin Solid Films 518, 16 (2010) 4738-4742
3. S. M. Huang, Y. Yao, C. Jin, Z. Sun, Z. J. Dong. Displays 29 (2008) 254-259
4. W.H. Brattain et J. Bardeen, Bell systems Tech. J 32 (1953), 1.
5. G. Heiland, Z. Phys., 138 (1954) 459.
6. G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Brinzari, V. Tolstoy, J. Schwank, A. Cornet, J. Morante. Thin Solid Films 467 (2004) 209-214.
7. Seung Yeop Myong and al. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona- Spain 30 June - 4 July 1997.
8. R.R.Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. Physica B 403 (2008)3724-3729.
9. R. Outmzabet, N. Bouras, N. Kesri. Thin Solid Films 515 (2007) 6518–6520
10. V. Hopfe, D. W. Sheel, C.U.M.A. Spee, R. Tell, P. Martin, A. Beil, M. Pemble, R. Weiss, U. Vogt, W. Graehlert. Thin Solid Films 442 (2003) 60-65.
11. T. Boudiar, C. S. Sandu, B. Canut, M. G. Blanchin, V. S. Teodorescu, J. A. Roger. Journal of Sol-Gel Science and technology, 26, (2003) 1067-1070.
12. M.I.B. Bernardi, L. E. Soledade, I. A. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. Thin Solid Films, 405 (2002) 228-233.
13. M. A. Aegerter, A. Reich, DGanz, G. Gasparro, J. Putz, T. Krajewski. Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 123-128.

14. H. Had et al, Solar Energy Materials and Solar Cells, 17 (1988) 407-423.
15. T. Minami, T. Kakumu et al Thin Solid Films 317 (1998) 318-321.
16. B.Thangaraju, Thin Solid Films, 402, 71 (2002).
17. S. S. Hegedus, H. Liang, R. Gordon, 1995 NREL PV Program Review.
18. B. Eugenia. Report on spray-deposited SnO₂-Si:n. Inst. of appl. Physics (1985).
19. S. R. Dhage, V. Samuel, V. Ravi., Journal of Electroceramics 11 (2003) 81-87.
20. R. Kaplan B. Kaplan. Turk. J. Phys 26 (2002) 459-463.
21. P. Hu, H. Yang. Applied Clay Science 48 (2010) 368-374.
22. Y. Wang, M. Aponte et al Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 1057-1060.
23. N. A. Asryan, A. S. Alikhanyan, G. D. Nipan.
Physical Chemistry. Vol 392, N1-3, (2003) 221-226.
24. V. Nehasil, P. Janecek et al Surf. Sci. 532-535 (2003) 415-419.
25. G. Cheng et al. Journal of Crystal Growth 309 (2007) 53-59
26. A. Zima et al Microelectronic Engineering 87(2010) 1467-1470
27. A. S. Ahmed et al Journal of Luminescence 131(2011) 1-6
28. Inerbaev, Kawazoe, and Seal J. Appl. Phys. 107 (2010) 104504
29. Konstanze R. Hahn et al Surface 605 (2011) 1476-1482
30. J. Lee. Thin Solid Films 516 (2008) 1386 – 1390
31. I. Saadeddine et al Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249.
32. S. Lee, B. Park. Thin Solid Films 510 (2006) 154-158.
33. E. Elangovan et al Journal of Crystal Growth, 276 (2005) 215-221.
34. T. Lim, C. Kim, B. Kim et al Journal of Materials in Electronics 16 (2005) 71-76.

35. H. Kim, A. Piqué. *App. Phys. Lett.* Vol 84. No 2. 12 January 2004.
36. J. Ma, X. Hao, S. Huang et al *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 208-213.
37. X. Hao, J. Ma, D. Zhang et al *Appl. Phys.* A75 (2002)397-399.
38. Jin Ma, X. Hao et al *Solid State Communications*, 121 (2003) 345-349.
39. X. Hao, J. Ma et al *Appl. Surf. Sci.* 189 (2002) 157-161.
40. Koichi Suzuki and Mamoru Mizattashi, *Thin Solid Films*, 97 (1982) 119-127
41. R. Pommier, C. Gril and J. Marucchi *Thin Solid Films*, 77(1981) 91-97
42. R. Chandrasekhar, K.L. Choy. *Journal of Crystal Growth* 231 (2001) 215-221
43. L. Luxmann, R. Dobner, *Metall (Berlin)* 34 (1980) 821.
44. R. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, 2nd ed., Interscience, New York, 1964.
45. Y.Huang, G. Li, J. Jiahan feng, Q. Zhang.
Thin Solid Films 518 (2010)1892-1896.
46. E. Elangovan, K. Ramamurthia, *Applied Surface Science*, 249, 183 (2005).
47. K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt.
Phys. Rev. B Vol. 51 N.20 (1995) 13972.
48. J. M. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, and J. M. Gilles
Phys. Rev. B Vol. 42 18(1990) 11914
49. S. Munnix, M. Schmeits, *Electronic structure of tin dioxide surfaces*,
Phys. Rev. B 27 (1983) 7624.
50. S. K. Srivastava, P. Lejay et al *Phys. Rev. B* 82 (2010) 193203.
51. W. Zhi Xiao, L. Ling Wang et al
Solid State Communications 149, (2009)1304-1307

52. C. Wen Zhang, and S. shen Yan, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 232108
53. G. Rahman and V. M. Garcia-Suarez, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 052508
54. N. H. Hong, J. H. Song et al Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 052505
55. H. Yahla, A. Boukra et al Solid State Communications 149 (2009) 2202-2206
56. Gordon A. Alanko et al Journal of Applied Physics 111, (2012) 07C321
57. X.F. Liu, Javed Iqbal et al Applied Surface Science 256 (2010) 448-4492
58. Y. W. Heo, J. Kelly et al
Electrochemical and Solid-State Letters, 7(12) (2004) G309-G312
59. B. W. Licznanski, K. Nitsch et al Sensors and Actuators B79 (2001) 157-162
60. G. Korotcenkov, I. Boris et al Sensors and Actuators B182 (2013) 112-124
61. Jian Xu, Shuiping Huang, Zhanshan Wang
Solid State communications 149 (2009) 527-531
62. Wei Liu, Xiaoping Cao, Yongfa Zhu, Lili Cao
Sensors and Actuators B66 (2000) 219-221
63. Viviany Geraldo, Luis V. A. Scalvi et al
Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006)1410-1415
64. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi
Solid State Communications 130 (2004) 523- 527
65. Keun-Soon Kim, Seog-Young Yoon et al
Surface and Coatings Tehnology 138 (2001) 229-236
66. A. Beltraín, J. Andre´s, E. Longo, E.R. Leite Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 635.
67. J. Oviedo, M.J. Gillan Surf. Sci. 463 (2000) 93
68. P.A. Mulheran, J.H. Harding Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 1 (1992) 39

69. B. Slater, C.R. Catlow, D.H. Gay, D.E. Williams, V. Dusastre, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10644.
70. W. Bergermayer, I. Tanaka, Reduced SnO₂ surfaces by first-principles calculations, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 909
71. M. Batzill, A.M. Chaka, U. Diebold, Oxygen chemistry of a gas sensing material: SnO₂(101), Europhys. Lett. 65 (2004) 61
72. S. Haireche , A. Boumeddiene , A. Guittoum, A. El Hdiy , A. Boufelfel , * Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 871-876
73. David F. Cox, Teresa B. Fryberger, and Steve Semancik Physical Review B 38 (1988) 2072
74. Matthias Batzill, Khabibulakh Katsiev, Ulrike Diebold Surface Science 529 (2003) 295-311
75. A. Atrei, E. Zanazzi, U. Bardi, G. Roviida Surface Science 475 (2001) L 223 - L 228
76. Tapio T. Rantala,*, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 103-107
77. Matti A. Maki-Jaskari, Tapio T. Rantala ,V.V. Golovanov Surface Science 577 (2005) 127–138
78. Tapio T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto Surface Science 420 (1999) 103–109
79. Tuomo S. Rantala , Tapio T. Rantala , Vilho Lantto , Sensors and Actuators B 65 (2000) 375–378
80. J. Oviedo, M.J. Gillan Surface Science 513 (2002) 26–36

81. A. Beltrán, J. Andrés, J. R. Sambrano, and E. Longo
J. Phys. Chem. A 2008, 112, 8943–8952
82. Liping Li, Junjie Liu, et al Nanotechnology 20 (2009) 155706
83. Yoichi Yamaguchia, Kenji Tabatab, Tatsuaki Yashimac Journal of Molecular
Structure: THEOCHEM 714 (2005) 221–233
84. Chang-wen Zhang, Pei-ji wang, Feng Li
Solid State Sciences 13 (2011) 1608-1611
85. Wei lin , Yong-Fan Zhang et al J. Chem. Phys. 124 (2006) 054704
86. Konstance R. Hahn , Antonio Tricoli et al
Surface Science 605 (2011)1476-1482
87. N. Yamazoe, Sensors et Actuators, B 5 (1991) 7-19
88. G. Heiland Sensors and Actuators, 2 (1982) 343-361
89. C. Kittel, Physique de l'état solide, 5^e édition, Dunod, Paris (1983).
90. International tables for X-ray Cristallography, I, (1969) p273.
91. O. Rabin, Y.M. Lin, M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 81.
92. E. Wigner and F. Seitz, Physical Review 46 (1934) 509
93. J. C. Slater, Physical Review 45 (1934) 794
94. J. C. Slater and H. M. Krutter Physical Review 47 (1935) 559
95. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski and E. Wigner,
Physical Review 50 (1936) 58
96. J. C. Slater Physical Review 51 (1937) 846

97. J. C. Slater *Physical Review* 92 (3) (1953) 603
98. W. Kohn and N. Rostoker *Physical Review* 94 (5) (1954) 1111
99. J. C. Slater and G. F. Koster *Physical Review* 94 (6) (1954) 1498
100. D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 89, 111 (1928)
101. V. Fock *Z. Physik*, vol. 61, p. 126 (1930)
102. C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618
103. P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864
104. E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 (1926) 361
105. M. Boen, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457
106. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 35 (1930) 210
107. J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phy.* 22 (1954) 571
108. C. C. J. Roothaan, *Revs. Modern Phys.* 23 (1951) 69
109. S. L. Cunningham *Phys. Rev B* 10 (12) (1974) 4988
110. H. J. Monkhost and James D. Pack *Phys. Rev B* 13 (12) (1976) 5188
111. L. H. Thomas, *Proc, Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927)
112. E. Fermi, *Zeit, f. Physik* 48, 73 (1928)
113. P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 376 (1930)
114. W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133
115. T. Ziegler. *Chem Review A*, N91, (1991) 651-667
116. A.D. Becke. *J.Chem.Phys*, V88, N2, (1988) 1053-1062
117. A.D. Becke. *Phys. Review A*, V38, N6, (1988) 3098-3100

118. J. P. Perdew, J.A.Chevary, S. H. Vosko and al.
Phys. Review B, V46, N11, (1992) 6671-6687
119. A.D. Becke. J.Chem.Phys, V98, N7, (1993) 5648-5651
120. J. P. Perdew, and Y. Wang. Phys. Review B, V45 , N23 (1992) 13244-13249
121. J.P. Perdew. Phys. Review B, V33, N12, (1986) 8822-8824
122. M. D. Towler, A.Zupan and M.Causà.
Computer Physics Communication. V98, 181-205, (1996).
123. J.K.Labanwski and J.W.Andzelm. Density Functional Method in Chemistry,
Springer-Verlag, New-York (1991).
124. J. C. Slater, Phys. Rev 81 (1951) 385
125. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211
126. J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B23 (1981) 5048-5079
127. D. M. Ceperley and B. J. Alder Phys. Rev. Lett. 45, 7, (1980) 566-569
128. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789
129. V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N. M.
Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL03
User's Manual, University of Torino, 2003.
130. F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600
131. T. M Klapotke and A. Schulz. Quantum chemical methods in main-group
chemistry, Jhon Wiley & sons (1998).
132. K. O. Ohata, H. taketa and S. Hunzinaga. Journal of the Physical Society of
Japan, V 21, N11 (1966) 2306-2313
133. J.B.Collins and P. V. R. Schleyer. Journal of Chem-Phys,
V64, N12, (1976) 5142-5151.

134. R.Ditchfield, W.J.Hehre and J,A,Pople.
Journal of chemical Physics V54, N2, (1971) 724-728
135. W.J.Pietro. E.S. Blurock and al.
Inorganic chimistry, V20, N11, (1981) 3650-3654
136. W.J.Pietro, B.A.Levi, W.G.Hehre and R.F.Stewart.
Inorganic chimistry vol, 19 N8, (1981) 225-229
137. W.J.Henre, R.F.Stewart and J.A.Pople.
Journal of Chem Phys, vol 51-N6, (1969) 2657-2646
138. J.S.Binkley, J.A.Pople and W.J.Hehre.
Journal of American Chemical Society, 102-3, (1980) 939-946
139. M. S. Gordon J.S.Binkley, J.A.Pople and W.J.Hehre.
Journal of American Chemical Society .104-3, (1982) 2797-2803
140. P. Durand, J.C. Barthelat, Theoretica Chimica Acta 38 (1975) 283
141. Y.Bouteiller ,C.Mijoule, J.C.Barthelat and M.Nizam.
Molecular physics vol 65, N2, (1988) 295-312
142. W.R.Wadt and P.J.Hay. Jour of Chem. Phys. vol 82, N1, (1985) 284
143. P. J. Hay and W. R.Wadt. J. chem. Phys. vol 82, N1, (1985) 299
144. P. J. Hay and W. R.Wadt. J. chem. Phys. vol 82 (1985) 270
145. R. S. Mulliken. The Journal of Chemical Physics.V23, N10, 1841-1846 (1955).
146. R. S. Mulliken. The Journal of Chemical Physics.V23, N10, 2343-2346 (1955).
147. H. B. Schlegel, J. Comp. Chem. 3 (1982) 214
148. B. Civalleri, Ph. D'Arco, R. Orlando, V. R. Saunders, R. Dovesi,
Chem. Phys. Lett. 348 (2001) 131-138

149. F. R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo, *Surface Science* 511 (2002) 408-420
150. F. Ciriaco, et al., *Journal of Chemical Physics* 303 (2004) 55-61
151. F. R. Sensato, R. Custodio, E. Longo, A. Beltran, A. Juan, *Catalysis Today* 85 (2003) 145
152. J. R. Sambrano, G.F. Nobrega, C.A. Taft, J. Andres, A. Beltran, *Surface Science* 580 (2005) 71.
153. J. C. Boettger *Phys. Rev.* 49 (23) (1994) 16798
154. P. A. Mulheran and J. H. Harding, *Mod. Sim. Mat. Sci. Eng.*, 1 (1992) 39
155. M. Melle-Franco, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 461 (2000) 54.
156. I. Manassidis, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich, 339 (3) (1995) 258-271
157. J. Oviedo, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 467 (2000) 35.
158. A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rerat, H. Belkhir *Applied Surface Science* 284 (2013) 581– 587
159. S. T. Chang, I. C. Leu, M.H. Hon *Journal of Crystal Growth* 273 (2004) 195-202
160. Jianhua Wang, Guanghuni Peng, Yuzhong Guo, Xikun Yang *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition* 23 (2008) 95-99
161. A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov, J. Arbiol, L. Calvo, A.M. Gaskov, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1359-1362
162. V.B. Zaytsev, A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.A. Dobrovolsky, L. Calvo, A.M. Gaskov, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 386-390.

163. E.R. Leite, et al., *Thin Solid Films* 449 (2004) 67
164. Y. Wang, et al., *Sensors and Actuators B* 145 (2010) 84
165. F. Bouamra, A. Boumeddiene, M. Rerat, H. Belkhir
Applied Surface Science 269 (2013) 41– 44
166. K. Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi,
Chemical Physics Letters 492 (2010) 119-122
167. Dong-won Choi, Jin-Seong Park, *Surface and Coatings Technology* (2014),
doi: 10.1016/j.surfacoat.2014.02.012

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



First principles calculations of magnetic properties of Rh-doped SnO₂(1 1 0) surfaces

F. Bouamra^{a,*}, A. Boumeddiene^a, M. Rérat^b, H. Belkhir^c

^a Physics Department, LASICOM, Blida University, Algeria

^b IPREM UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

^c Physics Department, LESIMS, Annaba University, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 May 2012

Received in revised form

27 September 2012

Accepted 28 September 2012

Available online 16 October 2012

Keywords:

Density functional calculations

Ferromagnetic

Magnetic moment

Transition metal

Rh-doped SnO₂(1 1 0)

ABSTRACT

The magnetic properties of Rh-doped SnO₂(1 1 0) surface over a range of atomic Rh/Sn ratio from 9.09% to 26.31% have been calculated using a density functional theory (DFT) at the B3LYP level, as well as the spin-polarized total and projected density of states (DOS) of Rh atoms nearest-neighboring O and next-nearest neighboring Sn ions. An analysis of Mulliken population has been also done at the surface of SnO₂ in presence of the defects.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tin dioxide is nominally a large-band insulator ($E_g = 3.6$ eV) used widely as a component in microelectronic devices like gas sensor, varistor and catalyst [1].

Its properties depend on oxydo-reduction reactions at the oxide surface, the (1 1 0) plane being known as the most stable one [2].

Several studies have focused on films and bulk samples of tin oxide SnO₂ doped with transition metal (TM) ions for their new area of spintronics application [3]. Doping may play a role in tailoring the magnetic properties and improving the electronic conductivity of the catalyst support. SnO₂ is generally doped with elements selected from group 5A and 6B of the periodic table, such as Sb, F, Co, N and Ce [5–9]. For ferromagnetic properties, SnO₂ is doped with elements of transition metals [3,4].

Pd/SnO₂ system is often studied and discussed, but almost no information is available on Rh-doped SnO₂ [10]. However, we can mention the works of Lee et al. [11], Auton and Budy [12], and Licznarski et al. [13] on thick films. In the first one, they have prepared the gas sensitive composition by a precipitation method where Rh is used as a catalyst for methane detectors. In the second paper, they have impregnated SnO₂ thick-film with solution of rhodium

chloride; they used Rh as a catalyst for carbon monoxide sensor. The last one presents the effect of rhodium surface doping on dc and ac properties of SnO₂ gas sensors, the measurements reveal anomalous behavior of the sensors.

In this paper, our goal is to add an important investigation of Rh-doped SnO₂(1 1 0) stoichiometric surfaces with different concentrations of Rh ions Sn_{48-x}O₉₆Rh_x ($x = 2, 3, 4, 5$). The calculated results show that the presence of Rh atoms induces a magnetic moment in the supercell. For comparison, calculation for pure SnO₂(1 1 0) stoichiometric surface were performed. The paper is organized as follows, in Section 2 we give computational details (basis sets, methods and other technical aspects), results and discussion are presented in Section 3, and the conclusion is in the final section.

2. Computational details

The first-principle calculations are performed using the CRYSTAL03 code [14] with the B3LYP functional of DFT (Becke's three parameters hybrid non-local exchange functional [15] combined with the Lee-Yang-Parr gradient-correlation functional [16]). Sn and O have been described with the pseudo-potential basis set of Durand and Barthelat's [17], and Rh by the Hay and Wadt [18,19] small core basis set. Brillouin zone integrations were performed by using the well-converged $4 \times 4 \times 1$ k-point grids, corresponding to nine k-points in the IBZ.

* Corresponding author. Tel.: +213 (0) 5 52 44 65 37; fax: +213 025 43 36 42.
E-mail address: Khalifaiza@yahoo.fr (F. Bouamra).

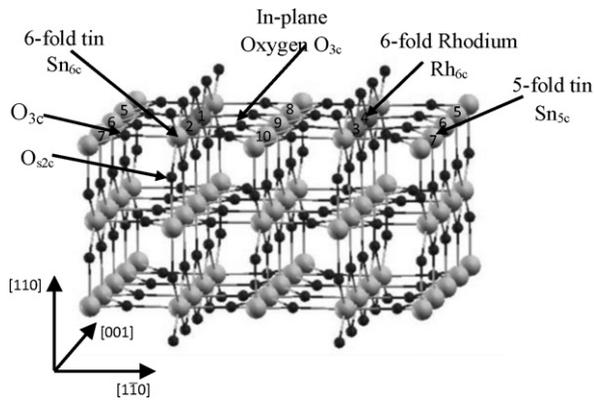


Fig. 1. Perspective view of Rh-doped SnO₂(1 1 0) surfaces. Oxygen and tin atoms are represented, respectively, by small and big spheres. Atoms from 1 to 10 represent Sn atoms substituted with Rh.

The SnO₂(1 1 0) surface adopts a rectangular Pmm2 structure with lattice parameters $a = 3.186 \text{ \AA}$ and $b = 6.69 \text{ \AA}$. The unit cell contains 17 atoms, 6 metal atoms Tin (Sn) and 11 atoms Oxygen (O). A supercell corresponding to the specific rhodium concentration is built of $(4 \times 2 \times 1)$ unit cells containing nine layers of 48 Sn and 96 O (see Fig. 1).

The outer layer is composed of two-coordinate oxygen anions O_{2c} which occupy bridging positions between fully coordinated tin cations Sn_{6c} located in the second layer. The second atomic layer

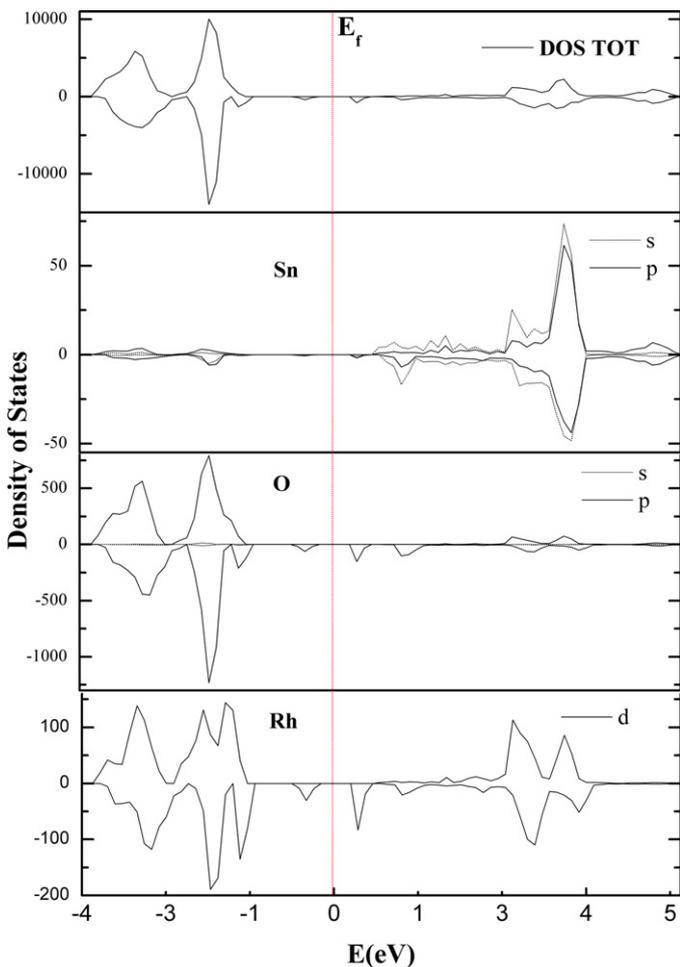


Fig. 2. Electronic density of states of Sn₄₄O₉₆Rh₄.

also exposes unsaturated five-coordinate Sn_{5c} as well as three-coordinate O_{3c}. The third atomic layer is constituted of sub-bridging oxygen O_{2c}. The Rh atoms are substituted with Sn_{6c} and simultaneously with Sn_{5c} and Sn_{6c} in all cases of doping.

Mulliken population analysis was used in this work to describe the charge distribution and overlap populations. The XCrystDen [20] program was used to plot the density of state (DOS) diagrams.

3. Results and discussion

To study the magnetic ordering in Rh-doped SnO₂(1 1 0), the Sn_{48-2x}O₉₆Rh_{2x} ($x = 2, 3, 4, 5$), $(4 \times 2 \times 1)$ supercells are used by replacing Sn_{6c} (1–4) and Sn_{5c} (5–10) with Rh atoms, the corresponding concentrations being 9.09%, 14.28%, 20% and 26.31% (see Fig. 1), which are close to the experimental concentrations for thin films [10,21]. This concentration favors a spin-polarized state and the corresponding total energies are 58, 64, 69 and 75 meV, respectively, larger than the total energy of non-doped SnO₂(1 1 0) surfaces 46 meV, indicating thereby that the ground state of Rh-doped SnO₂(1 1 0) is stable.

All structures considered are relaxed with a weak variation of lattice parameters compared to the experimental values ($a = 3.186 \text{ \AA}$ and $b = 6.69 \text{ \AA}$). It is found that the substitution of Rh with Sn atoms leads to a relaxation in the z direction. The differences between the positions of atoms before and after optimization are less than 0.15 Å, except Sn_{5c} (6 and 9) for which $\Delta z = -1 \text{ \AA}$. We have also noted a weak variation of bond length between Rh and O atoms, which can be related to the small difference between the ionic radii of Sn and Rh.

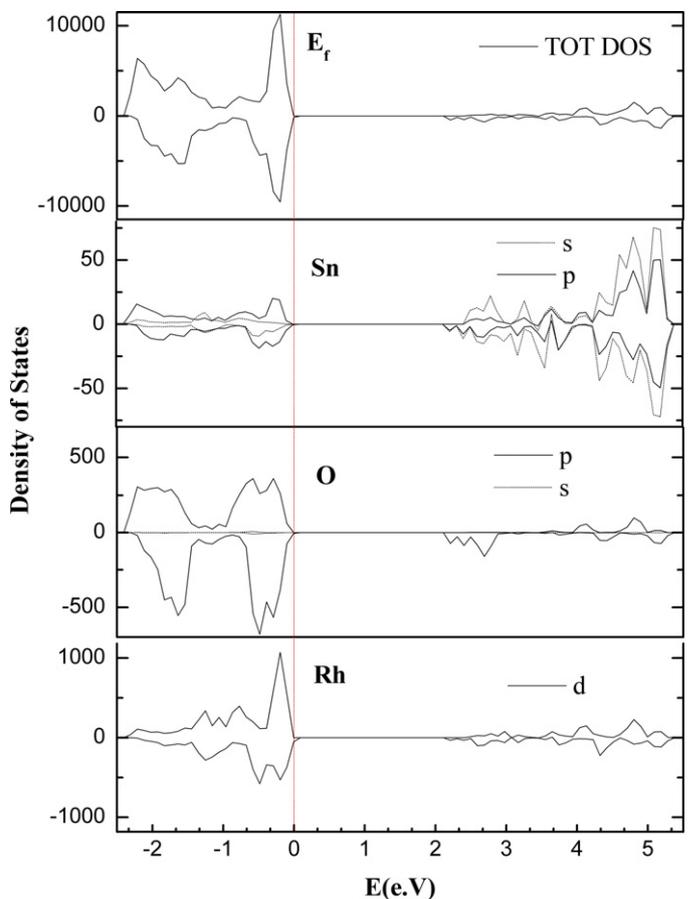


Fig. 3. Electronic density of states of Sn₄₂O₉₆Rh₆.

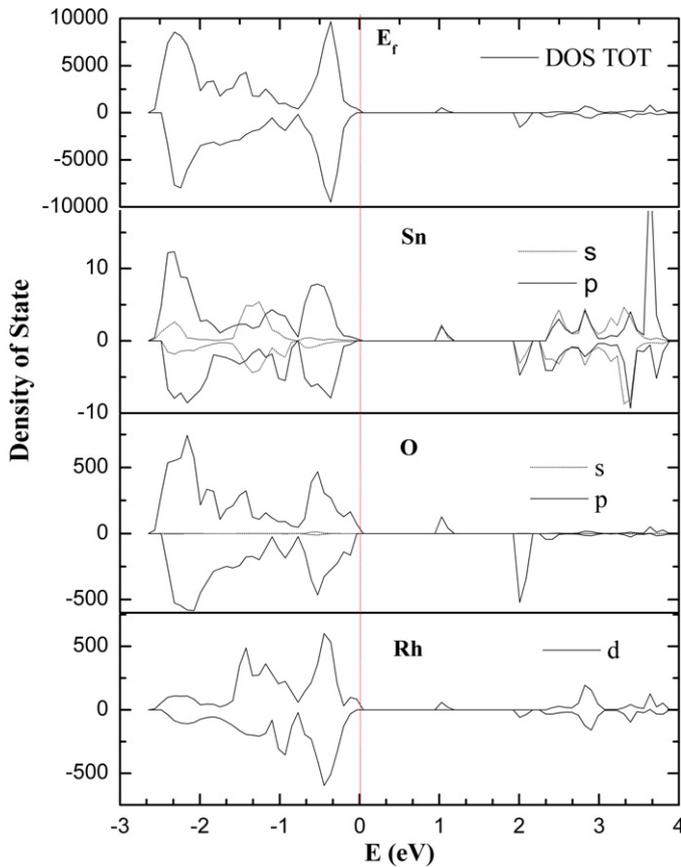


Fig. 4. Electronic density of states of $\text{Sn}_{40}\text{O}_{96}\text{Rh}_8$.

The total magnetic moment of the supercell is equal to $4\mu_B$ for the 0%, 9.09% and 20% Rh-doped crystals, $6\mu_B$ for 14.28% and $10\mu_B$ for 26.31% (see Table 1). Indeed, the calculated magnetic moment per atom varies with the variation of concentration. For 9.09%, in which four Rh atoms are substituted with four Sn_{6c} atoms, the total magnetic moment is distributed between Rh_{6c} ($0.28\mu_B$), O_{52c} ($0.25\mu_B$), and the most outer O_{2c} atoms ($0.84\mu_B$). For 14.28%, 20% and 26.31% the magnetic moment for the most outer O_{2c} atoms is between $0.70\mu_B$ and $0.90\mu_B$, for Rh_{5c} the magnetic moment is $0\mu_B$, but for Rh_{6c} it is equal to $0.34\mu_B$ for 14.28%, $0.37\mu_B$ for 20% and $0.40\mu_B$ for 26.31%. We note that, the more the concentration increases, the more the total magnetic moment is distributed between several neighboring atoms of Rh. We observe that a weak value of the magnetic moment appears on Sn_{5c} ($0.01\mu_B$) for 20% of defects, and on O_{3c} ($0.32\mu_B$) for 26.31%. This can be explained by the presence of small clusters of Rh inducing a magnetic moment at the $\text{SnO}_2(110)$ surfaces.

To examine the long-range magnetic coupling of magnetic moments in the $\text{Sn}_{48-2x}\text{O}_{96}\text{Rh}_{2x}(110)$ surface, we have calculated the difference between anti-ferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) spin-ordering energies for the four configurations (see Table 1). Results show that ΔE is positive and

Table 1
total magnetic moment, gap energy and energy difference between AFM and FM spin-ordering for Rh concentrations from 0% to 26.31%.

	μ (μ_B)	E_g (eV)	ΔE (eV)
0%	4	1.75	–
9.09%	4	2.68	1.96
14.28%	6	2.88	1.88
20%	4	2.65	0.21
26.31%	10	2.17	0.36

weak which signifies that all our cases are slightly ferromagnetic; the magnetic moments of the Rh dopants favor significantly the FM state and the augmentation of number of Rh atoms in the supercell (diminution of distance between Rh atoms) decreases the values of ΔE .

To further clarify the origin of magnetic moment, the spin-polarized total density of states (DOS) and projected DOS (PDOS) of Rh atoms, nearest-neighboring oxygen atoms and the next-nearest neighboring tin atoms, are shown for all cases of Rh-doped $\text{SnO}_2(110)$ surfaces.

The total and partial densities of states for 0%, 9.09%, 14.28%, 20% and 26.31% are shown in Figs. 2–6. The presence of the 4d states of Rh in the conducting band overlapping well with Sn 5s and 5p states points out the existence of an ionic-type interaction between Sn and Rh ions. The figures show that Rh 4d states are mainly mixed with O 2p states in the valence band, and overlap slightly with O 2p, Sn 5p and 5s states above the Fermi level, E_f . This hybridization at E_f yields transfer of electrons from nearest neighboring O ions to Rh 4d states. This means that magnetic orbital coupling extends to the nearest-neighboring O atoms from Rh dopant center. In all cases, the main contribution to the magnetic moment comes from Rh atoms, the nearest-neighboring O atoms and the next-nearest Sn atoms.

From the Mulliken population analysis (PPAN), the degree of oxidation of Rh and nearest O and next-nearest Sn neighboring atoms has been calculated and reported in Table 2. We note that the Rh ($\sim 1.1|e|$) ions have an oxidation lower than Sn ones ($\sim 2.3|e|$), and the oxidation degree of O ions has not changed, which means that Rh dopant decreases the free conduction electrons at the surface of SnO_2 and increases its insulator character. This is confirmed also

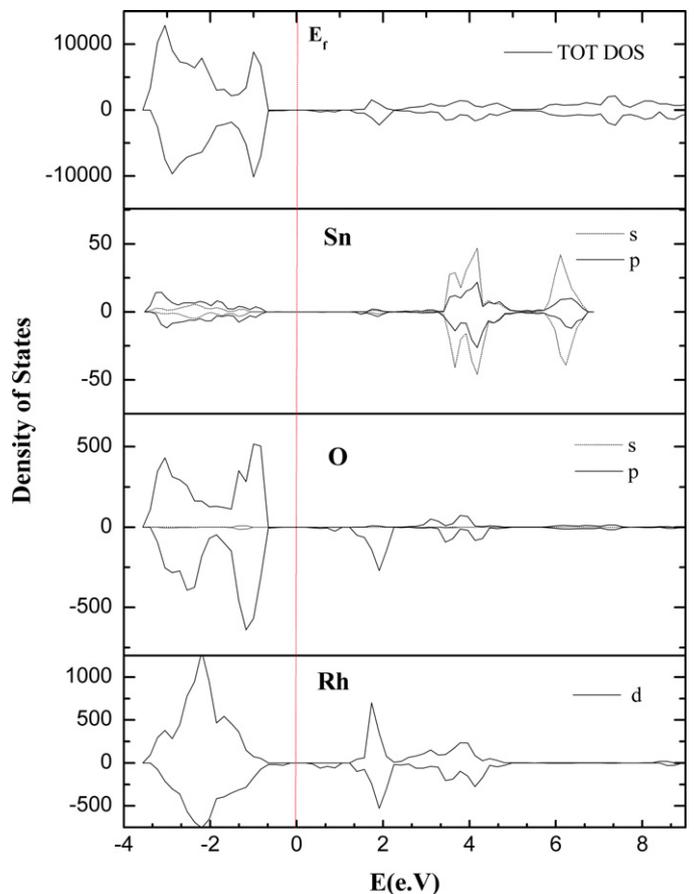


Fig. 5. Electronic density of states of $\text{Sn}_{38}\text{O}_{96}\text{Rh}_{10}$.

Table 2
Oxidation states of the ions Rh, neighboring O ions and next-neighboring Sn ions.

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

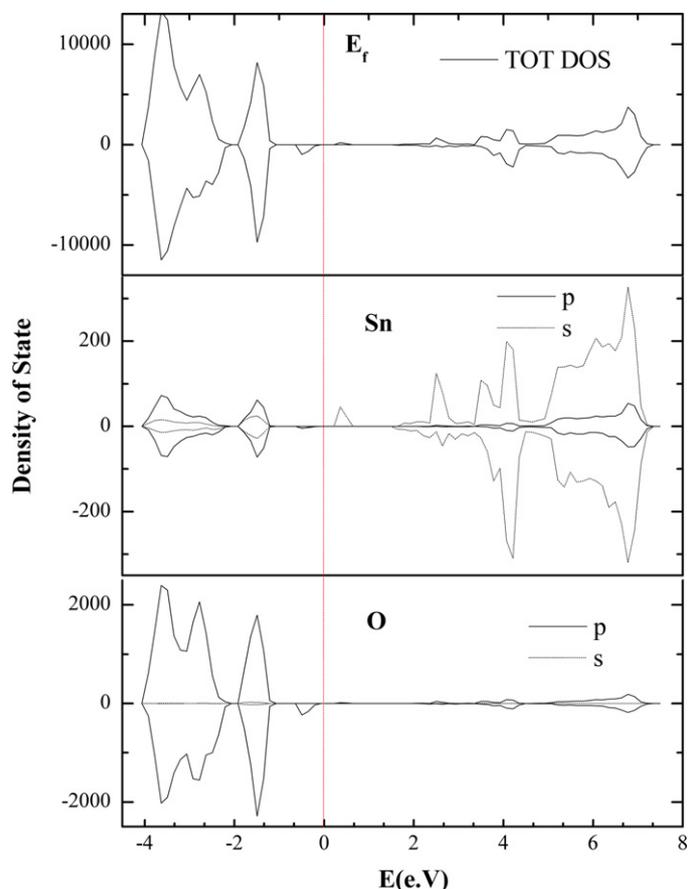


Fig. 6. Electronic density of states of Sn₄₈O₉₆.

with the variation of gap energy, from 1.75 eV for the pure crystal to more than 2 eV for the doped ones (see Table 1).

4. Conclusions

To summarize, we have studied Rh doped SnO₂(110) surfaces with density functional theory calculations for different concentrations of Rh. It has been shown that Rh impurities substituted with Sn ions acquire magnetization with important value of magnetic moment due to the Rh 4d states hybridized with O 2p states in the vicinity of the Fermi level. The long-range ferromagnetic coupling is verified in the present work. The Mulliken population analysis shows that the presence of Rh-dopant on the surface (110) of SnO₂ decreases the number of free electrons and makes it less metallic.

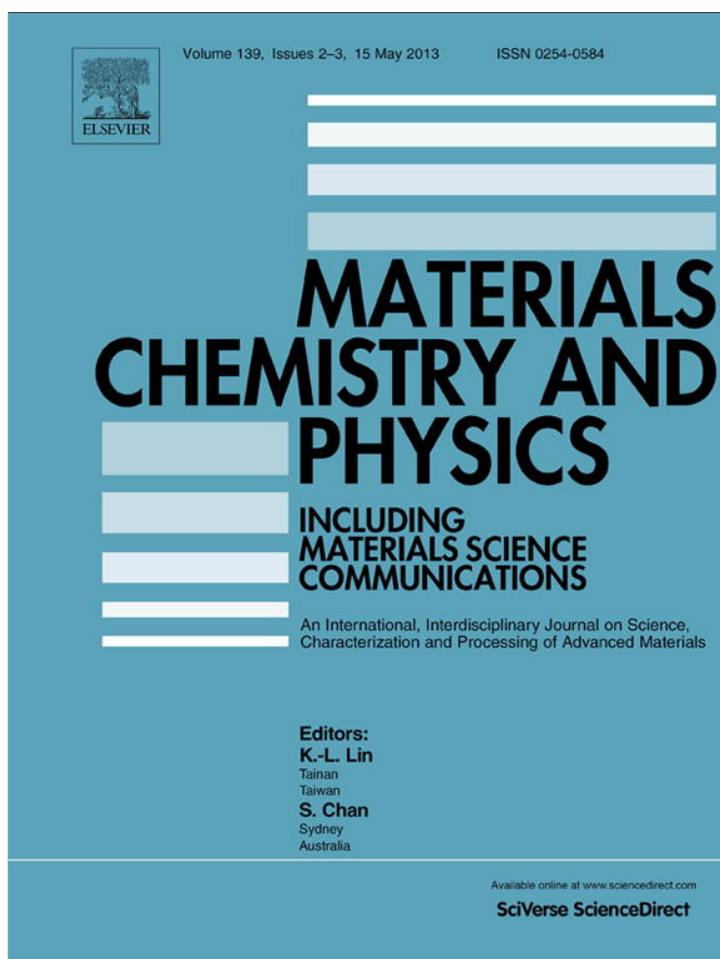
Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Chemical-Physics group of IPREM of Pau University. A portion of the calculations were performed on the clusters.

References

- [1] R. Fabrício Sensato, Rogério Custódio, Monica Calatayud, Armando Beltran, Juan Andrés, R. Julio, Sambrano, Elson Longo, Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂(110) surfaces and the interaction with O₂, Surf. Sci. 511 (2002) 408–420.
- [2] J. Oviedo, M.J. Gillan, Reconstructions of strongly reduced SnO₂(110) studied by first-principles methods, Surf. Sci. 513 (2002) 26–36.
- [3] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, Phys. Rev. B 74 (2006), 161306(R).
- [4] Nguyen Hoa Hong, Nathalie Poirot, Joe Sakai, Ferromagnetism observed in pristine SnO₂ thin films, Phys. Rev. B 77 (2008), 033205.
- [5] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, Structural, electrical and optical characteristics of SnO₂:Sb thin films by ultrasonic spray pyrolysis, Thin Solid Films 510 (2006) 154–158.
- [6] Hongxia Wang, Yu Yan, Y. Sh Mohammed, Xiaobo Du, Kai Li, Hanmin Jin, The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped SnO₂: GGA and GGA+U studies, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 3114–3119.
- [7] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M.H. Engelhard, J. Peloquin, K.M. Reddy, Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles, Phys. Rev. B 72 (2005) 075203.
- [8] Run Long, N.J. English, Density functional theory description of the mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped SnO₂, Phys. Lett. A 374 (2009) 319–322.
- [9] I.T. Weber, Antônio Valentini, L.F.D. Probst, Elson Longo, Edson R. Leite, Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems, Sens. Actuators B 97 (2004) 31–38.
- [10] Václav Nehasil, Petr Janeček, Genadyi Korotchenkov, Vladimír Matolín, Investigation of behavior of Rh deposited onto polycrystalline SnO₂ by means of TPD, AES and EELS, Surf. Sci. 532–535 (2003) 415–419.
- [11] D.D. Lee, W.Y. Chug, B.K. Shon, High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst, Sens. Actuators B 13/14 (1993) 252–255.
- [12] M. Anton, B. Budy, The influence of rhodium on SnO₂-CO gas sensor, Sens. Actuators B 18/19 (1994) 500–501.
- [13] B.W. Licznarski, K. Nitsch, Teterycz, K. Wisniewski, The influence of Rh surface doping on anomalous properties of thick-film SnO₂ gas sensors, Sens. Actuators B 79 (2001) 157–162.
- [14] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I.J. Bush, Ph.D'Arco, M.Llunell CRYSTAL03, University of Torino, 2003.
- [15] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [16] C. Lee, R.G. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1975) 785.
- [17] P. Durand, J.C. Barthelat, Theoretical Chem. Acta 38 (1975) 283.
- [18] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab-initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for transition metal atoms Sc to Hg, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.
- [19] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab-initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, J. Chem. Phys. 82 (1985) 284.
- [20] A. Kokalj, Comp. Mater. Sci. 28 (2003) 155. Code available from <http://www.xcrysden.org>
- [21] C.X. Hu, Y.S. Wu, H.Y. Wei, Y.C. Shi, L.L. Wu, A comparative study of the effects of Cu, Rh doping on the microstructure, morphological and optical properties of tin dioxide nanocrystallines, J. Mater. Sci. 40 (2005) 6301–6306.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

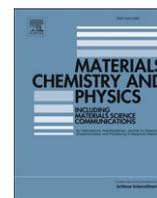
Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphysStructural, morphological and electronic study of CVD SnO₂:Sb filmsS. Haireche^a, A. Boumeddiene^a, A. Guittoum^b, A. El Hdiy^c, A. Boufelfel^{d,*}^aLaboratoire LASICOM, Faculté des Sciences, Université Saâd Dahlab de Blida, Algeria^bCentre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), Alger 16000, Algeria^cLaboratoire LMEN, Université de Reims Champagne ardenne, Reims, Cedex 2, France^dLaboratoire de physique, Université du 08 mai 45, Guelma 24000, Algeria

H I G H L I G H T S

- ▶ The thickness was a nonlinear function of the reaction time.
- ▶ Minimal value of $8.0 \Omega \square^{-1}$ for a 3% concentration and 3.60 eV energy gap.
- ▶ Surface morphology is dopant dependant.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 11 February 2012

Received in revised form

27 January 2013

Accepted 18 February 2013

Keywords:

Oxides

Thin films

Chemical vapour deposition (CVD)

Atomic force microscopy (AFM)

Rutherford backscattering spectroscopy

(RBS)

Electrical properties

A B S T R A C T

We have prepared solid thin film samples of SnO₂:Sb in different ratios using atmospheric pressure chemical vapour deposition technique APCVD. The chemical composition was determined with Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) within an error of 1%. X-ray diffraction was used to study the influence of Sb concentration on the lattice parameters and preferred orientations. We have found that sample of concentration 4% showed a (200) preferred orientation. The AFM and SEM images showed that the surface roughness of our samples was influenced by the doping concentrations. The lowest electrical surface resistance was $8.0 \Omega \square^{-1}$ for a 3% concentration sample. We found that the contribution to the metallic state is influenced by oxygen vacancy and Sb doping. Also, the sample of good electrical conductive property has an optical gap of 3.60 eV band at room temperature.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The last few years renewed interest in transparent conducting oxides (TCO) has been noticed. This is due basically to the flourishing markets in architectural applications; microelectronics applications and thin film solar cells [1–5]. On the other hand the scientific progress in the field of these materials especially tin oxides has included novel deposition methods, and approaches to developing both an improved basic understanding of the materials themselves as well as models capable of predicting performance limits [6–11].

Inspired by the pioneering work of Kane et al., and researchers later on we have revisited the antimony doped tin oxide system (ATO) [12]. ATO is one of the investigated and used transparent

conductive oxides due to its useful properties such as high transmittance in the visible region of the spectrum and high conductivity [13]. ATO thin films can be prepared by almost all techniques known for the deposition of thin films (e-beam evaporation, chemical vapour deposition, pulsed laser deposition, dip coating, spray pyrolysis, ion beam sputtering, magnetron sputtering, and thermal evaporation). In all techniques the growth parameters involved decide on the thin film physical quality such as conductivity and transmittance [9,14–19].

In this paper we report on the preparation and the characterisation of tin oxide and antimony doped tin oxide thin films (TO and ATO). We have used atmospheric pressure chemical vapour deposition (APCVD) to deposit our thin films. The total thickness versus the reaction time is modelled. Structural and morphological characterisations of our samples are given. We report the effect of flow rate of the gas carrier, oxygen in our case, and the antimony doping concentration on the conductivity of our samples. The optical properties were measured at room temperature.

* Corresponding author. Tel.: +213 6 68494575; fax: +213 37 21 58 51.

E-mail addresses: ahboufelfel@gmail.com, enseignement.physique@gmail.com (A. Boufelfel).

2. Sample preparation

Excellent reviews about the fundamentals of CVD are available today [20–25]. CVD is governed by chemical reactions and the deposition growth rate of the film is therefore controlled by the rate of these reactions. The chemical reaction is activated by thermal energy, photons, electrons, ions, in combination.

We have used a fully controlled thermally activated chemical vapour deposition at atmospheric pressure set up, known by the acronym (APCVD), to deposit solid thin film samples of SnO₂ and doped SnO₂:Sb in different ratios, from 1 to 6%. Here the variation of Sb is in wt %. The thermal energy is applied from the furnace surrounding the reactor tube (Hot-wall CVD). We have used a three temperature zones horizontal tubular furnace where each temperature zone can be controlled separately within an uncertainty of 1 °C. The interior diameter of the furnace tube was 5 cm and the maximum temperature which could be reached was 1300 °C for each zone. On the other hand, the diameter of the reactor quartz tube was 2 cm in which the crucible and the substrates were put in the first zone and the second zone respectively. We have found that the optimal distances for our samples growth were in the range [23–27.5] cm and the temperature window was between 400° and 700 °C. The quantities of the starting chemical powders (SnCl₂ + H₂O) and the doping (SbCl₃ + H₂O) were put in an alumina (Al₂O₃) crucible precisely weighed before and after the reaction. The inlets were oxygen and argon or nitrogen gases controlled with separate flowmeters, the rates were 5 ml min⁻¹ for oxygen and 3 ml min⁻¹ for argon. Our tin oxides thin film samples were deposited on clean glass substrates from a vapour phase resulting from the reaction (SnCl₂ + O₂ → SnO₂ + Cl₂), where the compound SnO₂ was obtained from the evaporation of the powder (SnCl₂ + H₂O) mixed with oxygen flux. After the deposition of the films, the samples were thermally treated at 200 °C under an argon flux for 15 min [26].

3. Results and discussion

3.1. Thickness measurements

The relative chemical composition was determined with Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) within an error of 1% and the absolute thicknesses were within 5%. We have used the 2 MeV van de Graaf facilities at Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), where alpha ion beam was used as a probing tool. A software was used to analyse the raw data especially for light atoms were signals were buried in the substrate constituents. Our stoichiometries were consistent with our CVD calibrations to within the experimental errors. These errors were estimated from the numerical analysis of the data since Sb and Sn signals were overlapping, therefore a clear integration of each peak was not possible.

Another less expensive technique, ellipsometry, gave us within the RBS error the total thickness *d*. We found that the thickness deposited on the substrate was not a totally linear function of the reaction time, keeping in mind that the reaction growth rate was held constant within a margin error of 1% which corresponds to the regulation of the first zone of the furnace, but only the first few minutes of growth was linear and later times a nonlinear drag to the growth process was noticed which might be fitted to the square of the reaction time (Fig. 1). We may explain this behaviour simply by the fact that at the early stages, the sticking probability of the atoms onto the glass substrates was higher than the sticking onto the newly formed film of the same atoms at later stages. This is due to the fact that the impinged atoms free the deposited film's atoms by giving away some of their energy in the process of scattering. This process cascades and becomes very important at higher

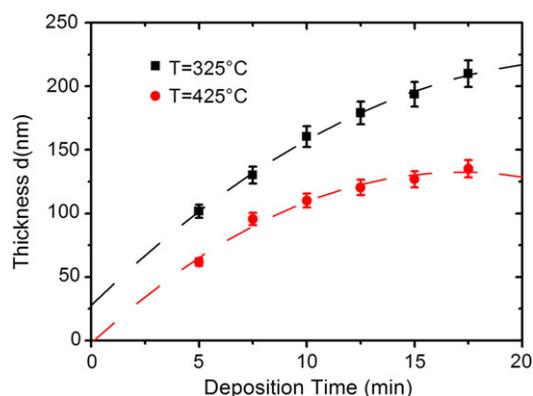


Fig. 1. Thicknesses of APCVD deposited SnO₂ thin films on glass substrates in time. The error bars indicate the uncertainties as estimated from the ellipsometry technique.

temperatures of the glass substrates which will influence directly the total thickness of the deposited film. Indeed, in Fig. 1, films grown on the same glass substrates heated at different temperatures showed total thicknesses higher for substrate at lower temperature than for substrate at a higher temperature with all other parameters kept constant. Within the experimental errors the fit of the data to the polynomial of a second rank is clearly acceptable despite the fact that a realistic model should give exactly a thickness null at the starting time. We have made these films with these thicknesses for the simple and unique reason that this is the typical range for technological applications.

3.2. Crystalline structure

A diffractometer in the Bragg–Brentano geometry CuK_α (λ = 1.5408Å) as incident beam, was used to study the structural influence of doping with different Sb concentrations on the lattice parameters and phase orientations. In Fig. 2 we show diffractograms of the different samples with different concentrations (*x*) of the Sb which is shown on the right vertical axis and the left axis represents the scaled intensity for each sample. The general feature found, for all samples, was that crystal symmetry is tetragonal and belongs to the group *P*_{42/mnm} where the parameters of the unit cell

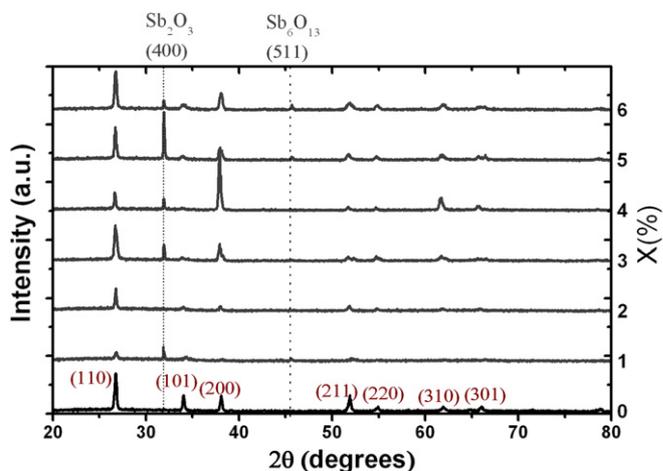


Fig. 2. X-ray diffraction in $\theta - 2\theta$ geometry of SnO₂:Sb_x (*x* = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) samples. The left axis is the intensity and the right is the concentration index. The bottom indexed diagram is for the undoped SnO₂. The presumed new phases due to doping are indexed and shown with a dashed line (SnO₂ JCPDS Card no. 41-1445), (Sb₂O₃ JCPDS Card no. 43-1071), (Sb₆O₁₃ JCPDS Card no. 33-0111).

were close to the bulk values of SnO_2 , $a = 4.7382 \text{ \AA}$ and $c = 3.2058 \text{ \AA}$. In this structure there are interstitial sites that could accommodate guest ions. In the first diffractogram from the bottom in Fig. 2 we have indexed diffraction planes (hkl), belonging to SnO_2 sample (SnO_2 JCPDS Card no. 41-1445). The indexed (400) and (511) planes could be coming from the impurities Sb_2O_3 (JCPDS Card no. 43-1071) and Sb_6O_{13} oxides formed during doping (JCPDS Card no. 33-0111). Within the detectable XRD accuracy Sb_2O_3 is formed in all doped samples except in 2% one, but Sb_6O_{13} is formed only in 5 and 6% samples. The general trend is that all samples were polycrystalline with a mosaic spread and the indexed diffraction planes of tetragonal SnO_2 were present more or less in all doped samples but with different intensities for the same diffraction plane. Moreover, if we exclude diffractions coming from the impurities we see in Fig. 2 that for all diffractograms the most intense pick is (110) except for 4% doped sample, it is (200) plane. Furthermore, we noticed for this latest case the diffraction intensity due to (101) plane disappeared within the detection limit. These results agreed with the previously reported work [27,28] and disagreed with another [18]. From the picks positions of XRD data we determined the unit cell structure parameters a and c . From the full width at the half maximum (FWHM) of the peaks, which is related to size of the grains (crystallite) via the Scherrer's equation, we determined the average grain size over the probing X-ray beam size. Fig. 3, with two vertical axes, the left the grain size and the right the ratio of crystal parameters c/a , shows the variations as a function of Sb concentration. The symbols are the experimental values and the solid lines are spline fits for vision guidance. In general the values oscillate around the non doped values within the experimental errors. We noticed that the cell dimension represented by structure parameters vary oppositely to the values of the grain size. The sample with 4% concentration has the largest crystallite size in the group but the ratio of lattice constants is the same as the undoped sample. For 3% sample the unit cell expanded relatively with respect to tetragonal SnO_2 unit cell but the grain size stayed within the error as undoped sample. On the average we have the parameters of the unit cell were $a = 4.7421 \text{ \AA}$ and $c = 3.1901 \text{ \AA}$ and the size of the crystallite values close to 38 nm.

3.3. Surface morphology

The Atomic Force Microscopy (AFM) technique was used to determine the state of the surface morphology versus the concentration of the doping Sb. Fig. 4 shows AFM images recorded

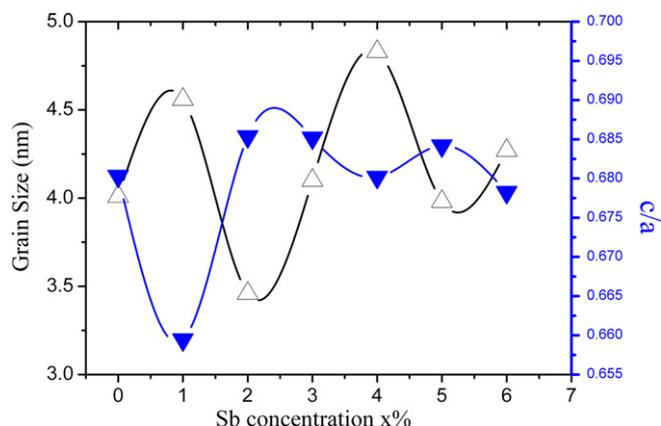


Fig. 3. $\text{SnO}_2:\text{Sb}_x$ average grain size (open triangle) left axis and unit cell structure parameters ratio c/a (solid triangle) right axis versus antimony concentration. We have used solid lines for eye guidance.

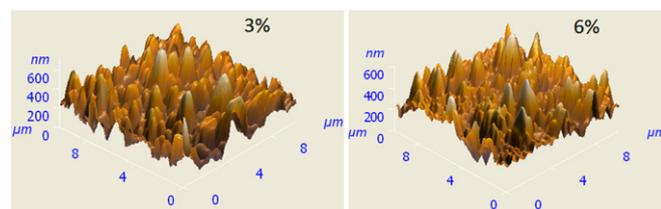


Fig. 4. AFM scans of $\text{SnO}_2:\text{Sb}_x$, $x = 3$ and 6%. The scan was carried out in tapping mode. The spring constant of the cantilever was 0.6 N m^{-1} . The cantilevered tip was oscillated close to the mechanical resonance frequency of the cantilever (typically, 55–300 kHz) with amplitudes ranging from 10 nm to 50 nm. We omitted the rest of pictures for figure clarity and showed pictures of samples of interest.

from an area of 150 mm^2 ($15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) on each sample film. The scan was carried out in tapping mode. The spring constant of the cantilever was 0.6 N m^{-1} . The cantilevered tip was oscillated close to the mechanical resonance frequency of the cantilever (typically, 55–300 kHz) with amplitudes ranging from 10 nm to 50 nm. It can be seen that the surface properties depend on Sb concentration, which correlates with the result of the structure analysis. The columnar structure can be observed on the film surface and regularly shaped grains with preferred orientation are formed, which indicates that film crystallization has occurred. Now, the roughness tends to be slightly less in 6% concentration sample than in the 3% one, maybe because of the larger grains size of the first compared to the second (Fig. 3). The RMS values were about 66.86 nm and 78.08 nm for the first one and the second one respectively. Keeping in mind that the substrates were the same regular microscope slides with rough surfaces which might explain the high absolute values reported here but our interest is in the relative values versus the chemical concentration of Sb. On absolute scale the roughness of our samples is more pronounced than the commercially available indium tin oxide films [29]. It is reported that performance of optoelectronic devices depends on peak to valley roughness of the films [30]. It is observed that the leakage current of the device increases with an increase in the peak to valley roughness. For devices based on tin doped indium oxide the peak to valley roughness is reported as 16.4 nm [30].

SEM (Scanning Electron Microscope) was used to observe the grain and pore morphology in real space. Although SEM is not appropriate tool for quantification of the grain sizes and the pore sizes of the films but it is an overall good provider of surface morphology of the films. Evidently it does not provide information on pores and grains underneath and an appropriate tool should be for instance a transmission electron microscope. The same samples used in AFM, were scanned with an SEM. The magnification was 16,000 and the scale of 2000 nm given in each picture of Fig. 5. SEM images showed, by contrast eye analysis, that the films were uniform which means that the pores are not so important to form islands. The surface is formed by homogeneous distribution of crystallites since we did not see big contrast indicating the presence of considerable amount of impurities. However, it does not show the same uniformity over the whole samples. In other words, each picture does not show the same repartition of the crystallites on the surface. If we compare the pictures we noticed sharp picks are pronounced for concentration 3% and above which might be interpreted as coming from the preferred orientation (200).

3.4. Sheet resistance measurements

In this part we report on the variation of surface resistance as a function of oxygen flow rate during deposition and Sb doping concentration.

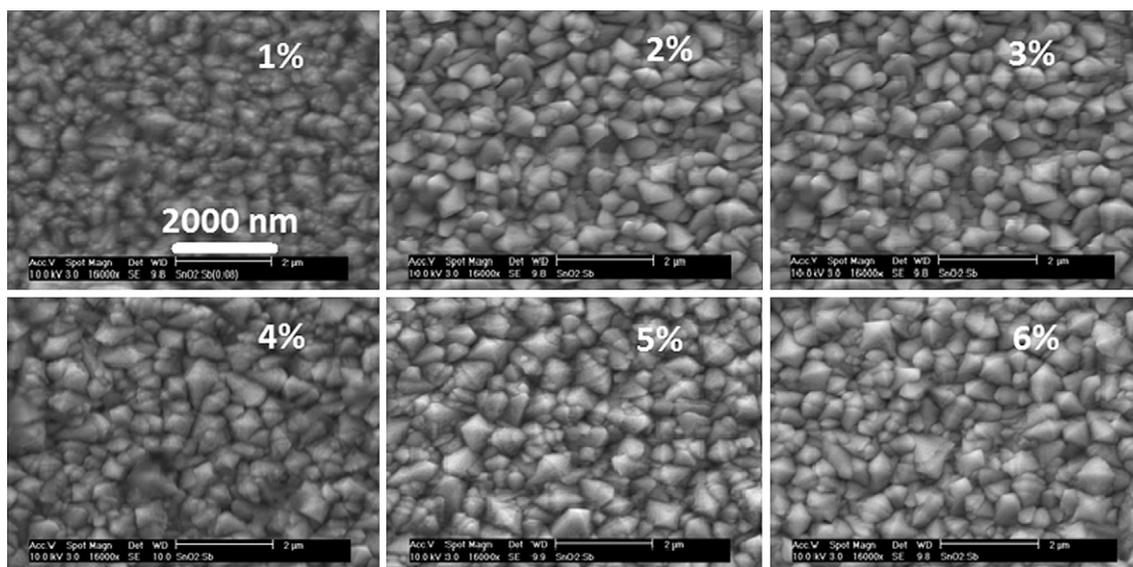


Fig. 5. SEM scans of SnO₂:Sb_x x = 1–6%. The magnification was 16,000 and the scale was 2000 nm in each picture.

First the electrical sheet resistance of the 3% Sb doped SnO₂ thin film was measured versus the flow rate of oxygen during growth (Fig. 6). The results were fitted to a second order polynomial which might be used as a tailoring equation for specific sample preparation. We might divide this curve into two important regions: around 5 ml min⁻¹ and below and above that region. This optimum region was reported earlier by another group [31].

Second, using the same optimized flow rate found above we have made our doped SnO₂ samples and studied the influence of the doping on electrical transport properties. To compare the sheet resistance of the Sb doped SnO₂ samples, we have made five measurements for each sample; the electrical contacts were randomly positioned on the sample for each measurement. In Fig. 7 we show the average value for each set of measurements for each sample as a function of the antimony concentration. We have got the minimal value of 8.0 Ω □⁻¹ for a 3% concentration which is in agreement with previously published results within experimental errors [32].

Our discussion of the conduction in ATO materials is based on band theory of the different states of matter. Starting with undoped SnO₂, Kilic et al. [33] explained the conduction in *n* type as the result of a combined defect processes of interstitial placed Sn atom (Sn_i) and oxygen vacancy creation (V_o). Consequently these defects

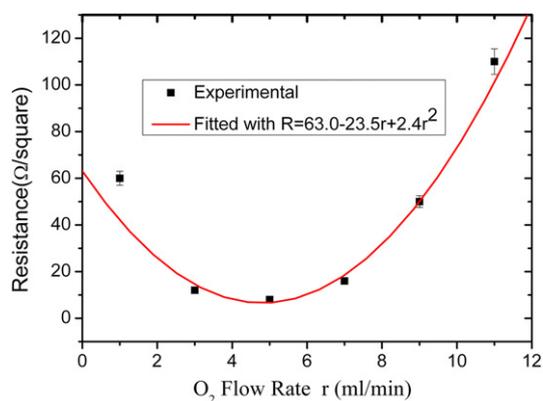
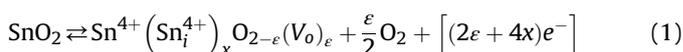


Fig. 6. Surface electrical resistance of SnO₂:Sb₃ versus oxygen flow rate.

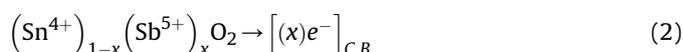
will create orbitals in the band gap. In a simple formula we may summarize the conduction in *n*-type undoped SnO₂:



Interstitial placed (Sn_i) and oxygen vacancy creation (V_o) will contribute by 4 and 2 electrons respectively per chemical formula unit to the conduction band.

In case of doping SnO₂ with different quantities of Sb the electronic conduction will change significantly. During the thin film formation at high temperature, the antimony can be in two oxidation states, Sb³⁺ and Sb⁵⁺, with different ionic radii. The ionic radii are 0.069 nm for Sn⁴⁺, 0.060 nm for Sb⁵⁺ and 0.076 nm for Sb³⁺ [34]. It was reported that at low amounts of Sb ions the predominant oxidation state is Sb⁵⁺ found in arbitrary interstitial regions and for heavily-doped SnO₂, it is thought that some of the Sn⁴⁺ ions in the SnO₂ lattice are replaced by Sb³⁺ ions [35]. The entrance of Sb³⁺ in the unit cell can create oxygen vacancies, giving raise to cationic repulsion and subsequently a unit cell increase. The increase of the unit cell is also consequence of the largest ionic radii of Sb³⁺ when compared to the Sn⁴⁺. It is believed that at higher concentrations of Sb, oxidation of Sb³⁺ to Sb⁵⁺ occurring helps the entrance of Sb into the SnO₂ lattice, based on the argument that Sb⁵⁺ has a lower ionic radius than Sb³⁺. Presumably the oxidation will be accelerated if one raises the temperature. A decrease of the Sb³⁺ species in relation to species Sb⁵⁺ may causes an increase of the crystallite size and a reduction of the unit cell. This is one way of explaining our results in Fig. 3, representing grain size and cell dimension versus doping concentration, since they have antagonist variation behaviour.

Now we look at the positions of Sb⁵⁺ in the lattice and look into the influence on electronic population of the conduction band. The first case, some (x)Sb is substituting for Sn therefore we write down the formula as:



where it gave 4 electrons for the bonding and one electron became itinerant participating in the conduction. The second case is when (x)Sb occupy the interstitial region in the unit cell thus:

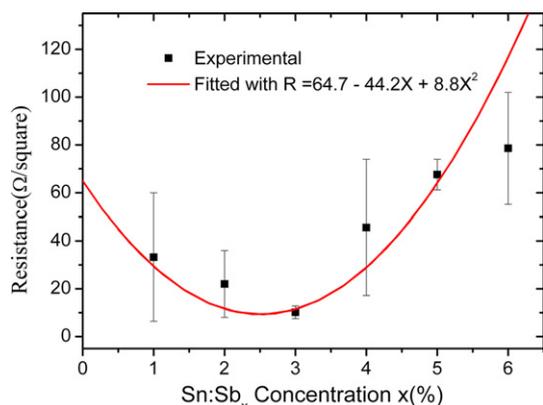
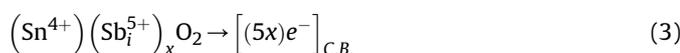


Fig. 7. Surface electrical resistance versus Sb concentration. Here we have fixed the flow rates to 5 ml min⁻¹ for oxygen and 3 ml min⁻¹ for argon.



Each atom will give 5 electrons to the conduction band. This process will lower considerably the resistivity.

From our discussion summarized in the Formulas 1–3, we conclude that the conductivity will increase with the increase of the doping carrier concentration but Fig. 7 showed a complex behaviour. The best fit for this behaviour is a polynomial of the second order with an optimum at 3 wt%. Below this value the conductivity is increasing with increasing the carrier concentration but above this value we noticed a decrease trend in the conductivity. Reminding the reader that electronic conductivity, besides the electronic charge distribution we mentioned earlier, is strongly dependant on the scattering phenomena related to the size, for instance the grain size and the size of the film and the scattering from impurities. Hence, we argue that Sb₂O₃ and Sb₆O₁₃, more pronounced phases formed at higher concentrations compared to lower one, behave as scattering impurities for conduction electrons.

In Fig. 6 for lower flow rates than 5 ml min⁻¹ we expect deficiency in oxygen therefore more vacancies and Eq. (1) will apply. If we suppose there is no interstitial atom therefore the oxygen vacancy will give a pair of electrons. For higher flow rate it will be fewer vacancies and therefore fewer electrons into the conduction band. From these results we may conclude that the quantity of oxygen is mainly responsible for the electrical conduction quality of our samples.

3.5. Optical properties

In Fig. 8(a) we show the optical transmission spectra of the undoped and antimony doped thin films with various doping Sb/Sn ratios as a function of wavelength in the 300–900 nm range. The transmission value is obtained at the average of visible spectra at 600 nm. The more is the concentration of the dopant the less is the transmission. For instance, the transmission value is found to decrease from 90% to 72% after the addition of 6% doping ratio. The obvious explanation of this effect is the absorption of the photons by the generated defects in the crystal. The optical gap E_g can be obtained by plotting $(\alpha \cdot h\nu)^2$ as a function of the energy of the incident photon $h\nu$, and extrapolating the straight line portion of the $h\nu$ axis according to the following equation: $\alpha = A(h\nu - E_g)^n$, where A is the edge parameter and $n = 1/2$ for the direct gap in the first Brillouin's zone. Here again the more is the concentration of the dopant the narrower is the optical band gap. Increasing the antimony concentration from 0 to 6 wt % gave a decrease of the

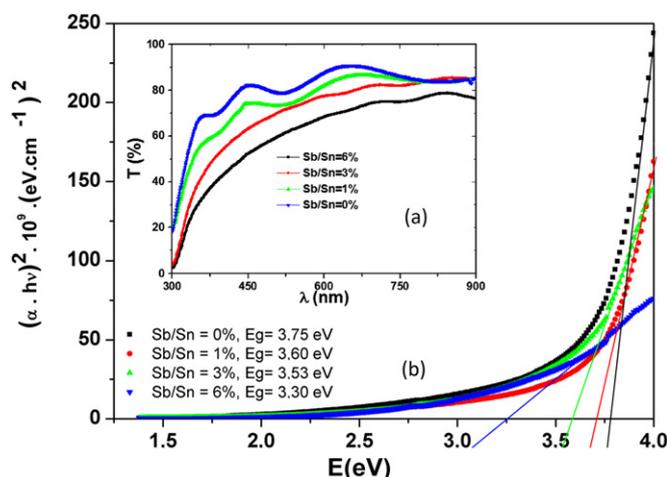


Fig. 8. Optical properties of SnO₂:Sb_x $x = 0, 1, 3$ and 6%. (a) UV–visible transmittance spectra; (b) direct allowed transitions.

optical gap E_g from 3.75 eV to 3.30 eV where the sample of the best conductive property has a 3.60 eV band gap at room temperature. These values are in the range of previously published experimental and theoretical results since it is well known that SnO₂ family is an *n*-type wide-band-gap semiconductor material ($E_g = 3.6$ eV at 300 K) where inherent oxygen vacancies play a role as an *n*-type dopant [36,37]. As we mentioned earlier in the discussion of the electronic conduction, the narrowing of the band gap is caused by Sb orbitals injected at the middle of the band gap and this is reported in the literature [38].

4. Conclusions

We have deposited solid thin films of ATO and TO of the family TCO using a fully controlled APCVD technique. We have optimized the growth conditions with respect to electrical conductivity of our films. All the techniques used for the characterization were non destructive so that measurements on the same sample can be done. X-ray diffraction gave us that the influence of Sb concentration on the lattice parameters and the grain size. The lattice constants and the grain size are antagonist with respect to Sb doping and this is explained in terms of ionic elements Sb³⁺ and Sb⁵⁺ positions in the lattice. We have found that for sample of concentration 4% showed a heavier (200) preferred orientation than the rest having (110) orientation. The AFM showed that the surface roughness of our samples was very little influenced by concentrations less than 5% and confirmed by SEM results. We found that the influence of oxygen on the metallic state is more important than the doping Sb.

Acknowledgement

This work was supported by the Algerian ministry of higher education and scientific research under contract numbers PNR.

References

- [1] J.H. Lim, D.K. Hwang, H.S. Kim, J.-Y. Oh, J.H. Yang, R. Navamathavan, S.J. Park, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 6191–6193.
- [2] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, Vacuum 66 (2002) 365–371.
- [3] S.M. Huang, Y. Yao, C. Jin, Z. Sun, Z.J. Dong, Displays 29 (2008) 254–259.
- [4] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Solar Energy 77 (2004) 739–747.
- [5] A.N. Tiwari, G. Khrypunov, F. Kurdzesau, D.L. Batzner, A. Romeo, H. Zogg, Prog. Photovolt. Res. Appl. 12 (2004) 33–38.
- [6] E. Dien, J.M. Laurent, A. Smith, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 787–789.

- [7] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z.M. Ding, X.B. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 245–252.
- [8] V. Hopfe, D.W. Sheel, C.I.M.A. Spee, R. Tell, P. Martin, A. Beil, M. Pemble, R. Weiss, U. Vogt, W. Graehlert, *Thin Solid Films* 442 (2003) 60–65.
- [9] T.H. Fang, W.J. Chang, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 175–180.
- [10] J. Jeong, S.P. Choi, C.I. Chang, D.C. Shin, J.S. Park, B.T. Lee, Y.J. Park, H.J. Song, *Solid State Commun.* 127 (2003) 595–597.
- [11] M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, E. Tondello, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 2–8.
- [12] J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 270–277.
- [13] Q. Wan, E.N. Dattoli, W. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 222107–222109. and references therein.
- [14] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71–78.
- [15] E. Elangovan, K. Ramamurthia, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 183–196.
- [16] J. Lee, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1386–1390.
- [17] W. Yuheng, M. Jin, J. Feng, Y. Xuhu, M. Honglei, *J. Lumin.* 114 (2005) 71–80.
- [18] H. Jun-bo, Z. Hui-jun, W. Qu-Quan, *Mater. Lett.* 60 (2006) 252–254.
- [19] J. Xianjin, Y. Fan, J. Feng, Z. Fujian, L. Caina, M. Honglei, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1779–1781.
- [20] J.L. Vossenand, W. Kern, *Thin Film Processes*, second ed., Academic Press, San Diego, CA, 1991.
- [21] W.S. Rees Jr. (Ed.), *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, 1996.
- [22] M.J. Hampden-Smith, T. Kodas (Eds.), *The Chemistry of Metal CVD*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [23] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition*, Noyes, Park Ridge, NJ, 1992.
- [24] M.L. Hitchman, K.F. Jensen (Eds.), *CVD Principles and Applications*, Academic Press, San Diego, CA, 1993.
- [25] J. Sundqvist, A. Tarre, A. Rosental, A. Härsta, *Chem. Vap. Depos.* 9 (2003) 21–27.
- [26] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Boufelfel, *Phys. Chem. News* 44 (2008) 115–122.
- [27] L. Seung-Yup, P. Byung-Ok, *Thin Solid Films* 510 (2006) 154–158.
- [28] E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi, *Solid State Commun.* 130 (2004) 523–527.
- [29] W.E. Lee, Y.K. Fang, J.J. Ho, C.Y. Chen, L.H. Chiou, S.J. Wang, F. Dai, T. Heieh, R.Y. Tsai, D. Huang, F.C. Ho, *Solid State Electron* 46 (2002) 477–480.
- [30] Y.H. Tak, K.B. Kim, H.G. Park, K.H. Lee, J.R. Lee, *Thin Solid Films* 411 (2002) 12–16.
- [31] P.Y. Liu, J.F. Chen, W.D. Sun, *Vacuum* 76 (2004) 7–11.
- [32] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) 215–221.
- [33] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 095501–4.
- [34] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.
- [35] M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Philos. Mag.* B 73 (1996) 277–288.
- [36] S.W. Lee, Y.W. Kim, H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 350–352.
- [37] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, M. Wang, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1688–1692.
- [38] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13972–13976.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Structural and electronic properties of Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surface: A first principles study

A. Boumeddiene^{a,*}, F. Bouamra^a, M. Rérat^b, H. Belkhir^c^a Physics Department, LASICOM, Blida University, Algeria^b IPREM UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France^c Physics Department, LESIMS, Annaba University, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2013

Received in revised form 8 July 2013

Accepted 9 July 2013

Available online 2 August 2013

Keywords:

Surface doping

Monolayer doping

SnO₂

Structural relaxation

Surface electronic structure

DFT

Sb-doped SnO₂ surface

ABSTRACT

The structural and electronic properties of stoichiometric and Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces have been investigated using effective core pseudopotential (ECP) first-principle approach in the density functional theory at the B3LYP level. The supercells Sn_{48-2n}O₉₆Sb_{2n} in which $n = 2, 3, 4$ and 5 with symmetric and homogeneous distribution of Sb were employed to adjust the atomic Sb/Sn ratio in Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces over a range of atomic Sb/Sn ratio from 9.09 to 26.31% which are closed to experimental values of the Sb doped SnO₂. We find that substitution of Sb for Sn yields significant structural relaxation and modification of the charge around Sb in Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces, resulting in very large displacements of five-fold Sb compared to that of Sn atoms in stoichiometric SnO₂ (1 1 0) surface. Sb doping introduces occupied surface states of hybridized 5s and 5p orbitals of Sb atoms at the high energy side of the top of the valence band (VB) within the band gap, and they contribute to the band gap narrowing from 2.82 eV to 2.33 eV. It is found that the Sb substituted for Sn at the surface acts as donor as well as acceptor centers. The role of Sb in improving the surface conductivity of Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces is discussed and compared to that reported in literature for Sb-doped SnO₂ bulk and nanostructure.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tin dioxide is a wide gap n-type semiconductor ($E_g = 3.6$ eV) having rutile crystal structure [1,2]. It is used in a wide variety of technologies, including solar cells, catalysis and gas sensors [3–7]. Its properties depend on oxidation and reduction reactions at the surface and its surface structure [8,9]. Many experimental studies have indicated that the sensing performances of tin dioxide can be enhanced by addition of different metal species [10–13]. Moreover, the influence of dopants such as Sb, In, or F has been theoretically studied in the bulk of SnO₂ in order to improve his electrical or sensing properties [14–16], but less is known on the SnO₂ surface. A major concern is the effect of doping on the electronic properties of tin dioxide and its impact on the gas-sensor performance in order to develop a new sensor material with better sensitivity, selectivity and shorter response time. Sb-doped tin dioxide exhibits interesting electrochemical properties. Experimental measurement shows that the surface conductivity of Sb-doped tin dioxide thin films increases with increasing Sb/Sn ratio and begins to decrease after reaching an optimal conductivity. This behavior is attributed to the apparition of Sb⁵⁺ oxidation states in the first step and Sb³⁺

oxidation states in the second step This reduction of Sb⁵⁺ to Sb³⁺ may due to the strong tendency of Sb to segregate at the SnO₂ surface and can be attributed as the reason for the decrease in surface conductivity above an optimum level of Sb doping [17–26]. In the present work, we attempt an interpretation of this behavior, insight first-principles calculations. The stoichiometric or doped SnO₂ (1 1 0) surface, which is the most stable of the low-index faces, is widely studied either experimentally or theoretically [27–34]. The supercell technique is imposed and Fig. 1 shows a (4 × 3) 3 layers supercell of periodic slab with ion's label. The doping is achieved by substituting two Sn ions among 48 by two Sb ions with respect to the Sb/Sn ratio. The site terminology is as follows: The outermost ions, namely oxygen with two fold coordinates, forming ridges parallel to the c-axis are labeled O_{2c}. Below, the in-plane tin with six fold coordinates and oxygen ions are labeled Sn_{6c} and O_{3c}, respectively, and Sn_{5c}, is five-fold coordinated on stoichiometric SnO₂ (1 1 0) surface. Finally the oxygen ions below the in-plane, lying vertically beneath O_{2c} and lying vertically Sn_{5c}, are labeled O_{s2c} and O_{v3c}, respectively. If the structural and electronic properties of the stoichiometric SnO₂ (1 1 0) surface have been extensively studied, it is not the case for Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surfaces. A DFT periodic study on Sb-doped SnO₂ (1 1 0) surface with different atomic Sb/Sn ratio is carried out to investigate how is the effect of Sn substitution by Sb atoms on structural and electronic properties of the stoichiometric SnO₂ (1 1 0) surface. The present paper is organized

* Corresponding author. Tel.: +213 779216173; fax: +213 25433642.

E-mail address: boumeddiene.ab@yahoo.fr (A. Boumeddiene).

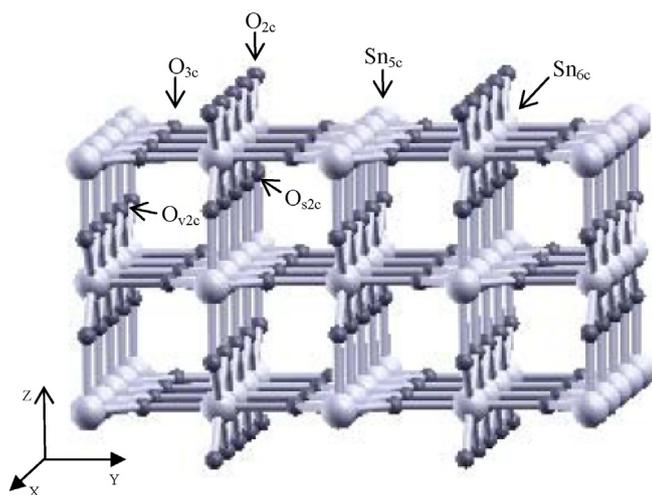


Fig. 1. Supercell $(4 \times 2) \times 3$ layers model and sites terminology of stoichiometric SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surface.

as follows: in the following section, we sum up the computational method and geometric model. Surface relaxation is described in Section 3. Then, in Section 4; we present the electronic structure results with discussion. Finally, some general conclusions are given in Section 5.

2. Computational details and geometric models

The calculations have been carried out with the Self-Consistent-Field Linear Combination Atomic Orbitals (SCF-LCAO) method and pseudopotential approximation using the Becke three-parameter, hybrid non-local exchange functional that is combined with the Lee–Yang–Parr gradient-corrected correlation functional (B3LYP) [35,36], implemented in CRYSTAL03 package [37]. The hybrid functional has been shown to be suitable for calculating structural parameters and band gaps of both rutile SnO_2 and TiO_2 surfaces [31,38–41]. Sn, O and Sb centers have been described in the scheme [DB]-21G*, [DB]-41G and [DB]-21d1G, respectively, where [DB] stands for Durand–Barthelat’s non relativistic charge effective core potential [42]. The exponents of the most diffused outer orbitals were re-optimized for the Sb-doped SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surfaces using the B3LYP functional for Sn ($\alpha_{sp} = 0.10$ – 0.15) and Sb ($\alpha_{sp} = 0.10$ – 0.125 and $\alpha_d = 0.25$ – 0.325 , respectively). The basis set input is reproduced in Appendix A. The electrons core and valence are described as following: Sn = $[\text{Kr}]5s^25p^2$, O = $[\text{He}]2s^22p^4$ and Sb = $[\text{Kr}]5s^25p^25d^1$. The supercells $\text{Sn}_{48-2n}\text{O}_{96}\text{Sb}_{2n}$, in which ($n = 2, 3, 4, 5$), used in the calculation were generated to replace 4, 6, 8 and 10 Sn ions in outermost in-plane by 4, 6, 8 and 10 Sb ions in the (4×2) (3 layers) supercell of the stoichiometric $(1\ 1\ 0)$ surface (Fig. 1). Replacing 4, 6, 8 and 10 Sn ions by Sb ions corresponds to atomic Sb/Sn ratio of 9.09%, 14.28%, 20% and 26.31%, respectively. These ratios are comparable to that used experimentally [22,23,26,43,44]. The large supercell size is constructed in order to model small addition of symmetric and homogeneous distribution of Sb dopant. The stoichiometric $(1\ 1\ 0)$ surface exhibits two different Sn sites, subjects to the substitution of Sb labeled Sn_{5c} and Sn_{6c} in Fig. 1. The substitution of these Sn atoms is such as the symmetry Pmm2 is unchanged compared to the stoichiometric $(1\ 1\ 0)$ surface. Fig. 2 shows the stoichiometric surface models $(1\ 1\ 0)$ with Sb substituted for Sn studied in the present work. Geometry optimizations were performed using the Bery algorithm available in the code. The optimized structure is obtained after the supercell geometry is fully relaxed by minimizing total energy. For all calculations, we kept the lattice parameters that are fixed at experimental values

of undoped SnO_2 bulk: $a = b = 4.737\ \text{\AA}$ and $c = 3.186\ \text{\AA}$ [45]. Both two-point’s energy difference and SCF convergence threshold was set to 10^{-7} Hartree. The thresholds controlling the accuracy of the calculation of Coulomb and exchange integrals were set to 10^{-6} (ITOL1 to ITOL4) and 10^{-12} (ITOL5). An improved convergence rate is obtained with Fock/KS matrix mixing at 30% rate and by shifting the eigenvalue levels by 0.6 Hartree. After relaxation, the calculated total energy of the optimized geometries is lowered by 9.29 eV, 10.77 eV, 10.27 eV, 11.14 eV and 12.64 eV from the initial energy for atomic Sb/Sn = 0, 9.09, 14.28, 20 and 26.31%, respectively. The corresponding geometric models, where Sn atoms belonging to the outer most layers are substituted by Sb, are labeled by (a), (b), (c) and (d) in Fig. 2. When Sb atoms are substituted to Sn of the inner layers, we have noticed that the energy of these structures is higher. The Brillouin zone integration has been performed over a $4 \times 4 \times 1$ k -points. The band structures have been obtained with 9 k -points along the appropriate high-symmetry path across the first Brillouin zone for a tetragonal primitive cell. Total and projected density of states (DOS) and oxidation states are exploited to analyze electronic structure. The discussion of electronic structure is built up with the percentage x which represents the atomic Sb/Sn ratio over the range previously mentioned.

3. Structural relaxation and oxidation states analysis

Geometrical displacement along the direction $[1\ 1\ 0]$ from the perfect crystal position without relaxation and oxidation states of the atoms neighbors of Sb with respect to x from 0 to 26.31% are summarized in Table 1. The additional labels $\text{O}^{(1-3)}$ and $\text{Sn}^{(1-4)}$ indicate the nonequivalent oxygen and Sn_{5c} neighboring, respectively. The label nsub(sub) is referred to the second Sn_{6c} and the fourth Sn_{5c} neighbors which are not substituted (substituted) by the Sb atoms. The positive (negative) displacements indicate outwards (inwards) relaxation. As can be seen, the relaxation of the stoichiometric SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surface ($x = 0\%$) yields displacements of O_{2c} , O_{s2c} , O_{3c} , Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms by $-0.02\ \text{\AA}$, $0.00\ \text{\AA}$, $+0.10\ \text{\AA}$, $-0.08\ \text{\AA}$ and $+0.13\ \text{\AA}$, respectively. The sign and the general magnitude of these displacements are in the same range as found by Sensato et al. [31]. Both O_{2c} and O_{s2c} move inwards with the increasing of x from 9.09 to 26.31% while the three neighbors $\text{O}_{3c}^{(1,2,3)}$ atoms move outwards when x is equal to 14.28 and 20%. For $x = 26.31\%$, the first and the third ones move inwards. From $x = 9.09$ to 26.31%, the $\text{Sn}_{5c}^{(\text{nsub},1,2,4)}$ atoms move inwards as in stoichiometric SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surface. Only the $\text{Sn}_{5c}^{(3)}$ atoms move significantly upwards in the case of $x = 14.28\%$. An examination of the data in Table 1 also reveals a small outward relaxation of Sn_{6c} and Sb_{6c} atoms. Their absolute displacement decreases with respect to x . The Sb substitutes for $\text{Sn}_{5c}^{(1)}$, $\text{Sn}_{5c}^{(2)}$ and $\text{Sn}_{5c}^{(4)}$ moves upwards while the Sb substituting the $\text{Sn}_{5c}^{(4)}$ atoms moves inwards. In addition, Table 1 also shows several and very large displacements of the Sb_{5c} atoms in comparison with the small displacement of the Sn_{5c} atoms in the stoichiometric SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surface, which causes significant distortions in the local structure around Sb atoms. The oxidation states of the nearest-neighbors O_{2c} , O_{s2c} and O_{3c} of Sb ions are smaller (in absolute values) than that of O in the bulk SnO_2 . There is in general a decrease in the magnitude of their oxidation states with the increasing of x from 9.09 to 20% and then a slow increase at $x = 26.31\%$. As can be seen, the Sb substitution for Sn atoms has a very limited effect on the oxidation states of $\text{Sn}_{5c}^{(\text{nsub})}$ and $\text{Sn}_{6c}^{(\text{nsub})}$ ions surrounding the sites occupied by Sb ions. Also, the oxidation states of the Sn_{5c} and Sn_{6c} ions are higher than the formal $+2|e|$ assigned to Sn ions located at the surface of the bulk SnO_2 [46]. An enhancement of covalency is evidenced from oxidation states results on some bonds at the Sb-doped SnO_2 $(1\ 1\ 0)$ surface with the increasing of x from 0 to

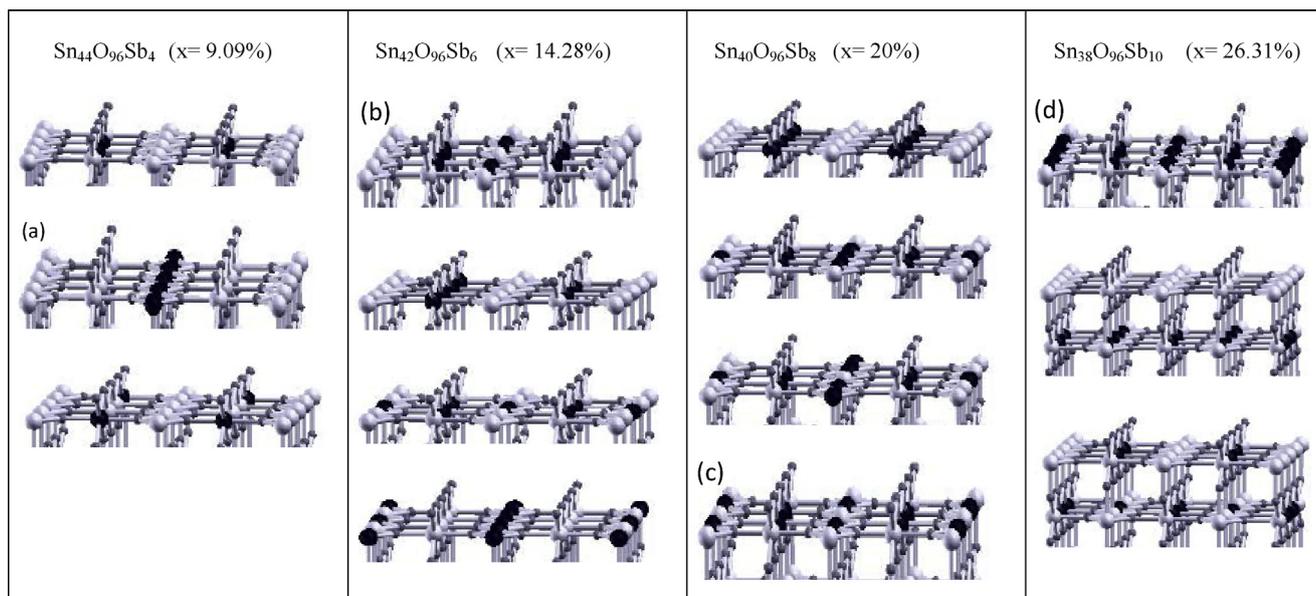


Fig. 2. Perspective view of the different 3L slab modeling Sb substituted for Sn in outermost in-plane of the stoichiometric (1 1 0) surface with respect to x . Large and small gray sphere represent Sn and O atoms, respectively. Dark sphere denote Sb atom. The optimized structure are labeled by (a), (b), (c) and (d) with respect to x from 9.09 to 26.31%.

26.31%. For all x values, we note that the oxidation states of both Sb_{5c} and Sb_{6c} ions are smaller than the formal $+3|e|$ oxidation states assigned to the Sb ions from experimental XPS measurements on the surface of the Sb-doped SnO_2 [17,47]. We have also seen that the magnitude of the oxidation states of the Sb_{5c} ions, which are outward relaxed, is about $+1.77 |e|$, while those of the Sb_{5c} ions, which inward relaxed is about $+2.36 |e|$. Thus, the first Sb_{5c} plays a role of acceptor while the second ones is a donor with respect to the Sn ions. On the other hand, Table 1 also shows that the oxidation states of the Sb_{6c} ions are larger than that of the Sn_{6c} ions. This indicates that the Sb_{6c} ions only play a role of donor centers as the Sb_{5c} ions which move inwards. As a consequence, the effective free electron concentration at the Sb-doped (1 1 0) surfaces is a result of the competing mechanism between the concentration of the donors and acceptors which are present at the surface.

4. Relaxed surface electronic structure

Fig. 3 shows the energy band structure of the upper valence band (VB) and the lower conduction band (CB), from -1.74 eV to $+7.18$ eV of the optimized geometries. The energy band structure of the relaxed stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface ($x = 0\%$) obtained in the present work is also given for comparison. As can be seen from Fig. 2 the valence band extends into the band gap of stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface with the increasing of x from 0 to 26.31%. The dispersion of the band structure of the surface change slightly with respect to x . The valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) both occur at Γ -point as for the stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface. The diagram is similar to that of the bulk SnO_2 and Sb-doped SnO_2 nanostructures [14,47]. Figs. 4 and 5 show the total and projected density of states (PDOS) of the upper VB and lower CB, respectively. For convenience, all graphs are aligned at the valence band maximum of the stoichio-

Table 1
Oxidation states ΔQ and displacements Δz (Å) in the direction [1 1 0] from the lattice positions of the neighbor atoms around Sb_{5c} and Sb_{6c} ions for Sb-doped SnO_2 (1 1 0) surfaces with atomic Sb/Sn ratio varying over the range from 9.09 to 26.31%.

x (%)	0		9.09		14.28		20		26.31	
	ΔQ	Δz								
$O_{2c}^{(1)}$	-1.06	0.02	-1.06	-0.04	-0.90	-0.15	-0.86	-0.15	-0.88	-0.20
$O_{2c}^{(2)}$	-1.06	0.02	-1.06	-0.09	-0.97	-0.09	-0.94	-0.12	-0.97	-0.14
$O_{s2c}^{(1)}$	-1.25	0.00	-1.25	-0.03	-1.13	-0.03	-1.11	-0.05	-1.13	-0.08
$O_{s2c}^{(2)}$	-1.25	0.00	-1.24	-0.01	-1.17	-0.01	-1.14	-0.02	-1.16	-0.04
$O_{3c}^{(1)}$	-1.19	+0.10	-1.19	+0.10	-1.15	+0.04	-1.12	0.00	-1.07	-0.18
$O_{3c}^{(2)}$	-1.19	+0.10	-1.09	+0.01	-1.18	+0.05	-1.16	+0.04	-1.17	+0.03
$O_{3c}^{(3)}$	-1.19	+0.10	-1.09	+0.01	-1.14	0.00	-1.12	0.00	-1.05	-0.04
$Sn_{6c}^{(nsub)}$	+2.34	+0.13	+2.34	+0.09	+2.35	+0.10	+2.27	+0.08	+2.35	+0.07
$Sn_{5c}^{(nsub)}$	+2.32	-0.08	+2.39	-0.08	+2.39	-0.10	+2.37	-0.13	+2.39	-0.10
$Sn_{5c}^{(1)}$	+2.32	-0.08	+2.39	-0.12	+2.35	-0.11	-	-	-	-
$Sb_{5c}^{(1)}$	-	-	-	-	-	-	+1.79	+0.31	+1.76	+0.30
$Sn_{5c}^{(2)}$	+2.32	-0.08	-	-	-	-	-	-	-	-
$Sb_{5c}^{(2)}$	-	-	+1.82	+0.34	+1.81	+0.33	+1.79	+0.31	+1.81	+0.30
$Sn_{5c}^{(3)}$	+2.32	-0.08	+2.41	-0.08	+1.77	+0.32	+2.35	-0.16	-	-
$Sb_{5c}^{(3)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	+1.72	+0.24
$Sn_{5c}^{(4)}$	+2.32	-0.08	-	-	+2.37	-0.16	+2.35	-0.16	-	-
$Sb_{5c}^{(4)}$	-	-	+2.36	-0.18	-	-	-	-	+2.36	-0.24
$Sn_{6c}^{(sub)}$	+2.34	+0.13	+2.34	+0.09	-	-	-	-	-	-
Sb_{6c}	-	-	-	-	+2.37	+0.04	+2.35	+0.02	+2.36	-0.03

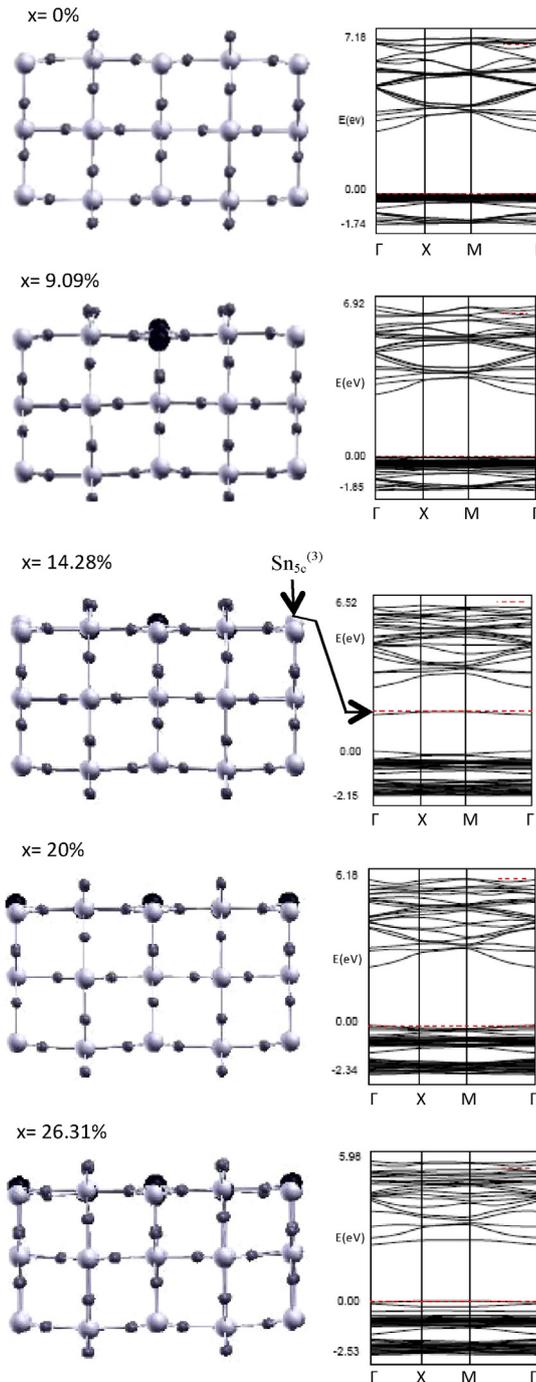


Fig. 3. Relaxed geometries of the optimized structures are presented on the left with respect to x from 0 to 26.31%. Their energy band structure are shown on the right, next to them.

Table 2
Calculated of the VBM, CBM and band gap energies in eV of stoichiometric ($x=0\%$) and Sb-doped SnO_2 (1 1 0) relaxed surfaces with respect to x from 9.09 to 26.31%.

x (%)	0	9.09	14.28	20	26.31
VBM	-8.45	-8.33	-8.00	-7.89	-7.67
CBM	-5.63	-5.54	-5.24	-5.54	-5.34
E_g	2.82	2.79	2.76	2.35	2.33

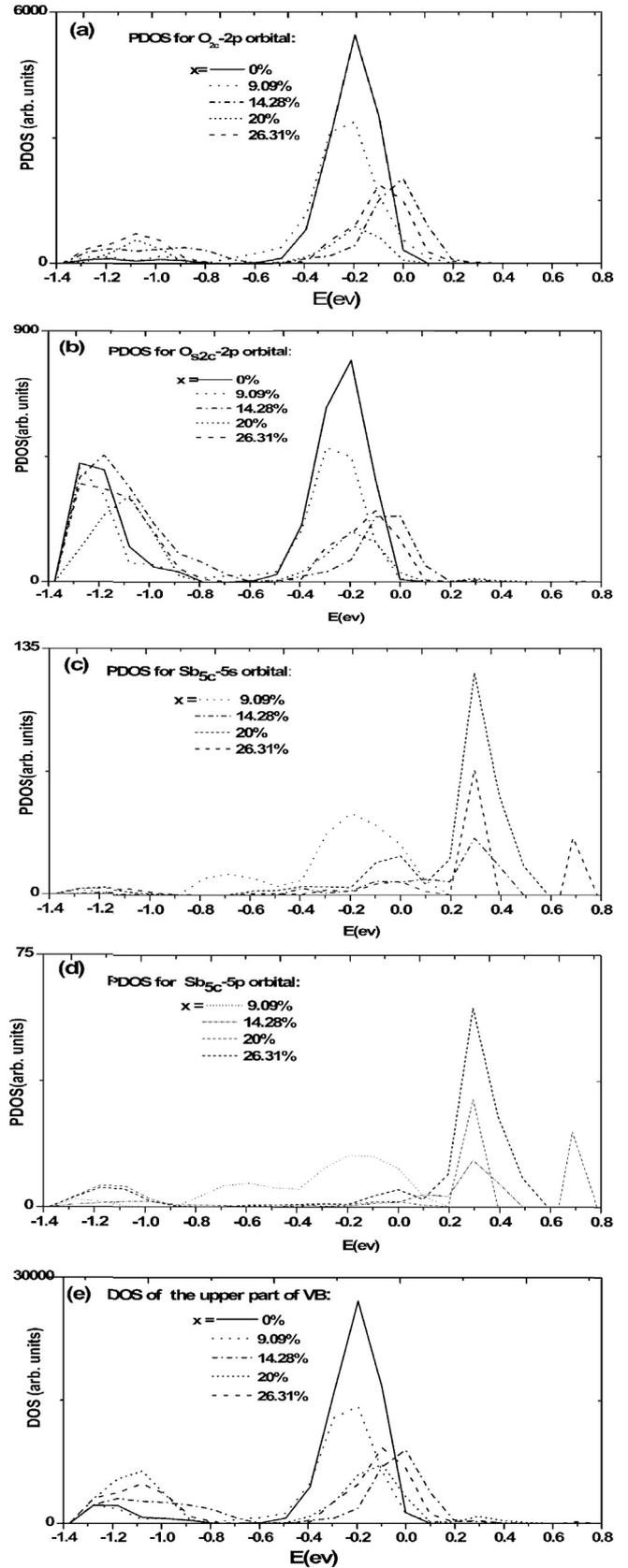


Fig. 4. Projected and total density of states of the main and additional surface states of the upper VB for stoichiometric ($x=0\%$) and Sb-doped SnO_2 (1 1 0) relaxed surfaces with respect to x from 9.09 to 26.31%.

metric SnO₂ (1 1 0) surface, which is chosen to be zero, to clearly view the gradual appearance of the new occupied surface bands due to an increase of x . As shown from Fig. 3, one occupied surface state appears within the band gap at about 1.66 eV when x is equal to 14.28%. From the projected DOS on atoms (not represented here), it is found that state is localized on the relaxed Sn_{5c}⁽³⁾ atom (see Fig. 3; $x = 14.28\%$) and it is mainly originated from hybridized 5s and 5p orbital of Sn_{5c} with small mixture of O_{3c}-2p and Sb_{6c}-5s orbital, as revealed in Fig. 5a and b. This is in part due to the effect of the structural relaxation by the substitution of Sb for Sn in the charge trapping by Sn_{5c}⁽³⁾ ion, which is similar to that obtained in the band structure of TiO₂ (1 1 0) surface as reported in Ref. [48]. As can be seen from Table 1, the Sn_{5c}⁽³⁾ outward displacement from the substitution site is +0.32 Å while it is -0.08 Å, -0.08 Å and -0.16 Å for $x = 0, 9.09$ and 20%, respectively. Then, the Sn_{5c}⁽³⁾-O_{3c}⁽¹⁾ bond

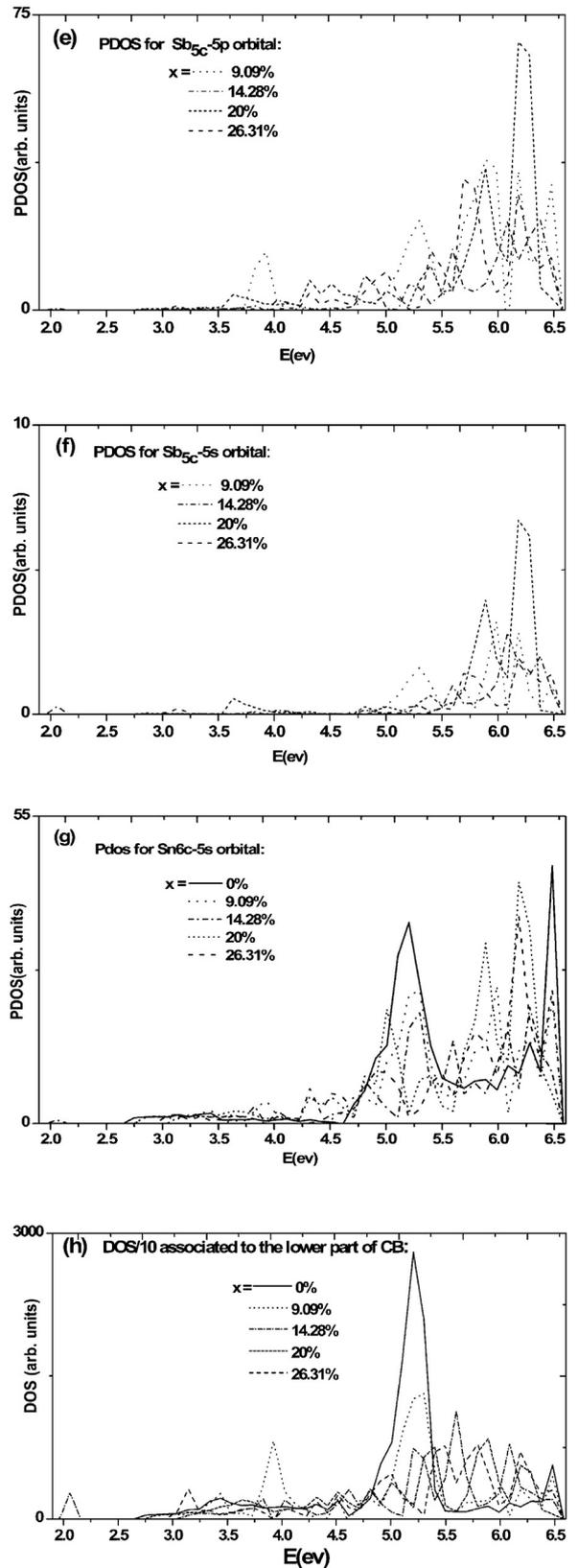
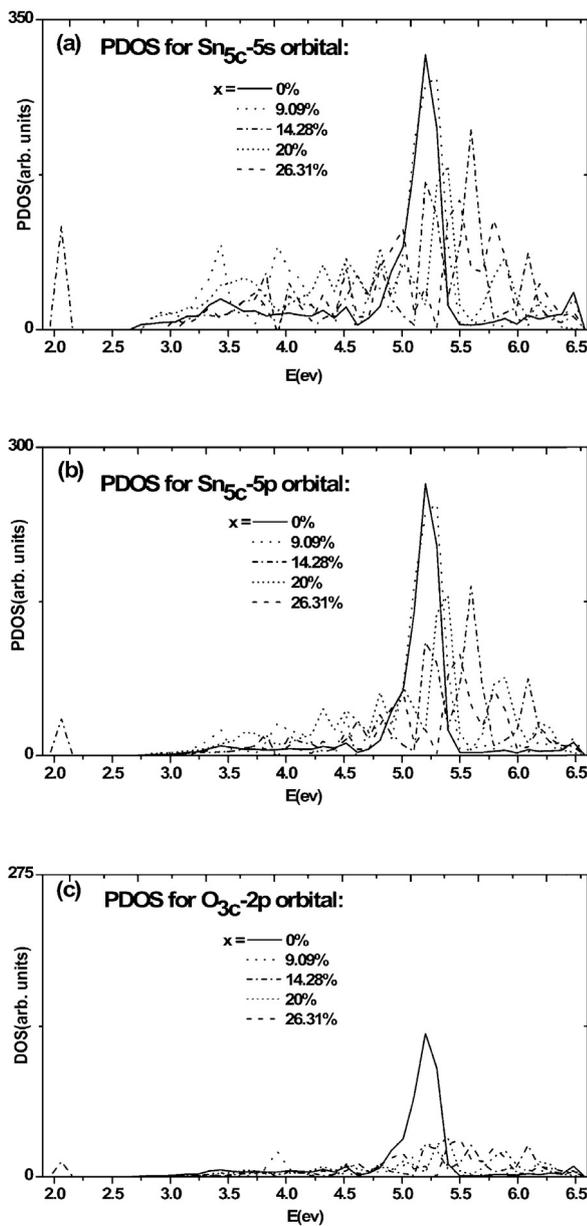


Fig. 5. (Continued).

Fig. 5. (a) Projected densities of states of the main surface states of the lower CB for stoichiometric ($x = 0\%$) and Sb-doped SnO₂ (1 1 0) relaxed surfaces with respect to x from 9.09 to 26.31%. (b) Total and projected densities of the small and additional surface states contributions in the lower CB for stoichiometric ($x = 0\%$) and Sb-doped SnO₂ (1 1 0) relaxed surfaces with respect to x from 9.09 to 26.31%.

length is significantly elongated to 2.26 Å; those of the Sn_{5c} which are in the same row are 2.00 Å. On the other hand, the oxidation states of $\text{Sn}_{5c}^{(3)}$ is of +1.77|e| which is very small compared to those calculated for $x=0$, 9.09% and 20% (see Table 1), indicating that an important excess charge is on $\text{Sn}_{5c}^{(3)}$. This is strong enough to induce important structural distortions so that an occupied Sn_{5c} -5sp surface states appears in the band gap of the band structure. For the stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface, the upper VB exhibits a flat band from 0 eV to -0.52 eV and relatively little dispersion band between -0.82 eV and -1.31 eV. These bands correspond to a major and small peak in the DOS at about -0.13 eV and -1.21 eV, respectively. The energy separation between them is about 0.29 eV. According to the PDOS in Fig. 4, the major peak mainly originates from O_{2c} -2p orbital with a mixture of O_{52c} -2p, O_{3c} -2p and Sn_{6c} -5p orbitals while the small one mainly consists of 2p orbital of O_{52c} and O_{3c} . The lower CB is formed by a broader and dispersive structure which corresponds to two peaks in the DOS. The largest one locates at about 5.26 eV. It mainly originates from hybridized 5s and 5p orbital of Sn_{5c} mixed with O_{3c} -2p orbital, while the smallest around 6.54 eV is composed of the of Sn_{5c} and Sn_{6c} 5s orbital (Fig. 5a and b). The obtained electronic structure of the upper VB and lower CB is in agreement with of Refs. [9,29,46]. Therefore, they represent a suitable reference to describe the electronic structure of the relaxed Sb-doped SnO_2 (1 1 0) surfaces employing a full range of Sb concentration. For $x=9.09\%$ and 14.28%, the DOS pattern corresponding to the upper VB is nearly similar to that one calculated with $x=0\%$. No change is found in the component and the number of peaks associated to the upper VB (Fig. 4). The main difference is the appearance of an additional part at the higher energy side of the major one due to an appreciable contribution of hybridized 5s and 5p orbital of Sb_{5c} (Fig. 4c and d). The corresponding width increase by about 0.45 eV within the band gap with the increasing of x from 0 to 14.28%. From $x=20$ to 26.31%, new peaks merge in the top of VB within the band gap, in addition to the two peaks associated to the upper VB (see Fig. 4; $x=20$ and 26.31%). There are located at about 0.35 eV and 0.77 eV when x is equal to 20% and 26.31%, respectively. They are made of hybridized 5s and 5p orbital of Sb_{5c} with a small amount of O_{3c} -2p and O_{52c} -2s orbitals (not represented in Fig. 4). On the other hand, both peaks associated to the upper VB shift upwards with the increasing of x from 9.09% to 20% whereas no shift of them is found when x increase from 0 to 9.09% and from 20 to 26.31%. For the increasing x from 0 to 26.31%, the valence band extended into the band gap of the stoichiometric (1 1 0) surface is a result of the upward shift of the upper VB and the additional Sb_{5c} -5sp surface states at the higher energy side of the top of VB. As seen in Fig. 5, the DOS patterns associated to the lower CB with the increasing of x from 9.09 to 26.31% is virtually similar to that one plotted with $x=0\%$ but with further peaks. The largest one is located at about 5.36 eV, 5.26 eV, 5.95 eV and 5.85 eV for $x=9.09$, 14.28, 20 and 26.31%, respectively. They are made of the same component as that the largest peak associated to the lower CB calculated with $x=0\%$ with small addition of 5p and 5s orbitals of Sb_{5c} , Sn_{6c} and Sb_{6c} . In addition, we have found that the upward shift of the CBM is smaller than that of the VBM. It follows a decrease of the band gap. The variation of the

VBM, CBM and band gap energy at Γ -point with respect to x from 0 to 26.31% are summarized in Table 2. The obtained band gap value of 2.82 eV for the relaxed stoichiometric (1 1 0) surface is larger than the LDA value of Ref. [9] for the SnO_2 (1 1 0) surface, but smaller than the B3LYP value of Ref. [38] for the bulk SnO_2 . As seen from Table 2, the band gap energy is nearly constant with the increase of x between 0 and 14.28% and then significantly decreases to 2.33 eV at $x=26.31\%$. This behavior of the band gap has been found also in experimental work on SnO_2 :Sb thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD) [49]. In the surface doping considered in the present study, our results show that the surface enrichment of Sb can be led to the loss as well as the augment of free conduction electrons at the surface, which is different from experimental results of Refs. [20,23,50]. It can, therefore, be concluded that the correlation between the features of the electronic properties as: the additional Sb_{5c} -5sp and Sn_{5c} -5sp surface states in gap, the decrease in band gap, the effective concentration of the free conduction electrons lead with the predominately Sn_{5c} like CB to the conductivity behavior of the stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface with Sb doping.

5. Conclusions

The electronic properties of the Sb-doped SnO_2 (1 1 0) surfaces with different concentration of Sb have been investigated using periodic first-principles calculations based on DFT/B3LYP theory. We have performed the calculations in a supercell of 144 atoms with a symmetric and homogeneous distribution of Sb substituted for Sn in the stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface. The computations were validated for stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface showing good agreement with previous results obtained by others authors. The effect of Sb doping on the structure relaxation around the sites occupied by Sb and the electronic structure and the oxidation states of ions have been analyzed. Substitution of Sb for Sn yields significant structural relaxation around Sb in the Sb-doped SnO_2 (1 1 0) surfaces. Our calculated results indicates a very large displacements of Sb_{5c} compared to the displacements of Sn_{5c} and Sn_{6c} in stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface. In addition, Sb surface doping induces an upward shift of the upper VB, the lower CB and introduces additional occupied Sb_{5c} -5sp surface states which are localized near the top of VB within the band gap. It is found that the band gap value decreases significantly with the increasing of atomic Sb/Sn ratio from 14.28 to 26.31%. The role of Sb in improving the surface conductivity of the stoichiometric SnO_2 (1 1 0) surface is also discussed. As a result, the improved surface conductivity can be attributed to the narrowing of the surface band gap coupled with the additional Sb_{5c} -5sp ingap surface states and the competing mechanism between the Sb donor and acceptor centers of the free conduction electron at the surface.

Acknowledgements

This work was supported by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research. The authors gratefully acknowledge Jacques Hertzberg of Chemical-Physics group of IPREM of Pau University for technical assistance.

Appendix A.

The following is an excerpt of the basis set input used for CRYSTAL03 calculations

```

208 2
DURAND
0 1 4 6. 1.
23.711274 0.016944 0.026384
6.226854 -0.161506 0.115073
2.108452 0.112376 0.298993
0.706472 0.669954 0.470880
0 1 1 0. 1.
0.2103 1.0 1.0
250 2
DURAND
0 1 3 4 1
1.4671875 0.6357 0.222275
1.166 -0.9845625 -0.4304
0.25171875 0.6086 0.6241
0 1 1 0 1
0.15 1 1
251 3
DURAND
0 1 2 4.0 0.0
0.652716 -0.818377 -0.199304
0.334043 1.044557 0.544199
0 1 1 0. 0.
0.125 1.0 1.0
0 3 1 1.0 0.0
0.325 1.0

```

References

- [1] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1966.
- [2] F.J. Arlinghaus, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35 (1974) 931.
- [3] G. Korotcenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, *Materials Science and Engineering B* 56 (1999) 195–204.
- [4] B.W. Licznercki, et al., *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 69–75.
- [5] G. Jimenez Cadena, J. Riu, F.X. Rius, *Gas sensors based on nanostructured materials*, *Analyst* 132 (2007) 1083–1099.
- [6] M. Batzill, U. Diedold, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47.
- [7] Y. Lee, K. Lee, D. Lee, Y. Jeong, H.S. Lee, Y. Choa, *Current Applied Physics* 9 (2009) 579.
- [8] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik, *Physical Review B* 38 (1988) 2072.
- [9] I. Manassidis, J. Goniakowski, L.N. Kantorovich, M.J. Gillan, *Surface Science* 339 (3) (1995) 258–271.
- [10] E. Elangovan, K.K. Ramesh, K. Ramamurthi, *Solid State Communications* 130 (2004) 523–527.
- [11] G. Korotcenkov, et al., *Thin Solid Films* 467 (2004) 209–214.
- [12] Guo Cheng, et al., *Journal of Crystal Growth* 309 (2007) 53–59.
- [13] J. Montero, J.C. Herrero, C. Guillén, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 612–616.
- [14] K.C. Mishra, K.H.P.C. Johnson, *Schmidt Physical Review B* 51 (20) (1995) 13972.
- [15] Guoqiang Qin, et al., *Thin Solid Films* 517 (2009) 3345–3349.
- [16] Jian Xu, Shuiping Huang, Zhanshan Wang, *Solid State Communications* 149 (2009) 527–531.
- [17] Y. Boudeville, F. Figueras, M. Forissier, J.-L. Portefaix, J.C. Verdine, *Journal of Catalysis* 58 (1979).
- [18] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10 (1997) 75.
- [19] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Wetzig, *Applied Surface Science* 179 (2001) 302–307.
- [20] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science* 249 (2005) 183.
- [21] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, *Thin Solid Films* 510 (2006) 154–158.
- [22] Jianhua Wang, Guanghui Peng, Yuzhong Guo, Xikun Yang, *Journal of Wuhan University of Technology – Material Science Edition* 23 (2008) 95–99.
- [23] A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov, J. Arbiol, L. Calvo, A.M. Gaskov, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1359–1362.
- [24] K. Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi, *Chemical Physics Letters* 492 (2010) 119–122.
- [25] A. Zima, A. Kock, T. Maier, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1467–1470.
- [26] V.B. Zaytsev, A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.A. Dobrovolsky, L. Calvo, A.M. Gaskov, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 386–390.
- [27] T.J. Godin, J.P. LaFemina, *Physical Review B* 47 (11) (1993) 6518–6523.
- [28] J. Oviedo, M.J. Gillan, *Surface Science* 463 (2000) 93.
- [29] T.T. Rantala, et al., *Materials Science in Semiconductor Processing* 3 (2000) 103–107.
- [30] J. Oviedo, M.J. Gillan, *Surface Science* 513 (2002) 26.
- [31] F.R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo, *Surface Science* 511 (2002) 408–420.
- [32] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, *Surface Science* 529 (2003) 295.
- [33] A. Beltran, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 4.
- [34] Chenghua Sun, Aijun Du, Gang Liu, Shizhang Qiao, Gaoqing Lu, S.C. Smith, *Solid State Communications* 150 (2010) 957.
- [35] C. Lee, R.G. Yang, R.G. Parr, *Physical Review* 37 (1988) 785.
- [36] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648.
- [37] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalieri, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Lunell, *CRYSTAL03 User's Manual*, University of Torino, Torino, 2003.
- [38] T.T. Rantala, T.S. Rantala, V. Lantto, *Surface Science* 420 (1999) 103.
- [39] F. Ciriaco, et al., *Journal of Chemical Physics* 303 (2004) 55–61.
- [40] F.R. Sensato, R. Custodio, E. Longo, A. Beltran, A. Juan, *Catalysis Today* 85 (2003) 145.
- [41] J.R. Sambrano, G.F. Nobrega, C.A. Taft, J. Andres, A. Beltran, *Surface Science* 580 (2005) 71.
- [42] P. Durand, J.C. Barthelat, *Theoretica Chimica Acta* 38 (1975) 283.
- [43] E.R. Leite, et al., *Thin Solid Films* 449 (2004) 67.
- [44] Y. Wang, et al., *Sensors and Actuators B* 145 (2010) 84.
- [45] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, 2nd ed., Interscience, New York, 1964.
- [46] J.M. Themlin, et al., *Physical Review B* 42 (1990) 11914.
- [47] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
- [48] C. Di Valentini, G. Pacchioni, *Physical Review Letters* 97 (2006) 166803.
- [49] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoum, A. El Hdiy, A. Boufelfel, *Materials Chemistry and Physics* 139 (2013) 871–876.
- [50] Y. Hu, S.-H. Hou, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 21.