

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1



Faculté des sciences

Département de physique

THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : Physique fondamentale et appliquée

Etude de l'effet des sites d'oxygène vacants dans SnO_2 sur
l'adsorption des adsorbats (OH, CO)

Par :

BOUCHELAREM NAIMA

Devant le jury composé de :

B. REKIK	Professeur, Univ. Blida 1	Président
L. GUERBOUS	Directeur de recherche, CRNA, Alger	Examineur
R. BELAL	Professeur, Univ. Blida 1	Examineur
B. BOUTAHRAOUI	MCA, Univ. Blida 1	Examineur
M. DERBAL	Professeur, Univ. Blida 1	Directeur de thèse
F. BOUAMRA Epouse KHALI	MCA, Univ. Blida 1	Co-Directrice

Blida, Juin 2024

« Faire une thèse est un moment unique dans la vie. Les difficultés que l'on rencontre sont telles qu'on ne les oublie jamais : Il faut résister, s'isoler, travailler dans la nuit, seul comme un naufragé au milieu de l'océan, sans secours, sans boussole mais à force de travail et d'acharnement, on parvient un jour à mettre pieds sur terre »

Chehem Watta



تلخيص

العمل الذي قُدم في هذه الرسالة يركز على الدراسة النظرية لتأثير وجود مواقع الأكسجين الشاغرة (VO_{2c})، مجموعات الهيدروكسيل (OH) وجزيئات أول أكسيد الكربون (CO) على السطح على الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الاهتزازية بالإضافة إلى الخصائص الحرارية الكهربائية لـ SnO_2 باستخدام نظرية دالة الكثافة LCAO-B3LYP/DFT الدورية ونظرية النقل الشبه كلاسيكية لبولتزمان. لقد قمنا بإظهار أن المميزات CO و OH تؤثر بشكل مختلف على الخصائص البنيوية والإلكترونية للسطح المتجانس والجزئياً مختزل. أفادت نتائج حساباتنا بأن التفاعلات الكيميائية هي المسؤولة عن امتزاز OH ، في حين أن التفاعلات الفيزيائية هي التي تسبب في امتزاز CO . بالإضافة إلى ذلك، قمنا بدراسة الخصائص الاهتزازية بالأشعة تحت الحمراء للأسطح $SnO_2(110)$ و $SnO_2(110)-2VO_{2c}$ النظيفة، و في وجود المميزات CO و OH . أيضاً، تمت دراسة تأثير المواقع VO_{2c} والمميزات CO و OH على الخصائص الحرارية الكهربائية. تم إجراء حسابات لمعامل سيببك، التوصيل الكهربائي، والتوصيل الحراري الإلكتروني بناءً على الإمكان الكيميائي في درجات حرارة مختلفة. من جهة، أظهرت هذه الحسابات أن التغيير في هذه المعاملات الحرارية الكهربائية الثلاث بالنسبة للإمكان الكيميائي قريب جداً من تلك المقررة للحجم SnO_2 . من ناحية أخرى، يؤثر وجود المميزات على السطح بطريقة مختلفة على هذه المعاملات. التغييرات الكبيرة تتعلق بمعامل سيببك للسطح جزئياً مختزل. بالإضافة إلى ذلك، يتم تقليل التوصيل الكهربائي بوجود المميزات OH_t ، (OH_b, OH_t) و CO على السطح، بينما يؤدي امتزاز OH_b و (CO, OH_b) إلى تحسينه. أظهرت هذه الدراسة أيضاً أن تأثير مواقع VO_{2c} على معامل الجدارة أكثر أهمية من تلك الناتجة عن المميزات CO و OH .

كلمات مفتاحية: أكسيد القصدير، مواقع الأكسجين الشاغرة، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، الامتزاز، OH ، CO ، الخصائص الحرارية الكهربائية

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse portent sur l'étude théorique, de l'impact de la présence en surface des sites d'oxygène vacants (VO_{2c}), groupes hydroxyl (OH) et molécules de monoxyde de carbone (CO) sur les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles ainsi que les propriétés thermoélectriques de SnO_2 par la méthode de la fonctionnelle densité SCF-LCAO-DFT périodique et la théorie semi-classique de transport de Boltzmann. Nous avons démontré que les adsorbats OH et CO modifient différemment les caractéristiques structurales et électroniques de la surface stœchiométrique et partiellement réductrice. Nos résultats de calcul ont suggéré que les interactions de chimisorption sont responsables de l'adsorption de OH tandis que des interactions de physisorption sont à l'origine de l'adsorption de CO. Par ailleurs, nous avons étudiés les propriétés vibrationnelles infrarouges des surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ propres et en présence des adsorbats OH et CO. L'influence des sites (VO_{2c}) et des adsorbats OH et CO sur les propriétés thermoélectriques ont été reportées. Des calculs du coefficient de Seebeck, de conductivité électrique et de conductivité thermique électronique ont été mené en fonction du potentiel chimique à différentes températures. D'une part, ces calculs ont montrés que la variation en fonction du potentiel chimique de ces trois paramètres thermoélectriques est très proche de celle établi pour chacune d'elle en volume SnO_2 . D'autre part, la présence des adsorbats en surface agit d'une manière différente sur ces paramètres. Les modifications significatives concernent le coefficient de Seebeck de la surface partiellement réductrice. Plus, la conductivité électrique est diminuée en présence des adsorbats OH_i , (OH_b , OH_i) et CO en surface, tandis que l'adsorption de OH_b et (CO , OH_b) induit une amélioration de celle-ci. Cette étude a montré également que l'influence des sites VO_{2c} sur le facteur de mérite est plus importante que celle provenant des adsorbats OH et CO.

Mots clés : SnO_2 , sites d'oxygène vacants VO_{2c} , spectroscopie infrarouge, adsorption, groupes hydroxyles OH, molécule CO, propriétés thermoélectrique.

Abstract

The work presented in this thesis focuses on the theoretical study of the impact of the presence of surface oxygen vacancies (VO_s) sites, hydroxyl groups (OH) and carbon monoxide molecules on the structural, electronic, vibrational, and thermoelectric properties of SnO_2 , using density functional theory LCAO-DFT/B3LYP and semi-classical Boltzmann transport theory. We have been showed that OH and CO adsorbates differently modify the structural and electronic characteristic of stoichiometric and partially reduced surfaces. Calculation results suggest that chemisorption and physisorption interactions are respectively responsible for OH and CO adsorption. Additionally, the infrared vibrational properties of SnO_2 (110) and $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ surfaces, both with and without OH and CO adsorbates, have been studied. The influence of (VO_{2c}) sites and OH and CO adsorbates on the thermoelectric properties has also been investigated. The Seebeck coefficient, electrical conductivity, and electronic thermal conductivity were calculated as functions of chemical potential at different temperatures. Our calculations showed that the variation of these three thermoelectric parameters as a function of chemical potential is very close to that established for the SnO_2 bulk. Furthermore, the presence of adsorbates on the surfaces affects these parameters differently. Significant modifications include the Seebeck coefficient of the partially reduced surface. Moreover, electrical conductivity is decreased in the presence of OH_t , (OH_b , OH_i), and CO adsorbates, while adsorption of OH_b and (CO , OH_b) improves it. This study also showed that the influence of VO_{2c} sites on the figure of merit is more significant than that of OH and CO adsorbates.

Keywords: SnO_2 , oxygen vacancies VO_{2c} , infrared spectroscopy, adsorption, hydroxyl groups OH, CO molecule, thermoelectric properties.

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire « LPCMIA » du département de physique, faculté des sciences, Université de Blida 1.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse Monsieur M. Derbal, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Je suis reconnaissante des compétences, des conseils, des encouragements qu'il m'a transmis pendant mes années de doctorat.

J'aimerais également remercier Madame F. Bouamra pour avoir acceptée d'être la co-directrice de ma thèse, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordée. Je voudrais la remercier de m'avoir épaulé et d'avoir amélioré mes connaissances scientifiques.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur B. Rekik d'avoir accepté d'être le président du jury de ma thèse, ainsi que Monsieur L. Guerbous, R. Rachid et B. Boutahraoui pour avoir acceptés d'être examinateurs.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du laboratoire « LPCMIA » pour m'avoir très bien accueilli en leur sein. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apporté. Je voudrais remercier Madame S. Ouir pour son aide et son encouragement.

Mes remerciements chaleureux sont aussi adressés au Chef de département de physique Madame K. M'hammedi de l'Université Saad Dahlab Blida 1 pour son aide et ses conseils.

Je remercie tous les doctorants que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse. Je voudrais remercier particulièrement, I. Lanez, qui était doctorante en même temps avec moi au laboratoire, pour nos discussions et pour leur encouragement pendant les périodes les plus dures.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes celles et ceux qui m'ont apporté leur soutien, leur amitié ou leur expérience parfois sans le savoir ou du moins sans mesurer la portée de leur influence.

Finalement, un grand merci à mes parents pour leur soutien, leur encouragement et leur sacrifice. Je remercie énormément toute ma famille pour leur encouragement, leur soutien tout au long de mes études.

Table des matières

RESUMES	
REMERCIEMENTS	
TABLES DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE 1 : ETAT de L'ART.....	20
1. Introduction.....	20
2. Propriétés du dioxyde d'étain SnO ₂	20
2.1. Propriétés structurales.....	21
2.2. Propriétés optiques et électriques.....	22
2.3. Propriétés électronique.....	23
2.4. Propriétés vibrationnelles.....	24
2.4.1. Dispersion de phonons.....	24
2.4.2. Spectres et modes de vibration infrarouge et Raman.....	25
2.5. Propriétés thermoélectriques.....	27
2.5.1. Coefficient de Seebeck.....	27
2.5.2. Conductivité électrique.....	29
2.5.3. Conductivité thermique.....	30
2.5.4. Facteur de Mérite.....	31
2.5.5. Techniques de mesure thermoélectriques.....	32
3. Propriétés de la Surface SnO ₂ (110).....	33
3.1. Energie de surface.....	33
3.2. Stœchiométrie et reconstruction.....	34
3.3. Relaxation de la surface SnO ₂ (110).....	35
3.4. Structure de bandes d'énergie et densité d'états.....	36
3.5. Spectroscopie infrarouge et Raman de la surface.....	37
3.5.1. Modes de surface (SPM) et déficit en d'oxygène.....	37
4. Groupes hydroxyle OH.....	38
4.1. Classification des groupes hydroxyle OH.....	39
4.2. Rôle des groupes hydroxyle OH.....	39
4.3. Identification IR des groupes OH de surface.....	41
5. Le monoxyde de carbone CO.....	42
5.1. Identification IR de la molécule CO.....	42
6. Conclusion.....	43
CHAPITRE 2 : APPROCHE THEORIQUE.....	44
1. Introduction.....	44
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	44
2.1. Equations de Khon-Sham (KS).....	46
2.2. Potentiels d'échange et de corrélation.....	47
2.2.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	47

2.2.2. Fonctionnelle hybride (B3LYP).....	48
3. Bases d'orbitales atomiques.....	48
4. Spectroscopie infrarouge et interactions d'adsorption.....	50
4.1. Approche de vibration moléculaire.....	50
4.2. Approximation harmonique.....	51
4.3. Approximation anharmonique.....	52
4.4. Dynamique de réseau et modes optiques longitudinaux (LO).....	53
4.5. Propriétés vibrationnelles optiques en surface.....	55
4.6. Interactions d'adsorption.....	58
4.6.1. Interactions de physisorption.....	59
4.6.2. Interactions de chimisorption.....	60
5. Théorie du transport thermoélectrique.....	61
5.1. Généralités sur le transfert thermique dans les solides.....	61
5.2. Principe fondamentale de la théorie semi-classique de transport de Boltzmann.....	62
5.2.1. Approximation du temps de relaxation (RTA).....	63
5.3. Les paramètres thermoélectriques.....	65
5.3.1. L'effet Seebeck.....	66
5.3.2. Conductivité électrique.....	67
5.3.3. Conductivité thermique.....	68
5.3.4. Facteur de Mérite.....	69
6. Code de calcul CRYSTAL.....	70
7. Conclusion.....	71
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	72
1. Introduction.....	72
2. Modèles géométriques et détails de calcul.....	72
2.1. Modèles géométriques de la surface SnO ₂ (110).....	72
2.1.1. Epaisseur du slab.....	73
2.1.2. Surface du slab (<i>n x n'</i>) <i>p</i>	74
2.2. Détails de calcul.....	76
2.2.1. Structures géométriques d'équilibre.....	76
2.2.2. Propriétés vibrationnelles.....	79
2.2.3. Propriétés de transport thermoélectrique dû aux électrons.....	79
3. Propriétés structurales.....	80
3.1. Paramètres du réseau.....	80
3.2. Distances d'interaction adsorbats – surface.....	80
3.3. Relaxation et reconstruction.....	81
4. Transfert de charges entre adsorbat-surface.....	83
6. Propriétés électroniques.....	87
6.1. Structure de bandes d'énergie.....	87
6.2. Densité d'états.....	89
7. Propriétés vibrationnelles infrarouges.....	92
7.1. Corrélation entre spectres infrarouges des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et du volume SnO ₂	93

7.2. Spectres infrarouges des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence des adsorbats OH et CO.....	98
7.3. Fréquences harmoniques des adsorbats OH et CO.....	103
7.4. Fréquences anharmoniques des adsorbats OH.....	105
8. Propriétés thermoélectriques.....	105
8.1. Paramètres thermoélectrique des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres.....	106
8.2. Influence des adsorbats sur les paramètres thermoélectriques.....	109
8.3. Facteur de Mérite.....	113
9. Conclusion.....	117
CONCLUSION GENERALE.....	119
BIBLIOGRAPHIE.....	121
ANNEXE 1.....	131
ANNEXE 2.....	132

Liste des figures

Figure 1.1 : diagramme de phase Sn-O.....	21
Figure 1.2 : structures cristallines polymorphes de SnO ₂ . (a) rutile (P42/mnm) et de type CaCl ₂ (Pnnm), (b) type α -PbO ₂ (Pbcn), (c) type pyrite (Pa $\bar{3}$), (d) type ZrO ₂ (Pbca), (e) type fluorine (Fm $\bar{3}$ m) et (f) type cotunnite (Pnam).....	21
Figure 1.3 : spectre d'absorption et transmission de film SnO ₂ dans la gamme uv-visible.....	22
Figure 1.4 : spectre de transmission optique de films SnO ₂ en fonction de (a) flux d'oxygène et (b) concentration de précurseurs.....	23
Figure 1.5 : conductivité électrique de film SnO ₂ en fonction de température.....	23
Figure 1.6 : (a) directions et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (FBZ) du réseau tétragonal de SnO ₂ , (b) structure de bandes d'énergie et (c) densité d'états totale(DOS) et projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques des atomes Sn et O de SnO ₂ bulk.....	24
Figure 1.7 : courbes de dispersion des phonons (à droite) et densités des phonons (à gauche) de SnO ₂ rutile en fonction de pression : (a) à pression atmosphérique, (b) à 10 GPa et (c) à 12 GPa.....	25
Figure 1.8 : spectre Raman de SnO ₂ rutile mesuré à pression 14.2 GPa.....	26
Figure 1.9 : influence de température de recuit sur le coefficient de Seebeck.....	28
Figure 1.10 : coefficient de Seebeck calculé en fonction de potentiel chimique ($\mu - E_F$) et de température varie de 300 à 700 K en utilisant les méthodes (a) DFT-LDA et (b) DFT-GGA.....	29
Figure 1.11 : influence de température de recuit sur la conductivité électrique.....	29
Figure 1.12 : conductivité électrique calculés en fonction de température variée de 600 à 1200K.....	30
Figure 1.13 : conductivité thermique électronique calculée en fonction de température variée de 600 à 1200 K.....	30
Figure 1.14 : facteur de mérite (ZT) _e calculée en fonction du potentiel chimique à différentes températures.....	31
Figure 1.15 : plans réticulaires des surfaces stœchiométriques à faible indices de SnO ₂ monocristallin : (a) le plan (110), (b) les plans (100) et (010), (c) le plan (001), (d) les plans (101) et (011).....	33
Figure 1.16 : spectre DRX de l'oxyde d'étain SnO ₂ en couches minces élaboré par la technique CVD.....	34
Figure 1.17 : surface stœchiométrique de SnO ₂ (110) formée (a) d'une couche atomique, (b) deux couches et (c) trois couches atomiques.....	35
Figure 1.18 : modèles de surfaces SnO ₂ (110) reconstruites,(a, b) (1x1),(c) (2x1) et (d) (4x1).....	35
Figure 1.19 : structure de bandes d'énergie de la surface SnO ₂ (110) : (a) stœchiométrique, (b) réductrice.....	37
Figure 1.20 : densité d'états projetés (PDOS) sur OAs des atomes Sn et O de (a) volume SnO ₂ et de la surface SnO ₂ (110) : (b) stœchiométrique, (c) réductrice.....	37

Figure 1.21 : spectre Raman de SnO ₂ films déposés sur des substrats en quartz par la technique CVD à la température ambiante.....	38
Figure 1.22 : (a) schéma représente la classification des groupes hydroxyle OH et les structures qui leur associées et (b) représentation de la surface du SnO ₂ en présence de différents types des groupes hydroxyles.....	39
Figure 1.23 : spectre IR de SnO ₂ en poudres présenté dans la plage de fréquences correspondant aux vibrations des groupes OH.....	41
Figure 1.24 : spectre IR de SnO ₂ poudre avant et après l'exposition au gaz CO dans la plage de fréquences de vibration de 2100 à 2500 cm ⁻¹	43
Figure 2.1 : approximation d'une fonction de Slater (STO) par trois gaussienne (GTO).	49
Figure 2.2 : courbe de potentiel interatomique typique entre deux corps dans un cristal.....	52
Figure 2.3 : courbe de potentiel et niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique....	53
Figure 2.4 : représentation d'une surface (interface) propre entre deux milieux 1 et 2...	55
Figure 2.5 : courbe de dispersion des phonons de surface SPP (branche rouge) et des phonons en bulk (branches bleu).....	58
Figure 2.6 : représentation du potentiel de Lennard-Jones.....	60
Figure 2.7 : adsorption dissociative de H ₂ O à la surface du SnO ₂	61
Figure 2.8 : principe de l'effet Seebeck.....	66
Figure 2.9 : Mode de conversion thermoélectrique par génération électrique (effet Seebeck).....	67
Figure 2.10 : variation des paramètres de transport en fonction de la concentration de porteurs <i>n</i> à 300 K.....	70
Figure 3.1 : cellules élémentaires primitives de (a) SnO ₂ bulk et (b) de la surface stœchiométrique SnO ₂ (110). Les atomes de surface sont identifiés par leurs nombre de coordination 2c, 3c, 5c et 6c.....	73
Figure 3.2 : (a) variation de l'énergie de surface (en J/m ²) en fonction du nombre de couches (<i>n</i>) de la surface stœchiométrique SnO ₂ (110) et (b) slab (<i>l</i> × <i>l</i>) <i>p</i> 3C de la surface stœchiométrique SnO ₂ (110).....	74
Figure 3.3 : (A) modèles slab (<i>n</i> × <i>n</i> ') <i>p</i> 3C de (a-b) la surface stœchiométrique SnO ₂ (110) et (d) partiellement réductrice SnO ₂ (110)-2VO _{2c} et (B) configurations géométriques de l'adsorption des adsorbats (a) OH _b , (b) OH _t , (c) (OH _b , OH _t), (d) CO et (e) (CO, OH _b) sur les deux surfaces à différent taux de couverture θ	75
Figure 3.4 : configurations géométriques d'équilibre et déplacements d'atomes de la surface (a-c) SnO ₂ (110) et (d) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} en présence d'adsorbats (A) OH _b , (B) OH _t , (C) (OH _b , OH _t), (D) CO, (E) (CO, OH _b) à différents taux de couverture.....	78
Figure 3.5 : illustration des déplacements (Δz) des atomes dans la direction oz perpendiculaire à la surface à l'équilibre (a) SnO ₂ (110) et (b) SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	81
Figure 3.6a : structure de bandes d'énergie des structures géométriques de (a) la surface SnO ₂ (110) propre et adsorption de (b) OH _b , (c) OH _t , (d) (OH _b , OH _t), (e) CO et (f) (CO, OH _b) à un taux de couverture de $\theta = 1/4$	87

Figure 3.6b : structure de bandes d'énergie des structures géométriques de (a) la surface SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propre et adsorption de (b) OH _b , (c) OH _t , (d) (OH _b , OH _t), (e) CO et (f) (CO, OH _b) à un taux de couverture de $\theta=1/4$	88
Figure 3.7 : densité d'états totale (DOS) des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence d'adsorbats.....	90
Figure 3.8a : densités d'états projetés sur les orbitales atomiques (PDOS) aux sites d'adsorption de la surface SnO ₂ (110) propre et en présence d'adsorbats...	91
Figure 3.8b : densités d'états projetés sur les orbitales atomiques (PDOS) aux sites d'adsorption de la surface SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propre et en présence d'adsorbats.....	92
Figure 3.9 : spectres infrarouges du volume SnO ₂ et des surfaces propres SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	93
Figure 3.10 : positions des atomes, directions réticulaires et axes de symétrie dans les cellules élémentaires primitives du volume SnO ₂ et de la surface SnO ₂ (110).....	95
Figure 3.11 : spectres infrarouges des surfaces (a, c) SnO ₂ (110) et (b, d) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} en présence des adsorbats OH _b , OH _t et CO.....	99
Figure 3.12 : évolution du coefficient de Seebeck (S), conductivité électrique (σ) et conductivité électronique (κ_e) en fonction du potentiel chimique et de la température du volume SnO ₂ [50], et les surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	107
Figure 3.13a : coefficient de Seebeck (S) des surfaces (a) SnO ₂ (110) et (b) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence des adsorbats.....	110
Figure 3.13b : conductivité électrique (σ) des surfaces (a) SnO ₂ (110) et (b) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence des adsorbats.....	111
Figure 3.13c : conductivité thermique électronique (κ_e) des surfaces (a) SnO ₂ (110) et (b) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence des adsorbats.....	112
Figure 3.14 : paramètres thermoélectriques S, σ et κ_e optimales des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} en fonction de type d'adsorbat dans les régions (a) p ($\mu - E_F = -1.2$ eV) et (b) n ($\mu - E_F = +1.2$ eV).....	113
Figure 3.15 : facteur de mérite (ZT) _e des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres en comparaison avec celle du volume SnO ₂ [50].....	114
Figure 3.16 : facteur de mérite (ZT) _e des surfaces (a) SnO ₂ (110) et (b) SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence des adsorbats.....	115
Figure 3.17a : variation des paramètres thermoélectrique S, σ , κ_e et (ZT) _e en fonction de la température pour ($\mu - E_F = -1.2$ eV).....	116
Figure 3.17b : variation des paramètres thermoélectrique S, σ , κ_e et (ZT) _e en fonction de la température pour ($\mu - E_F = +1.2$ eV).....	117

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : fréquences des modes fondamentaux infrarouge et Raman de SnO ₂ rutile.....	27
Tableau 1.2 : énergies de surface des surfaces stœchiométriques à faibles indices de SnO ₂ monocristallin.....	34
Tableau 1.3 : déplacement Δz en (Å) des atomes Sn et O du surfaces SnO (110) stœchiométrique et réductrice.....	36
Tableau 1.4 : propriétés physiques de la molécule CO.....	42
Tableau 2.1 : tables de caractère (a) du groupe D_{4h}^{14} pour le SnO ₂ bulk et (b) du groupe C_{2v} pour la surface SnO ₂ (110).....	51
Tableau 2.2 : propriétés thermoélectriques des isolants, des semi-conducteurs et des métaux à la température ambiante.....	69
Tableau 3.1 : critères de calcul de la méthode DFT-SCF-LCAO périodique.....	76
Tableau 3.2 : énergies d'adsorption E_{ads} (en eV) des différents adsorbats sur les surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} en fonction de (θ).....	77
Tableau 3.3 : distances adsorbats-surface (en Å), angles de liaison (en degré) et longueur de liaison (en Å) des adsorbats à l'équilibre.....	80
Tableau 3.4a : déplacement perpendiculaire à la surface (Δz) en Å des ions des couches atomiques externes de la surface SnO ₂ (110) en fonction du déficit en oxygène, du type d'adsorbat pour un taux de couverture $\theta=1/4$.	82
Tableau 3.4b : déplacement dans le plan de la surface (Δx , Δy) en Å des atomes des couches atomiques externes de la surface SnO ₂ (110) en fonction du déficit en oxygène, du type d'adsorbat pour un taux de couverture $\theta=1/4$.	83
Tableau 3.5 : charges de recouvrement en (e) des liaisons Sn–O localisées au voisinage des sites d'adsorption des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} en présence des adsorbats.....	84
Tableau 3.6 : l'excès de charge en (e) des adsorbats isolés et adsorbés sur les surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} et les moments dipolaires électriques induisent en surface (a.u).	85
Tableau 3.7 : grandeurs physiques caractéristiques des groupes OH et molécules CO isolées et adsorbées sur les surface SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	86
Tableau 3.8 : énergies de gap (E_g) en eV de la structure de bandes d'énergie des surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} propres et en présence d'adsorbats à $\theta = 1/4$	89
Tableau 3.9 : corrélation entre spectres infrarouges du volume SnO ₂ et des surfaces propres SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	94
Tableau 3.10a : corrélation entre les modes de vibration du volume SnO ₂ (D_{4h}) et des surfaces propres SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} de symétrie C_{2v}	96
Tableau 3.10b : corrélation entre les modes de vibration du volume SnO ₂ (D_{4h}) et des surfaces propres SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c} de symétrie C_{2v}	97
Tableau 3.11 : fréquence, intensité, température et symétrie des modes de vibrations des adsorbats OH _t , OH _b et CO adsorbés sur les surfaces SnO ₂ (110) et SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	100
Tableau 3.12a : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats OH _b , OH _t , CO et atomes voisins aux sites d'adsorption de la surface SnO ₂ (110).....	101
Tableau 3.12b : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats OH _b , OH _t , CO et atomes voisins aux sites d'adsorption de la surface SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	102

Tableau 3.13 : fréquences en (cm^{-1}) des adsorbats présent à la surface SnO_2 (110) et la surface SnO_2 (110)- 2VO_{2c}	103
Tableau 3.14 : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats présent à la surface SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c}	104
Tableau 3.15 : fréquences anharmoniques ω_{anh} en (cm^{-1}) des adsorbats OH_b et OH_t chimisorbés sur les surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c}	105

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition.
B	B3LYP	Becke à 3 paramètres : Lee, Yang et Par.
	B88	Becke 1988.
	BS	Basis set.
C	CBM	Band Conduction Minimum.
	CVD	Chemical Vapor Deposition.
D	DFT	Density Functional Theory.
	DRX	X-Ray Diffraction.
	DOS	Density of States.
E	ECP	Electron Core Effectif Potential.
	E_g	Energie de Gap.
	E_{ads}	Energie d'adsorption.
F	FBZ	First Brillouin Zone.
G	GGA	Gradient Generalized Approximation.
	GTO	Gaussian Type Atomic Orbital.
H	HF	Hartree-Fock.
	HK	Hohenberg-Khon.
I	IR	Infrarouges.
K	KS	Khon-Sham.
L	LO	Onde Longitudinale.
	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital.
	LDA	Local Density Approximation.
	LEED	Low-Energy Electron Diffraction.
	LYP	Lee-Yang-Parr.
M	MO	Metal Oxides.
O	OA	Orbital Atomic.
	OC	Orbital Cristallin.

	OM	Orbital Molecular.
P	PDOS	Partial Density of States.
	PBE	Perdow, Burke et Enzerholft.
	PW91	Perdew et Wang 1991.
R	RTA	Relaxation Time Approximation.
	RI	Représentation Irréductible
S	SPM	Surface Phonon Modes.
	SCF	Self-Consistent Field.
	STO	Slater Type Atomic Orbital.
	STO-3G	Slater Type Orbital using 3 Gaussian function.
	SPP	Surface Phonon Polaritons.
T	TCO	Transparent Conducting Oxide.
	TO	Onde Transversale.
V	VBM	Valence Band Maximum.
	VO	Oxygen Vacancy.
	VWN	Formule de Vosko, Wilk et Nusair.
X	XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

Introduction générale

La production d'énergie, principalement basé sur les énergies fossiles, engendre d'importantes émissions de CO₂ qui sont non seulement néfastes pour l'environnement mais aussi en voie d'épuisement. Il est donc nécessaire d'envisager d'autres sources d'énergie propres et durables telles que la biomasse, l'éolienne, l'énergie solaire ou l'énergie thermique. Aujourd'hui, la recherche se concentre sur le développement de nouveaux matériaux permettant la conversion directe de ces énergies en énergie électrique. L'intérêt de la thermoélectricité consiste en une conversion directe de la chaleur en énergie électrique sans étapes intermédiaires. A titre d'exemple, la chaleur perdue dans la nature par les différents procédés industriels et véhicules peut être récupérée et convertie en énergie électrique sans production de déchets nocifs pour l'environnement en utilisant, à travers l'effet Seebeck, des générateurs (convertisseurs) thermoélectriques (Fig. 2. 9). Découverte il y a plus de deux siècles, la conversion thermoélectrique n'a pas encore atteint le stade d'application à grand échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement à la performance des matériaux thermoélectriques utilisés dans la fabrication de ces générateurs. La plupart de ces matériaux ne sont pas stables à des températures élevées, dans des atmosphères oxydantes ou contiennent des éléments toxiques (Pb, Sb, Bi, Te, ...) et/ ou ils n'ont de bonnes propriétés thermoélectriques que sur des plages de températures restreintes. La performance d'un matériau à convertir la chaleur en énergie électrique est déterminée par le facteur de mérite $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_e + \kappa_{ph})$, où T est la température absolue, S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, κ_e et κ_{ph} sont les conductivités thermiques respectives due aux électrons et au réseau cristallin. La recherche de la performance thermoélectrique d'un matériau consiste donc dans l'optimisation du facteur de mérite. Cependant, les relations mutuellement antagonistes des grandeurs thermoélectriques intrinsèques du matériau qui interviennent dans l'optimisation du facteur de mérite révèlent la complexité de la recherche de matériaux performants dans le domaine de la thermoélectricité. En effet, un matériau à ZT élevé est un matériau possédant à la fois un coefficient du Seebeck (S) et une conductivité électrique (σ) élevés et une conductivité thermique faible ($\kappa_e + \kappa_{ph}$). Cela revient à chercher un matériau possédant la conductivité thermique du verre associée à la conductivité électrique d'un bon conducteur. Les matériaux possédant cette caractéristique sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs IV- VI (PbTe, PbSe, SnTe, PbS), ZnSb, MnTe, SiGe, Bi₂Te₃, les matériaux organiques et les matériaux dichalcogénures (MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂) [1-4]. Cependant, la plupart d'entre eux sont instables chimiquement et présentent des propriétés toxiques non négligeables.

Afin de s'approcher de la conductivité thermique du verre et améliorer ainsi le rendement de la conversion thermoélectrique des générateurs thermoélectriques et l'utilisation de ces derniers à grande échelle et à des températures élevées, la recherche propose de développer de nouveaux matériaux à dimensions réduites : les couches minces (2D), les nano fils (1D) et les nanopoudres (0D). L'augmentation du rapport surface/volume avec l'émergence de nouveaux concepts théoriques de basse dimensionnalité et de nano-structuration permettent d'accroître les propriétés thermoélectriques de ces nouveaux matériaux. Des expériences récentes sur des nanostructures thermoélectriques de matériaux courants tels que Si, SiGe et InGaAS ont montré que la conductivité thermique due au réseau cristallin devient négligeable devant celle des électrons, offrant ainsi de grandes améliorations du facteur de mérite de ces matériaux. D'un autre côté, Hicks et Dresselhaus ont suggéré qu'une faible dimensionnalité peut être également bénéfique pour le facteur de mérite [5].

Les matériaux thermoélectriques de faible dimensionnalité à base d'oxydes contenant des éléments non toxiques constituent une alternative aux matériaux thermoélectriques conventionnels en termes de performance thermoélectrique (ZT élevé), aux problèmes de stabilité à haute température et toxicité dans les atmosphères oxydantes. Les recherches entreprises sur les oxydes date de 1997, année de la découverte de l'oxyde de Cobalt Na_xCoO_2 par Terasaki et al. [6], comme matériau thermoélectrique stable en atmosphère oxydante. Depuis, de nombreux oxydes semi-conducteurs nanostructures non dopés (ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , ...) et dopés ($\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$, ...) présentant une sensibilité à l'application de gradient de température sont objets à divers sujets de recherche dans le domaine thermoélectriques [7-10]. Parmi ces oxydes, l'oxyde d'étain SnO_2 s'impose comme l'un des candidats potentiel pour les applications thermoélectriques [11, 12]. Il existe à l'état massif et en faible dimensionnalité sous forme de couches minces ou nanostructures obtenus par des techniques de croissance cristalline simples [13-15]. SnO_2 en couche mince ou nanostructure appartient à une classe des matériaux oxydes semi-conducteur de type n ($E_g = 3.6$ eV) [16] qui combine à la fois haute conductivité électrique et transparence optique dans le visible. Outre son utilisation dans la conversion thermoélectrique, il est très attractif dans divers autres applications technologiques [17-21].

La caractérisation expérimentale par spectroscopie Raman et infrarouge des couches minces du SnO_2 polycristallin ou en dimension réduite révèle en plus des pics d'intensité attribués à SnO_2 , la présence aussi bien dans le spectre Raman que le spectre infrarouge des pics additionnels plus et moins intenses. L'analyse expérimentale attribut les pics additionnels observés dans le spectre Raman aux modes des phonons de surface (SPM) et aux sites d'oxygène vacants (VOs).

Tandis que ceux du spectre infrarouge, ils sont attribués à la présence en surface d'impuretés extrinsèques telles que H_2O , OH , CO , CH_2 , C_2H_2 , La présence de sites VOs et impuretés en surface sont attribués aux mécanismes de croissance cristalline de SnO_2 .

Les travaux effectués et présentés dans cette thèse s'inscrivent dans cette approche de recherche et porte sur l'étude de l'influence de la présence de sites VOs et des impuretés OH et CO en surface sur le transport thermoélectrique de SnO_2 due aux électrons. La conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient de Seebeck sont étudiés en utilisant des modèles de surface de SnO_2 propre et en présence des impuretés OH et CO . Les états d'équilibre des modèles surfaces utilisées sont déterminés au préalable par la méthode de spectroscopie infrarouge d'adsorption. Les grandeurs thermoélectriques et vibrationnelles infrarouges sont calculées en utilisant la théorie semi-classique de transport de Boltzmann et l'approximation de la fonctionnelle de densité (LCAO-DFT) périodique. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code de calcul CRYSTAL17.

Ce manuscrit de thèse est organisé en 3 chapitres.

Le chapitre 1 est consacré au contexte bibliographique sur les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et thermoélectriques de SnO_2 . Une revue des principales applications, techniques de caractérisations des surfaces et propriétés générales des molécules OH et CO sont rappelées dans ce chapitre.

Le chapitre 2 décrira la méthodologie et les approches théoriques utilisées dans nos calculs. La théorie de la fonctionnelle de densité, la spectroscopie infrarouge d'adsorption et la théorie de transport thermoélectrique sont brièvement résumées. Une brève description du code de calcul CRYSTAL est également présentée.

Le chapitre 3 présentera les résultats de calcul et discussion des propriétés énergétiques, structurales et électroniques des interfaces adsorbats- SnO_2 à l'équilibre. Ensuite, nous présentons une analyse détaillée des résultats de calcul des propriétés vibrationnelles infrarouges de la surface de SnO_2 propre et en présence de sites VOs et d'adsorbats OH et CO . Dans la dernière partie de ce chapitre, nous reporterons les résultats de calcul des coefficients thermoélectriques avec discussion de l'effet de la présence de sites VOs et d'adsorbats OH et CO sur la performance thermométrique du matériau SnO_2 .

Enfin, les résultats remarquables et propositions de perspectives sur la suite possibles du présent travail sont résumés dans une conclusion générale.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1. Introduction

L'oxyde d'étain SnO_2 cassitérite appartient à une classe des oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui combinent une conductivité électrique élevée avec une transparence dans le domaine visible du spectre électromagnétique. La surface (110) de SnO_2 rutile est considérée comme étant thermodynamiquement la plus stable parmi les surfaces de faible indice [22]. Elle a été étudiée expérimentalement et théoriquement par nombreux chercheurs [23, 24]. Grâce à ces propriétés, l'oxyde d'étain SnO_2 est très intéressant pour des applications diverses tels que la conversion photovoltaïque, la catalyse, la détection gazeuse, et est actuellement reconnu comme un bon candidat pour les applications thermoélectriques [17, 25].

L'adsorption des groupes hydroxyles OH et les molécules CO ont un effet significatif sur les propriétés électroniques de la surface de SnO_2 (110) [26]. De plus, les groupes hydroxyles jouent un rôle important dans le domaine de la catalyse et facilitent l'adsorption de la molécule CO sur la surface des oxydes métalliques [27].

Dans ce chapitre nous présentons un résumé des résultats existant dans la littérature sur le SnO_2 rutile, en couche mince, et la surface stœchiométrique et réductrice de SnO_2 (110). Nous nous présenterons les propriétés structurales, électronique, vibrationnelles, et thermoélectriques de ces systèmes. Nous examinerons de manière approfondie l'adsorption des groupes hydroxyles OH et la molécule CO sur la surface SnO_2 (110).

2. Propriétés du dioxyde d'étain SnO_2

Le diagramme de phase (Fig. 1. 1) montre l'existence de différentes phases de l'oxyde d'étain avec deux principales phases [28] : (i) le monoxyde d'étain (II) ou oxyde stanneux (SnO) et (ii) le dioxyde d'étain (IV) ou oxyde stannique (SnO_2). La phase SnO_2 est la forme la plus stable thermodynamiquement et elle peut contenir des déficits en oxygène. De ce fait, le dioxyde d'étain est utilisé dans les diverses applications technologiques.

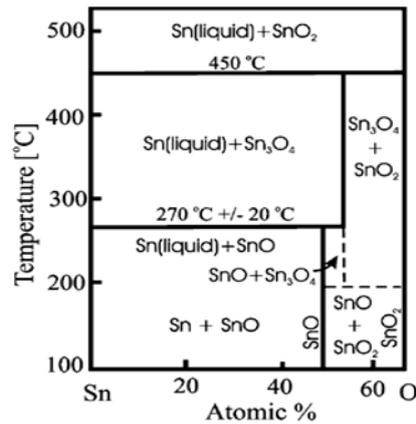


Figure 1. 1 : diagramme de phase Sn-O.

2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain SnO₂, appelé aussi cassitérite, est adopté une cellule quadratique de structure rutile. La cellule élémentaire primitive de la structure rutile est tétragonale, de groupe de symétrie d'espace $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}). Les paramètres expérimentaux de réseau cristallin sont $a=b= 4.737\text{\AA}$ et $c= 3.186\text{\AA}$ [29]. La cellule élémentaire primitive contient six atomes : deux atomes d'étain Sn de coordonnées $[(0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2)]$ et quatre atomes d'oxygène O de coordonnées $[(u, u, 0) ; (1-u, 1-u, 0) ; (1/2+u, 1/2-u, 1/2), (1/2-u, 1/2+u, 1/2)]$ avec $u= 0.31$ (Fig. 1. 2(a)). L'oxyde d'étain possède aussi plusieurs formes polymorphes qu'on obtient à partir de la phase SnO₂ rutile lorsque celle-ci est soumise à une pression mécanique élevée [30] (Fig. 1. 2(b-f)).

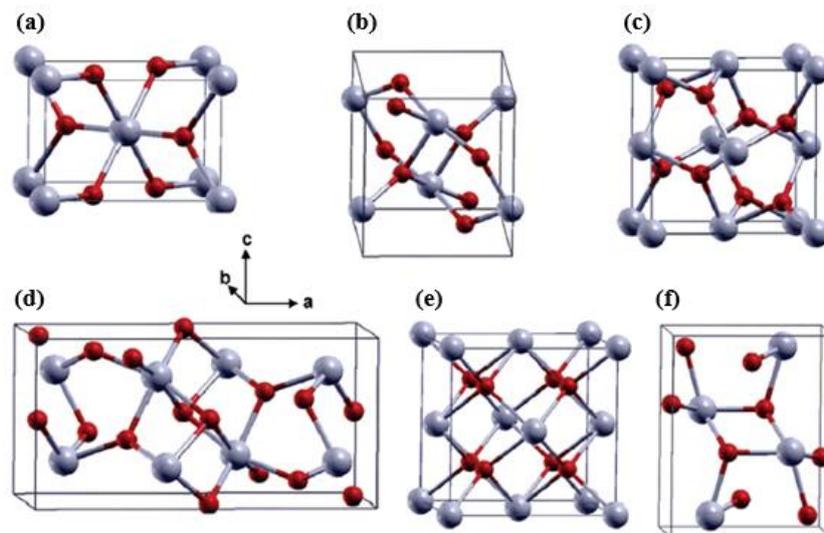


Figure 1. 2 : structures cristallines polymorphes de SnO₂. (a) rutile (P4₂/mnm) et de type CaCl₂ (Pnmm), (b) type α-PbO₂ (Pbcn), (c) type pyrite (Pa $\bar{3}$), (d) type ZrO₂ (Pbca), (e) type fluorine (Fm $\bar{3}$ m) et (f) type cotunnite (Pnam).

2.2. Propriétés optiques et électriques

L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur de type n à gap optique varie entre 3.5 et 4.1 eV [31, 32] selon la technique de croissance utilisée et la concentration des porteurs de charge libre. SnO_2 non dopé peut avoir une densité de porteurs de charges d'environ 10^{19} cm^{-3} et une mobilité de l'ordre de $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33]. SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm [34] (Fig. 1. 3).

De plus, de nombreuses études [35, 36] montrent que la transmission de SnO_2 en couches minces peut être influencée par les conditions expérimentales de déposition telles que le flux d'oxygène et la concentration de précurseurs, comme indiqué sur la figure 1. 4.

Les propriétés électriques de SnO_2 en films minces dépendent aussi des impuretés intrinsèques, des lacunes d'oxygène, l'épaisseur du film et les conditions expérimentales de dépôt. Les films minces de SnO_2 sont caractérisée par une conductivité varie entre 10^{-7} à $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ [37]. Cette variation est attribuée à l'augmentation de la taille des cristallites engendrées par la réduction des joints des grains. Sur la figure 1. 5, il apparait que la conductivité électrique de films SnO_2 dépend de la température de substrat. La conductivité est non seulement fonction de la température, mais dépend aussi du taux de dopage et de la pression partielle de l'oxygène pendant le recuit.

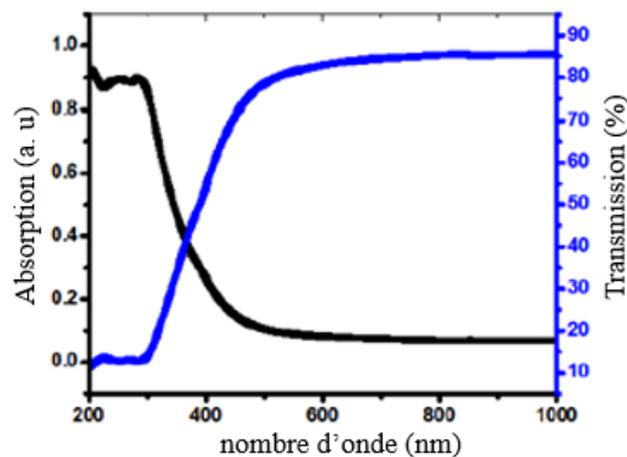


Figure 1. 3 : spectre d'absorption et transmission de film SnO_2 dans la gamme uv-visible [34].

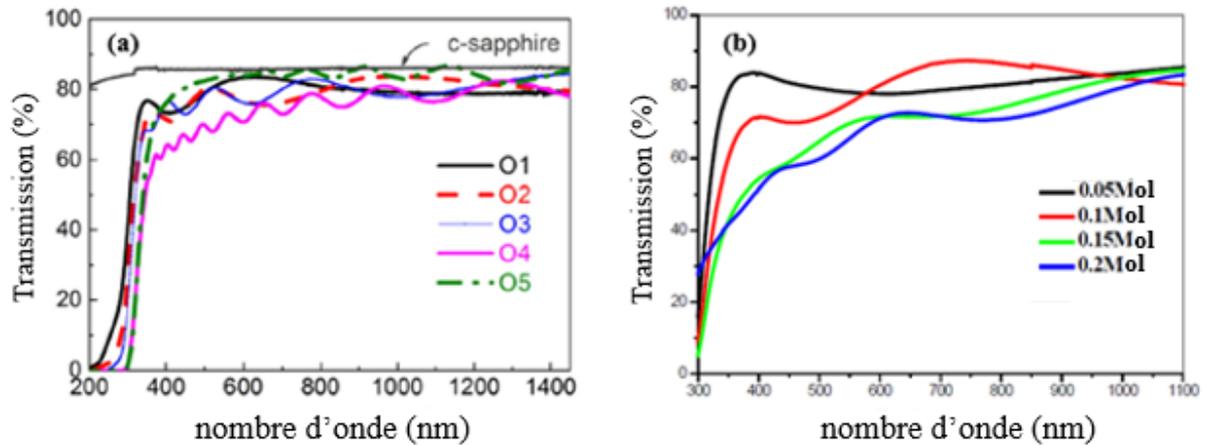


Figure 1. 4 : spectre de transmission optique de films SnO₂ en fonction de (a) flux d'oxygène [35] et (b) concentration de précurseurs [36].

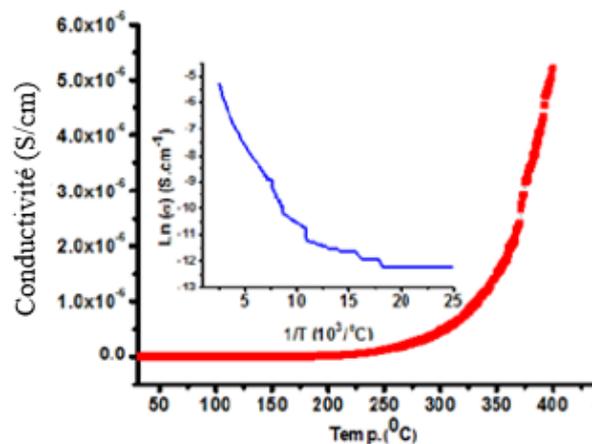


Figure 1. 5 : conductivité électrique de film SnO₂ en fonction de température [34].

2.3. Propriétés électronique

Nombreux études théoriques et expérimentales indiquent que la structure de bandes d'énergie de SnO₂ rutile est à gap direct. La figure 1. 6(b) montre la structure de bandes d'énergie de SnO₂ tracée le long des directions de points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (FBZ) (fig. 1. 6(a)). Le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) sont situés au point $\Gamma(\vec{k} = 0)$. L'analyse de la densité d'états totale (DOS) et projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques des atomes Sn et O (fig. 1. 6(c)) montre que la VBM est faiblement dispersive et composée essentiellement des orbitales 2p des atomes d'oxygène tandis que la CBM est fortement dispersive et composée d'hybridation entre les orbitales 5s, 5p et 5d des ions d'étain Sn [38-41]. Ces résultats de calcul théorique de la structure électronique de la VBM et la CBM sont confirmés par la mesure expérimentale XPS [42].

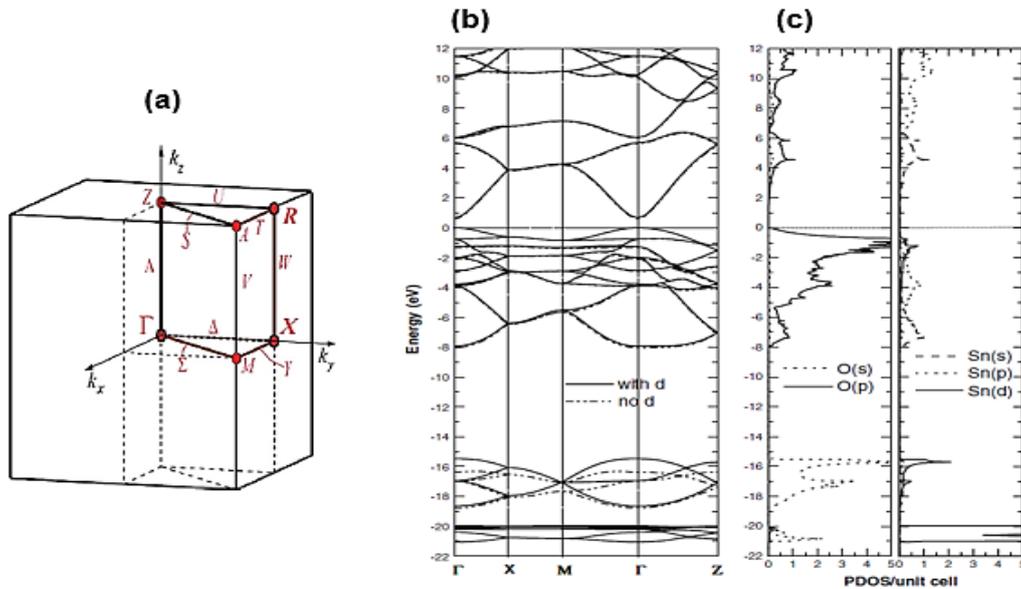


Figure 1. 6 : (a) directions et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (FBZ) du réseau tétragonal de SnO_2 [30], (b) structure de bandes d'énergie et (c) densité d'états totale (DOS) et projetée (PDOS) sur les orbitales atomiques des atomes Sn et O de SnO_2 bulk [41].

2.4. Propriétés vibrationnelles

2.4.1. Dispersion de phonons

La cellule élémentaire primitive de SnO_2 rutile est composée de 6 atomes, ce qui correspond à $3N=18$ branches de phonons. Les modes de vibrations se répartissent en 3 branches acoustiques et $(3N - 3=15)$ branches optiques dans la première zone de Brillouin. De plus, deux sortes de modes de vibration sont définies par la nature de polarisation du rayonnement infrarouge incident à savoir les modes longitudinaux (LO) et les modes transversaux (TO).

Les vibrations acoustiques correspondent aux trois branches inférieures de la courbe de dispersion de phonons de SnO_2 rutile, dont la fréquence s'annule au centre Γ de la première zone de Brillouin. Pour ces modes les ions Sn et O vibrent en phase.

Pour les modes de vibrations optiques qui correspondent aux 15 branches supérieures de la courbe de dispersion de phonons, les ions Sn et O situés sur des sites adjacents du réseau cristallin SnO_2 se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant en fonction de temps. Les courbes de dispersion des phonons de SnO_2 rutile permettent de mettre en évidence les effets de la pression sur les propriétés dynamiques du réseau cristallin et plus précisément l'évolution de la fréquence des modes de vibration de SnO_2

rutile en fonction de pression [43, 44]. La figure 1. 7 représente les courbes de dispersion des phonons de SnO₂ rutile déterminées théoriquement en fonction de pression. On observant que la fréquence du mode optique actif Raman B_{1g} qui correspond à la branche optique la plus basse de la courbe de dispersion au centre Γ de la première zone de Brillouin est diminuée avec l'augmentation de la pression et devient négative à la pression 12 GPa.

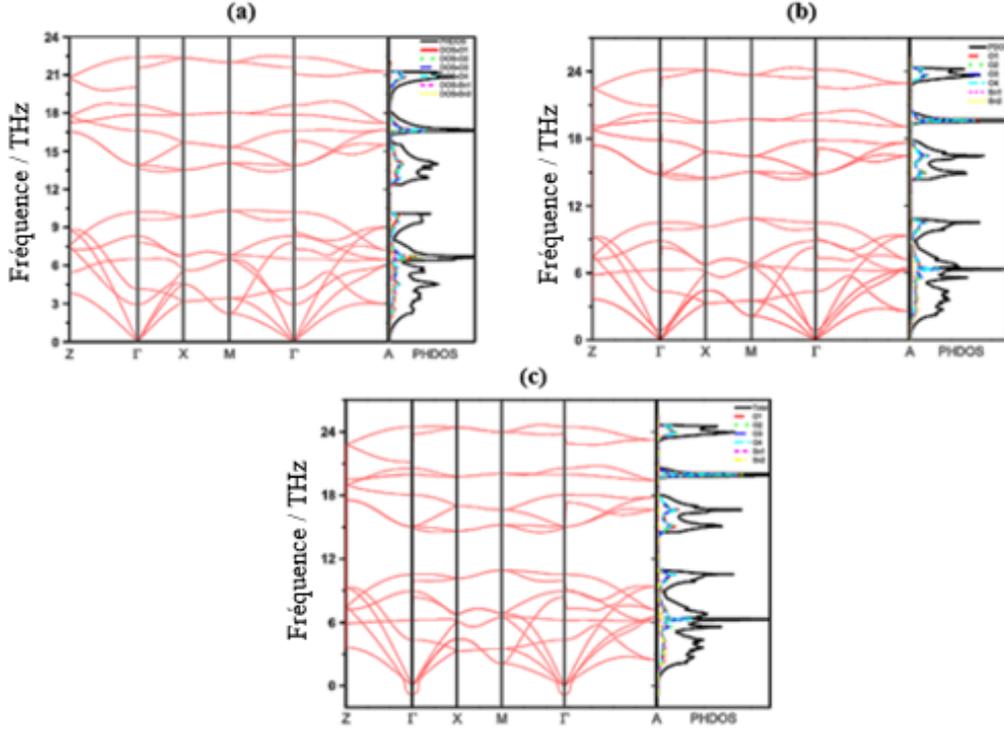


Figure 1. 7 : courbes de dispersion des phonons (à droite) et densités des phonons (à gauche) de SnO₂ rutile en fonction de pression : (a) à pression atmosphérique, (b) à 10 GPa et (c) à 12 GPa [44].

2.4.2. Spectres et modes de vibration infrarouge et Raman

Les modes de vibration infrarouge et Raman de SnO₂ monocristallin sont considérés comme une base de données pour l'identification des modes de vibration de SnO₂ en couches minces ou nanostructures. L'oxyde d'étain SnO₂ cristallise dans une structure tétragonale et appartient au groupe de symétrie d'espace D_{4h}¹⁴ (P42/mnm). L'application de la théorie des groupes permet de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration de SnO₂ rutile. La décomposition en représentation irréductibles au centre Γ ($\vec{k} = 0$) de la première zone de Brillouin est donnée par la somme suivante :

$$\Gamma(D_{4h}^{14}) = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u \quad (1. 1)$$

Les quatre modes $A_{2u} + 3E_u$ sont actifs infrarouge, les quatre modes actifs en Raman sont A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g et les autres modes $A_{2g} + 2B_{1u}$ sont inactifs en infrarouge et Raman.

Expérimentalement, de nombreux auteurs [45-47] ont étudiés la dynamique de réseau de SnO_2 rutile à basse pression. Ils ont mesurés les spectres infrarouges et Raman en fonction de température et déterminés les fréquences des phonons optiquement actifs. Ces fréquences de modes observés par ces auteurs sont souvent prises comme bases de données de SnO_2 rutile dans l'analyse de SnO_2 en couches minces ou nanostructures. La figure 1. 8 illustre le spectre Raman de la phase rutile de SnO_2 mesuré à pression 14.2 GPa [48]. Par la suite, des études théoriques de premier principe [41, 43, 45, 46, 49] ont été calculées les fréquences associées à ces modes optiques de vibration au centre Γ ($\vec{k} = 0$) de la première zone de Brillouin, et ces calculs sont en bon accord avec les fréquences observées expérimentalement [45-48]. Le Tableau 1. 1 regroupe les fréquences ω (cm^{-1}) des modes fondamentaux infrarouges et Raman de SnO_2 rutile.

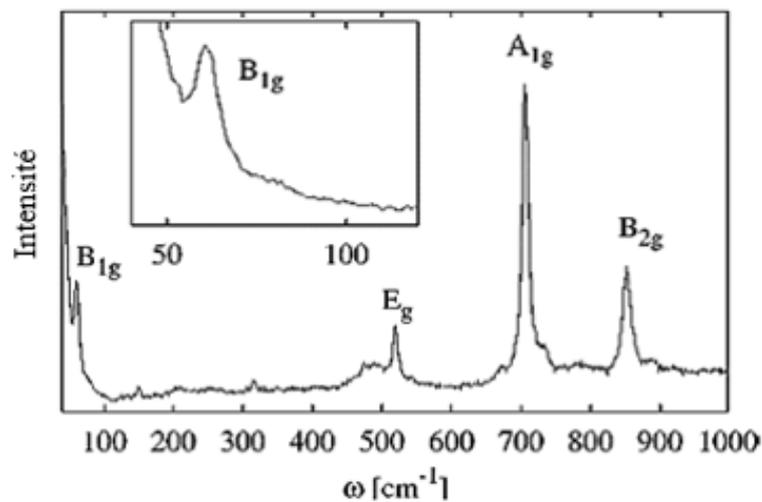


Figure 1. 8 : spectre Raman de SnO_2 rutile mesuré à pression 14.2 GPa [48].

Tableau 1. 1 : fréquences des modes fondamentaux infrarouge et Raman de SnO₂ rutile.

	Modes	Exp.				Cal.				
		[46]	[45]	[47]	[48]	[46]	[45]	[41]	[43]	[49]
Actifs infrarouge	E _u ⁽¹⁾ (TO)	244	--	--	--	236	223	200.3	241.5	647.4
	E _u ⁽¹⁾ (LO)	276	--	--	--	268	269	251.9	278.9	737.9
	E _u ⁽²⁾ (TO)	293	--	--	--	297	285	270.5	285.9	232.9
	E _u ⁽²⁾ (LO)	366	--	--	--	377	335	306.9	406.3	246.7
	A _{2u} (TO)	477	--	--	--	512	456	457.4	461.0	477.0
	E _u ⁽³⁾ (TO)	618	--	--	--	651	613	584.1	581.4	304.9
	A _{2u} (LO)	705	--	--	--	687	670	648.5	657.1	703.5
	E _u ⁽³⁾ (LO)	770	--	--	--	750	745	711.8	703.5	477.8
Actifs Raman	B _{1g}	--	121	123	--	100	104	82.58	104.7	122.7
	E _g	476	476	475	474.7	476	468	462.4	469.7	498.0
	A _{1g}	638	636	634	636.3	646	633	617.3	638.1	628.4
	B _{2g}	782	778	776	777.3	752	765	733.8	761.9	768.3
Inactifs Raman et IR	B _{1u} ⁽¹⁾	--	--	--	--	140	147	138.4	146.8	603.4
	A _{2g}	--	--	--	--	398	360	320.3	366.3	488.3
	B _{1u} ⁽²⁾	--	--	--	--	505	564	552.6	585.1	149.4

2.5. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux semi-conducteurs tels que le SnO₂ ont suscité un grand intérêt de la plupart des chercheurs au cours des dernières années et font l'objet de nombreux études théoriques et expérimentales en raisons de leur application en thermoélectrique [11, 12, 50, 51]. Des études théoriques de premier principe ont suggéré le SnO₂ rutile comme un bon candidat pour les applications thermoélectriques à cause de son abondance, de sa nature non toxique et de sa stabilité chimique. On notera qu'un bon matériau thermoélectrique doit présenter simultanément un coefficient de Seebeck élevé et une conductivité électrique élevée, et par ailleurs, une conductivité thermique faible [52].

2.5.1. Coefficient de Seebeck

Les films minces du SnO₂ présente un coefficient de Seebeck de -150 $\mu\text{V/K}$ à la température ambiante. Comme illustré sur la figure 1. 9, le coefficient de Seebeck augmente de manière

régulière de 150 à 250 $\mu\text{V/K}$ quand les films minces d'épaisseur $d = 250 \text{ nm}$ sont recuits à des températures allant jusqu'à 500 $^{\circ}\text{C}$. En revanche, pour les films plus épais (500 nm), le coefficient de Seebeck présente une variation remarquable de 150 à 700 $\mu\text{V/K}$ lorsque la température de recuit atteint 350 $^{\circ}\text{C}$, suivie d'une forte chute à des valeurs inférieures à 150 $\mu\text{V/K}$ avec une augmentation ultérieure de la température de recuit [51].

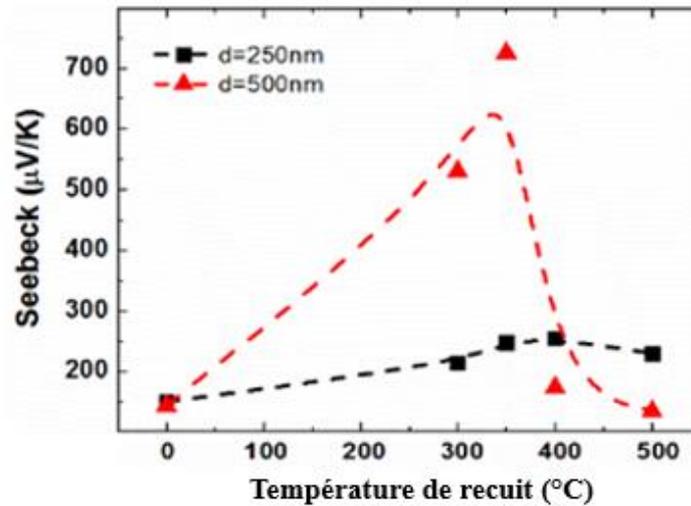


Figure 1. 9 : influence de température de recuit sur le coefficient de Seebeck [51].

Des études théoriques ont étudiées l'évolution du coefficient de Seebeck du volume SnO_2 en fonction de températures [12, 50]. La figure 1. 10 montre l'existence de deux pics au voisinage du niveau de Fermi, l'un est situé dans la région de type n et l'autre dans la région de type p [12]. On observe que les intensités des pics diminuent avec l'augmentation de température de 300 à 700 K. Pour $\mu = E_F$, le signe positif du coefficient de Seebeck ($S > 0$) pour le SnO_2 rutile suggère que la conduction de matériau est effectuée par les trous, par conséquent le SnO_2 se comporte comme un semi-conducteur de type p comme illustré sur la figure 1. 10(a). En revanche, le signe négatif du coefficient de Seebeck ($S < 0$) observé dans la figure 1. 10(b) révèle que la conduction a été faite par des porteurs de charge négatifs (les électrons), donc le SnO_2 se comporte comme un semi-conducteur de type n. Les valeurs de S dans les régions n et p calculées par la méthode DFT-LDA sont 823 et 895 $\mu\text{V/K}$, respectivement. De plus, celles calculées par la méthode DFT-GGA sont 369 et 413 $\mu\text{V/K}$ à la température de 300 K. Il est important de noter que la méthode de calcul a un effet sur l'allure et les valeurs du coefficient de Seebeck. Hammi et al. [50] ont trouvé que la valeur de S dans les régions p et n sont +2391 $\mu\text{V/K}$ et -2336 $\mu\text{V/K}$, respectivement à la température de 600 K.

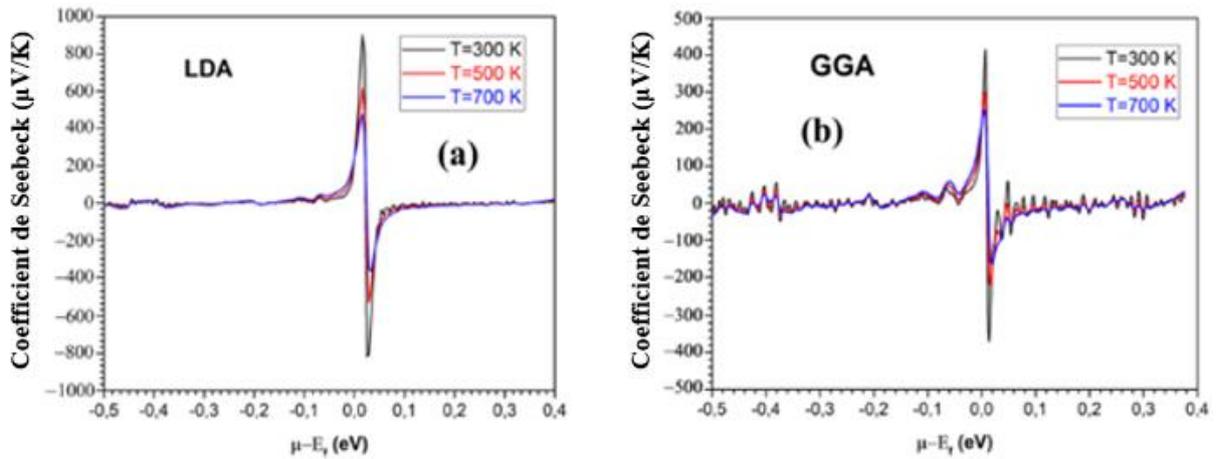


Figure 1. 10 : coefficient de Seebeck calculé en fonction de potentiel chimique ($\mu - E_F$) et de température variée de 300 à 700 K en utilisant les méthodes (a) DFT-LDA et (b) DFT-GGA [12].

2.5.2. Conductivité électrique

Pour une meilleure performance thermoélectrique, le matériau doit posséder une grande conductivité électrique. La figure 1. 11 révèle que la conductivité électrique de SnO_2 en films minces est $600 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ à la température ambiante. On observe une diminution significative de la conductivité électrique lorsque la température de recuit atteint 300°C [51].

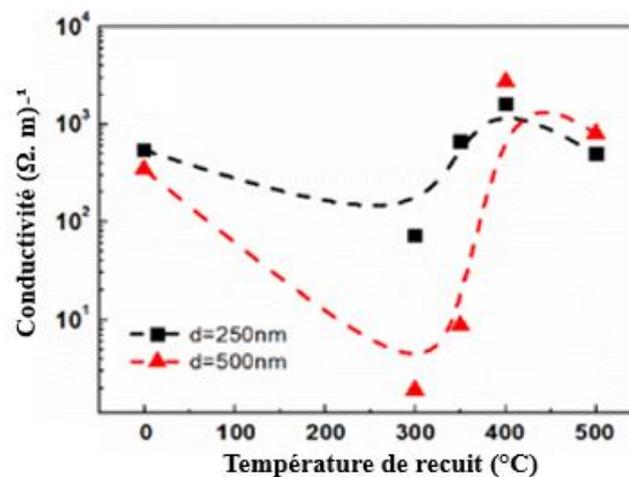


Figure 1. 11 : influence de la température de recuit sur la conductivité électrique [51].

Les courbes de conductivité électrique (σ) en fonction de température pour un potentiel chimique compris entre -1.6 et +1.6 eV calculée théoriquement pour le volume de SnO_2 sont illustrées dans la figure 1. 12. Cependant, la conductivité électrique est calculée en tenant compte du temps de relaxation (τ). On observe un changement significatif de la conductivité électrique en fonction de la température, en raison du comportement semi-conducteur de SnO_2 .

De plus, la conductivité électrique est plus grande pour $\mu - \mu_0$ négatif (type p) par rapport à la valeur positive de $\mu - \mu_0$ (type n). Les valeurs des conductivités électriques correspondantes sont d'environ 45×10^{18} et $22.5 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$, respectivement.

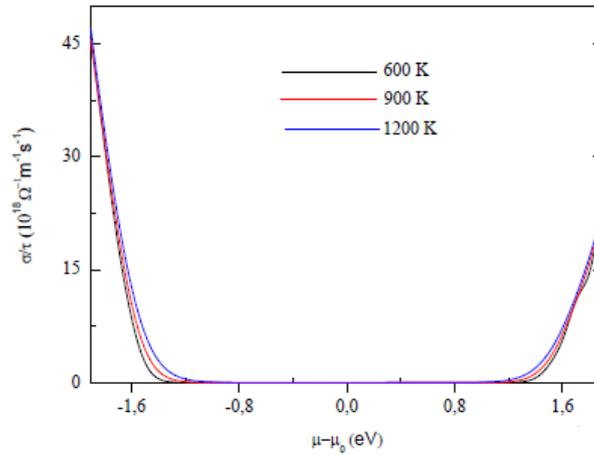


Figure 1. 12 : conductivité électrique en fonction de température variée de 600 à 1200K [50].

2.5.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est composée de deux termes, un terme qui dépend de la vibration du réseau (phonon) et un terme électronique, sachant que chaque terme possède une dépendance différente en température. La plus part des études théoriques ne tient pas compte des vibrations du réseau en utilisant les équations de transport de Boltzmann, donc la seule contribution à la conductivité thermique est celle des électrons. La figure 1. 13 illustre la variation de la conductivité thermique électronique (κ_e) calculée en fonction de potentiel chimique $\mu - \mu_0$ à différentes températures 600, 900 et 1200 K en tenant compte de temps de relaxation (τ).

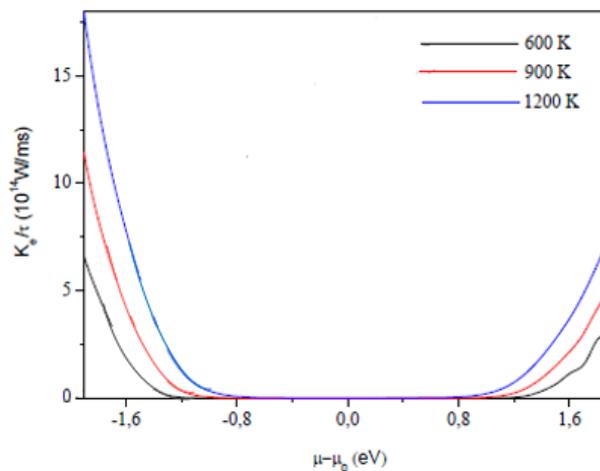


Figure 1. 13 : conductivité thermique électronique en fonction de température variée de 600 à 1200 K [50].

La courbe montre que la conductivité thermique électronique augmente avec l'augmentation de la température. Dans la plage de potentiel chimique considéré, la valeur de κ_e est plus importante dans la région p que dans la région n. Les plus faibles valeurs de κ_e sont attribuées à la température de 600 K [50].

2.5.4. Facteur de Mérite

Les matériaux sont considérés comme appropriés pour les applications thermoélectriques lorsque la valeur du facteur de mérite (ZT)_e rapproche de l'unité. La [figure 1. 14](#) représente la variation du facteur de mérite (ZT)_e en fonction de potentiel chimique $\mu - \mu_0$ à différentes températures. Ce facteur dépend uniquement des propriétés électroniques car la contribution thermique des vibrations du réseau n'a pas été prise en compte. On remarque que le facteur de Mérite du SnO₂ est très proches de l'unité à la température 600 K, ce qui le rend extrêmement utile pour les applications thermoélectriques. De plus, les valeurs du facteur de mérite dans les régions p et n sont équivalentes, ce qui suggère que le SnO₂ peut être utilisé comme matériau thermoélectrique de type n ou de type p. Cela est très intéressant pour la fabrication d'un matériau à base de SnO₂ formant une jonction thermoélectrique de type p-n. D'autre part, la variation du facteur de Mérite est négligeable lorsque la température varie de 600 à 1200 K [50].

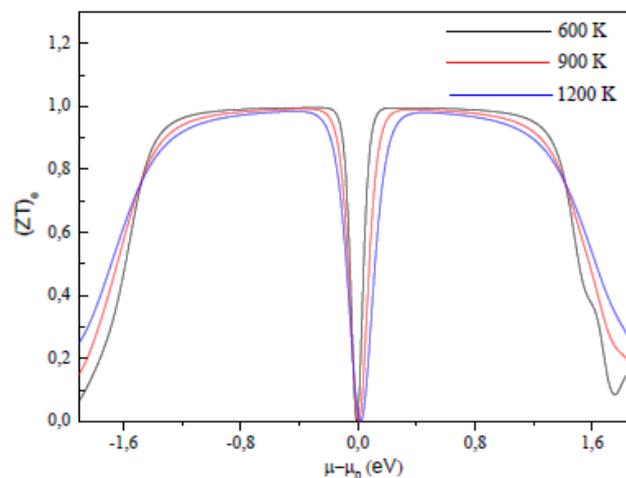


Figure 1. 14 : facteur de mérite (ZT)_e calculée en fonction du potentiel chimique à différentes températures [50].

2.5.5. Techniques de mesure thermoélectriques

Les techniques d'analyse expérimentales sont nombreuses. Parmi ces techniques, on peut citer les techniques de mesure thermoélectriques qui sont la méthode des quatre pointes, méthode flash laser,etc.

- Méthode des quatre pointes : est une méthode utilisée couramment pour la mesure de la résistivité électrique des couches minces. Elle consiste en quatre pointes, soit alignées, soit disposées en carré sur l'échantillon : deux pointes servent à injecter le courant électrique I et les deux autres pointes à la mesure de la différence de potentiel V . Le rapport tension courant V/I est lié à la résistivité en fonction des dimensions de l'échantillon. Cette méthode est adaptée uniquement pour des faibles résistivités [53].

- Méthode flash Laser : est une méthode utilisée pour la mesure de la conductivité thermique des échantillons [54]. Dans cette méthode, le flash laser sert comme une source de chaleur, et la perte de chaleur à travers les limites de l'échantillon et le rayonnement est minimisée par un temps de mesure rapide. La diffusivité thermique et la chaleur spécifique peuvent être directement mesurées. La conductivité thermique sera calculée par :

$$\kappa = D_t C_p \rho_v \quad (1.2)$$

Où D_t est la diffusivité thermique, C_p est la capacité calorifique, et ρ_v est densité volumique.

- Effet Hall : le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique sont liés aux concentrations de porteurs de charge, la mobilité des porteurs et la masse effective d'un matériau. Ces paramètres peuvent être évalués par la mesure de l'effet Hall [55]. Le type de porteurs de charge majoritaires d'un échantillon et leur concentration peuvent être déterminés par effet Hall, qui consiste la mesure d'une tension V_H entre deux électrodes a et b d'un échantillon parcouru par un courant électrique I parallèle à sa surface et soumise à un champ magnétique perpendiculaire à cette surface. Le signe de la tension V_H résulte du déplacement des porteurs de charge sous l'effet de la force de Lorentz (F_L) indique le type de porteurs de charge majoritaires. La concentration de porteurs est déterminée à partir de la relation :

$$n = \frac{IB}{e t V_H} = \frac{1}{e R_H} \quad (1.3)$$

Où e est la charge d'électron, t l'épaisseur de l'échantillon et R_H est la constante de Hall qui est négative pour les électrons (matériau type n) et positive pour les trous (matériau type p).

3. Propriétés de la Surface SnO₂ (110)

3.1. Energie de surface

L'étude des surfaces de SnO₂ attiré l'attention de plusieurs chercheurs [56-58] en raison de leurs propriétés remarquables en présence d'un grand nombre de molécules de gaz (CO₂, CO, H₂O, O₂, OH...etc.) adsorbés à ces surfaces. Nous avons représenté sur la [figure 1. 15](#) les plans réticulaires à faibles indices de l'oxyde d'étain SnO₂ monocristallin dont l'énergie de formation est la plus faible.

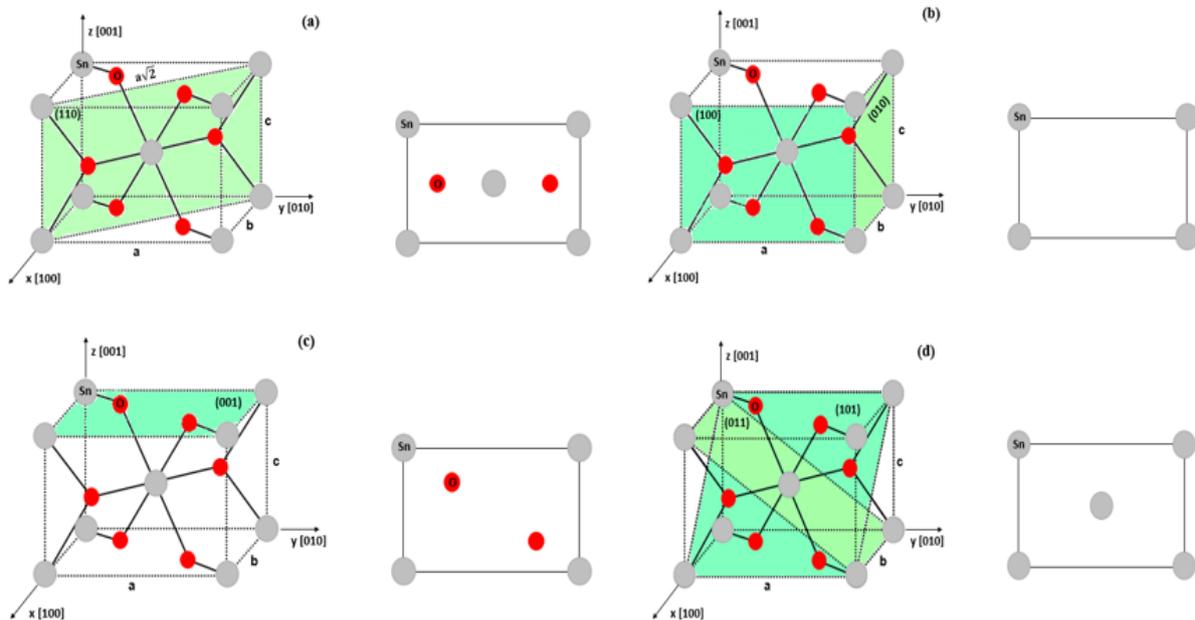


Figure 1. 15 : plans réticulaires des surfaces stœchiométriques à faible indices de SnO₂ monocristallin : (a) le plan (110), (b) les plans (100) et (010), (c) le plan (001), (d) les plans (101) et (011).

Les résultats de calcul DFT [22, 23, 59-63] de l'énergie de formation correspondants sont résumés dans le [Tableau 1. 2](#). Ces valeurs montrent que la surface stœchiométrique (110) est la plus stable thermodynamiquement et présente une énergie de formation plus faible par rapport aux autres surfaces à faible indice de SnO₂. En plus, la [figure 1. 16](#) illustre un spectre DRX de l'oxyde d'étain en couches minces déposé par la technique CVD à une température de 850 °C pendant 20 min [64]. On observe que l'orientation préférentielle de SnO₂ est [110] et par conséquent le plan réticulaire (110).

Tableau 1. 2 : énergies de surface des surfaces stœchiométriques à faibles indices de SnO₂ monocristallin.

Méthode	Energies de surface en (J.m ⁻²)			
	(110)	(100), (010)	(101), (011)	(001)
B3LYP [59]	1.20	1.27	1.43	1.84
PAW-LDA [60]	1.38	1.55	1.79	2.23
PAW-GGA [60]	1.06	1.14	1.47	1.88
PAW-PBE [60]	1.00	1.07	1.42	1.83
GGA [23]	1.04	1.14	1.33	1.72
GGA [61]	1.01	1.32	1.49	1.87
LDA [22, 62, 63]	1.30-1.40	1.66-1.65	1.55	2.36
GGA-PBE [22]	0.87	1.13	1.44	1.77

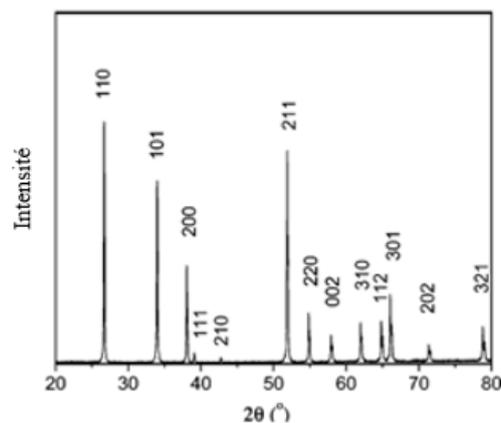


Figure 1. 16 : spectre DRX de SnO₂ en couches minces déposé par la technique CVD [64].

3.2. Stœchiométrie et reconstruction

La stœchiométrie de la surface (110) de SnO₂ est une fonction de nombre n de plans atomiques formant une couche atomique. Chaque couche atomique 2 (SnO₂) stœchiométrique est composée de 3 plans atomiques : deux plans atomiques d'oxygènes et un plan atomique d'étains et d'oxygènes. La figure 1. 17 représente des modèles slab de la surface stœchiométrique SnO₂ (110) formée d'une (1L), deux (2L) et trois (3L) couches atomiques.

La surface (110) de SnO₂ peut présenter des déficits en atomes d'oxygènes, on dit alors que la surface est réductrice. Si la distribution des sites vacants d'oxygènes est symétrique, on dit que la surface est reconstruite. Le phénomène de reconstruction de la surface SnO₂ (110) en

présence des déficits en oxygène est le résultat d'un traitement thermique [65, 66]. Les trois symétries de reconstruction qui ont rapportées dans les travaux d'analyse LEED de la surface SnO_2 (110) sont les suivantes : (1×1) , (2×1) et (4×1) [67]. Ces modèles de reconstruction sont représentés dans la [figure 1. 18](#).

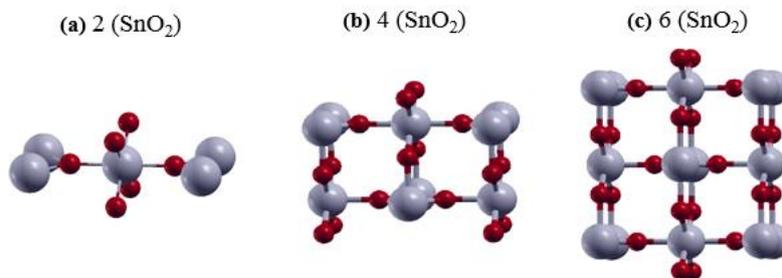


Figure 1. 17 : surface stœchiométrique de SnO_2 (110) formée (a) d'une couche atomique, (b) deux couches et (c) trois couches atomiques.

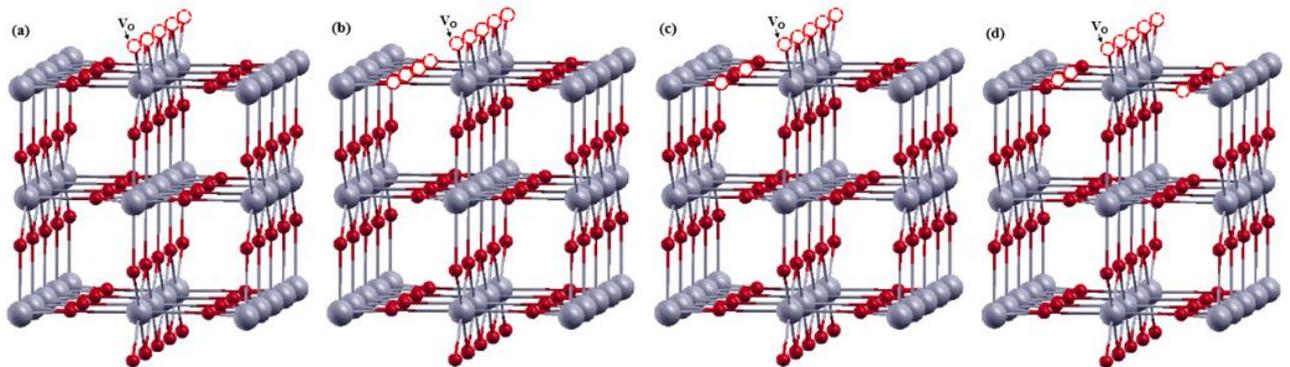


Figure 1. 18 : modèles de surfaces SnO_2 (110) reconstruites, (a, b) (1×1) , (c) (2×1) et (d) (4×1) .

3.3. Relaxation de la surface SnO_2 (110)

Lors de la formation de la surface, la découpe de SnO_2 massif provoquée par une rupture de la liaison Sn-O à l'interface. En conséquence, les atomes à proximité de la surface se retrouvent dans une configuration énergétique instable et peuvent se déplacer vers une nouvelle configuration d'équilibre stable. Ce réarrangement se manifeste soit par un déplacement des atomes perpendiculairement à la surface, ce qui caractérise une relaxation de la surface, soit par un déplacement dans la direction parallèle à celle-ci, ce qui appelé reconstruction de la surface. De nombreux calculs théoriques de premier principe ont indiquées que la surface SnO_2 (110) est relaxée mais non reconstruite [38, 68-72]. Le [Tableau 1. 3](#) résume les déplacements d'atomes Sn et O qu'ils ont calculés pour les surfaces SnO_2 (110) stœchiométrique et réductrice.

Tableau 1. 3 : déplacement Δz en (\AA) des atomes Sn et O du surfaces SnO_2 (110) stœchiométrique et réductrice.

Méthode	Stœchiométrique				Réductrice		
	Sn _{5c}	Sn _{6c}	O _{2c}	O _{3c}	Sn _{5c}	Sn _{4c}	O _{3c}
GGA-PBE [68]	-0.09	+0.15	+0.03	+0.13	--	--	--
PW-GGA [69]	-0.08	+0.17	+0.02	+0.17	--	--	--
B3LYP [71]	-0.22	+0.48	+0.04	+0.26	--	--	--
LDA [71]	-0.15	+0.15	+0.02	+0.07	-0.18	+0.23	+0.08
B3LYP [38]	-0.07	+0.12	0.00	+0.11	-0.05	+0.08	+0.16
PW-GGA [72]	-0.11	+0.22	+0.09	+0.18	-0.16	+0.28	+0.20

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

Plusieurs calculs ab-initio ont été effectués pour étudier la structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique et réductrice SnO_2 (110) [24, 28, 40, 73]. Ces calculs ont révélé que la structure de bandes d'énergie de la surface stœchiométrique présente des états de surface à l'intérieur de la bande interdite au voisinage du VBM de volume SnO_2 (fig. 1. 19(a)). Elle présente faible dispersion (bandes plats) et est composée d'orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène O_{2c} (fig. 1. 20(b)). Ces résultats de calcul ab-initio de la structure électronique de la bande de valence sont confirmés expérimentalement par la mesure XPS [74]. Trani et al. [73], ont rapportés une valeur de l'énergie de gap E_g de 2.41 eV en utilisant la méthode DFT-B3LYP.

Pour la surface réductrice, la structure de bande d'énergie et la densité d'états projetés (PDOS) sur les OAs des atomes Sn et O sont représentées sur la figure 1. 19(b) et la figure 1. 20(c), respectivement. On observe l'apparition de bandes d'énergies additionnelles à forte dispersion à l'intérieur de la bande interdite au voisinage de la VBM, par rapport à la surface stœchiométrique. Ces bandes correspondent à des pics situés dans la VBM de la densité d'états projetés (PDOS) composées des orbitales 5s et 5p des atomes Sn [24, 75].

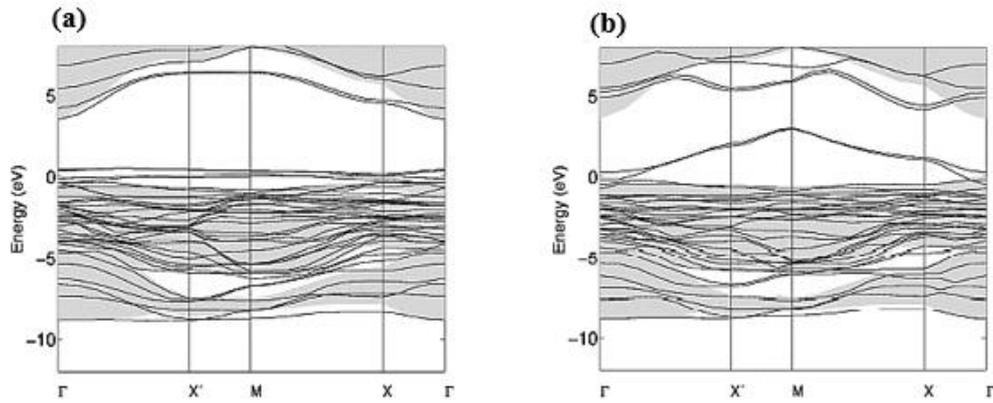


Figure 1. 19 : structure de bandes d'énergie de la surface SnO₂ (110) : (a) stœchiométrique, (b) réductrice [40].

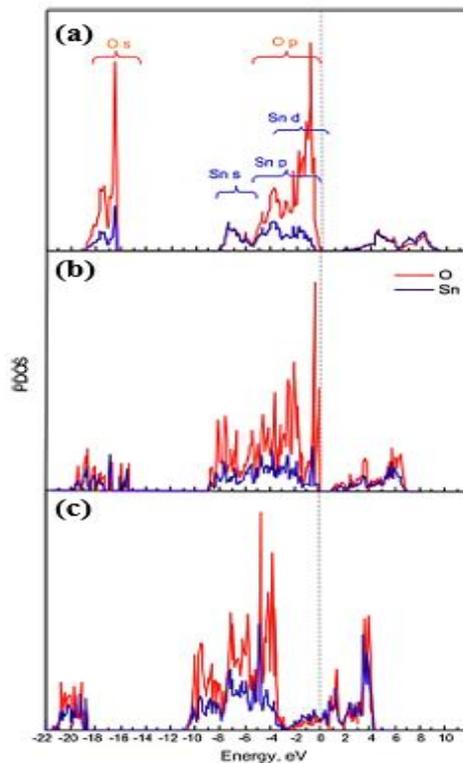


Figure 1. 20 : densité d'états projetés (PDOS) sur OAs des atomes Sn et O de (a) volume SnO₂ et de la surface SnO₂ (110) : (b) stœchiométrique, (c) réductrice [75].

3.5. Spectroscopie infrarouge et Raman de la surface

3.5.1. Modes de surface (SPM) et déficit en d'oxygène

Les spectres Raman et IR de SnO₂ nanostructures présentes des pics correspondant aux modes de vibration fondamentaux Raman et IR, tels que déterminés par la théorie des groupes et des modes additionnels qui sont dues essentiellement à la technique de dépôt et les conditions

expérimentales de préparation de SnO₂. Parmi ces modes additifs, on peut citer les modes de surface (SPM) ainsi que les modes associés aux sites d'oxygènes vacants (VOs).

Lu et al. [76] ont rapporté l'apparition des pics additionnels dans le spectre Raman de SnO₂ en couches minces préparés par la technique CVD à température ambiante. Leurs résultats sont illustrés dans la figure 1. 21. Cette figure montre que les pics additionnels observés à 497 et 695 cm⁻¹ sont associés respectivement aux modes actifs infrarouges A_{2u} (TO) et A_{2u} (LO). L'apparition de ces pics additionnels est principalement attribuée à la présence de sites d'oxygène vacants. D'autre part, les pics observés à 248, 297, 376, 309-318 et 697 cm⁻¹ [77-79] dans le spectre Raman et celles observés à 528, 660, 970-700 cm⁻¹ [80, 81] dans le spectre infrarouge sont assignées aux modes de surface (SPM). Les modes de surface (SPM) deviennent plus importants lorsque la taille des cristaux est réduite, en raison de la densité atomique de surface qui est plus grande que celle en volume.

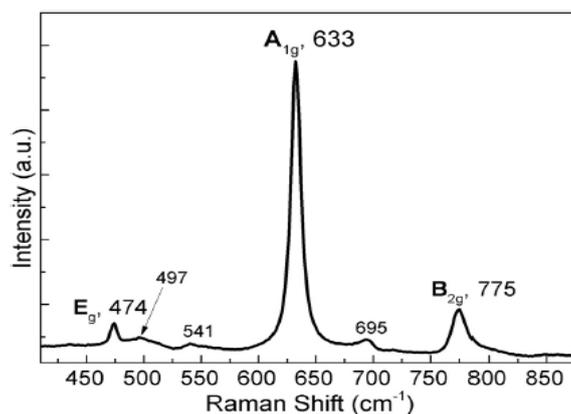


Figure 1. 21 : spectre Raman de SnO₂ films déposés sur des substrats en quartz par la technique CVD à la température ambiante [76].

4. Groupes hydroxyle OH

Le groupe hydroxyle OH est défini comme un groupe fonctionnel qui se compose d'un atome d'oxygène lié à un atome hydrogène (–OH) avec une longueur de liaison $d_{O-H} = 0.957 \text{ \AA}$ [82]. Lorsqu'il est adsorbé à la surface d'un matériau solide, on l'appelle un groupe hydroxyle de surface. En chimie organique, le terme « hydroxyle » désigne le radical OH. Lorsqu'il est ionisé, il prend la forme d'un anion hydroxyde (HO⁻). Ces groupes résultent de la dissociation ionique de la molécule d'eau en ions hydronium et hydroxyle selon l'équation suivante :



4.1. Classification des groupes hydroxyle OH

Les études infrarouge réalisées par Tsyganenko et Filimonov [83, 84] ont permis de classer les groupes hydroxyle de surface en deux types principaux en fonction des liaisons hydrogène qu'ils forment.

Le premier type est appelé « groupe OH isolé » (isolated OH), tandis que le second est nommé « groupe OH lié-H » (H-bonded OH). Comme illustré dans la figure 1. 22, on distingue deux différents types (I et II) du premier groupe OH isolés. Cette classification repose sur le nombre de liaisons formées entre l'atome d'oxygène (O_{OH}) et le site cationique (M) d'adsorption à la surface de l'oxyde métallique (MO).

Le second type de groupes OH, connu sous le nom d'OH lié-H, résulte de l'interaction entre deux groupes OH qui sont adsorbés sur des sites cationiques (M) voisins. Cette interaction se produit entre l'atome d'oxygène du premier groupe OH et l'atome d'hydrogène du deuxième groupe OH.

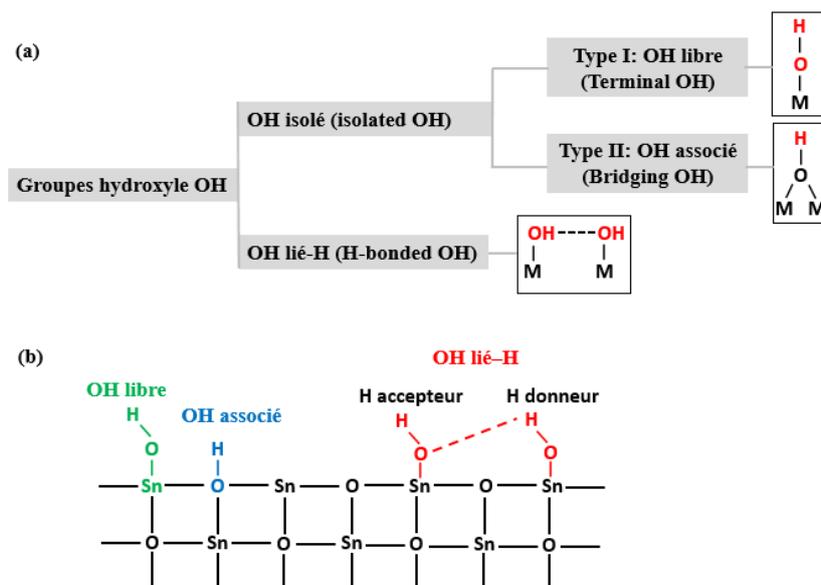


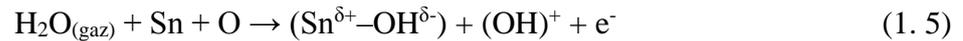
Figure 1. 22 : (a) classification des groupes hydroxyle OH et (b) représentation de la surface du SnO₂ en présence de différents types des groupes hydroxyles.

4.2. Rôle des groupes hydroxyle OH

L'eau peut se dissocier pour former des groupes hydroxyle à la surface. Ces groupes peuvent réagir avec les atomes d'oxygène de la surface, entraînant la formation de lacunes qui conduisent à une augmentation de la conductivité électriques à basse température [85]. Yamazoe et al. [86] ont montrés que la présence de groupes hydroxyles induit une modification

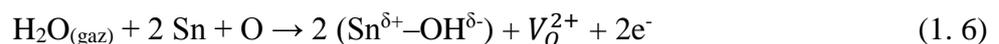
de la conductivité électrique de SnO₂ lors de l'adsorption de H₂O. Théoriquement, certains chercheurs ont proposés trois mécanismes pour expliquer l'augmentation de la conductivité électrique de SnO₂ en présence de H₂O adsorbé à leur surface. Deux de ces mécanismes ont été proposés par Heiland et Kohl [87], tandis que le troisième a été suggéré par Morrison, Henrich, et Cox [88, 16].

Le premier mécanisme proposé par Heiland et Kohl est décrit par la réaction suivante :



Cette réaction (1.5) suggère que l'adsorption dissociative de la molécule d'eau H₂O à la surface de SnO₂ conduit à la formation de deux types de groupes hydroxyle : (i) le groupe OH isolé provient de l'adsorption de l'ion OH sur le site Sn de la surface via une liaison oxygène (Sn^{δ+}-OH^{δ-}), (ii) le groupe OH associé se forme par l'adsorption de l'atome d'hydrogène H neutre sur le site O_{2c} de la surface de SnO₂. Ce dernier peut être ionisé en (OH)⁺ et agir comme centre donneur.

Dans le second mécanisme considère la possibilité de la formation de deux groupes OH associés par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène en se liant à deux atomes Sn adjacents. Cela conduit à la création de lacunes d'oxygène V_O²⁺, entraînent l'incorporation de deux électrons supplémentaires dans la bande de conduction de SnO₂. Cela explique l'augmentation de la conductivité électrique de SnO₂ en présence de groupes hydroxyles adsorbés en surface. La réaction correspondante à ce mécanisme est donnée comme suit :



Le troisième mécanisme proposé par Morrison suggère un processus indirect où les groupes OH associés et les groupes OH libres pourraient interagir avec des groupes acides ou basiques présents à la surface.

De plus, les groupes hydroxyles présents en surface de SnO₂ exercent une influence considérable sur les propriétés électroniques et la chimie de la surface de ce matériau [26]. Les groupes hydroxyle jouent un rôle crucial dans le domaine de la catalyse en tant que centres actifs pour un certain nombre de réactions. Ainsi, les groupes hydroxyle en surface participent largement aux réactions lors de la préparation des catalyseurs [89]. De plus, la présence des groupes OH en surface peut améliorer les performances de détection de SnO₂. Des études récentes, à la fois théoriques et expérimentales, sur SnO₂ et d'autres oxydes ont examiné l'influence de ces groupes hydroxyles sur l'adsorption de molécules de gaz toxiques telles que

le CO, CO₂, NH₂, ...etc. [90-92]. Wicker et al. [90] ont montrés que la vapeur d'eau dissociée à la surface de SnO₂ peut influencer la détection du CO en fonction de la concentration de lacunes d'oxygène.

4.3. Identification IR des groupes OH de surface

La nature des groupes hydroxyle à la surface a été étudiée par de nombreux chercheurs à l'aide de la spectroscopie IR [80, 93-99]. Ces études ont porté sur des oxydes d'étain SnO₂ préparés selon diverses conditions de préparation et différents techniques de déposition. Ils ont observés trois bandes à 1900, 2750 et 3000 cm⁻¹ [92] ou une série de bandes larges et intenses entre 3000 et 3500 cm⁻¹ [94-98], attribuées à des groupes OH_b associés. En ce qui concerne les groupes OH_t isolés, Harrison et al. [94, 96] ont indiqué la présence d'une bande à 3640 cm⁻¹, tandis que Christensen et al. [93] ont observé deux bandes à 3552 et 3658 cm⁻¹. De plus, Kozma et al. [80] ont rapporté deux bandes à 1626 et 3426 cm⁻¹, et Ghiotti et al. [99] ont signalé l'existence de trois bandes à 3595, 3560, 3620 cm⁻¹. On revanche, Orel et al. [95] ainsi que Presecatan et al. [97] n'observent aucune bande, confirmant l'importance des conditions de synthèse et le bon choix de la technique de dépôts.

Les groupes hydroxyles sont généralement identifiés dans la plage de fréquence de 1000 à 4000 cm⁻¹ lors de l'analyse par spectroscopie IR. La figure 1. 23 illustre le spectre IR de SnO₂ représenté dans la gamme de fréquence de 3000 à 4000 cm⁻¹. Cinq bandes de vibration ont été observées à 3655, 3637, 3602, 3558 et 3479 cm⁻¹, correspondant aux différentes types de groupes hydroxyles OH. La bande à 3479 cm⁻¹ est attribuée au groupe OH_b associé, tandis que les autres bandes sont assignées aux groupes OH_t libres [100].

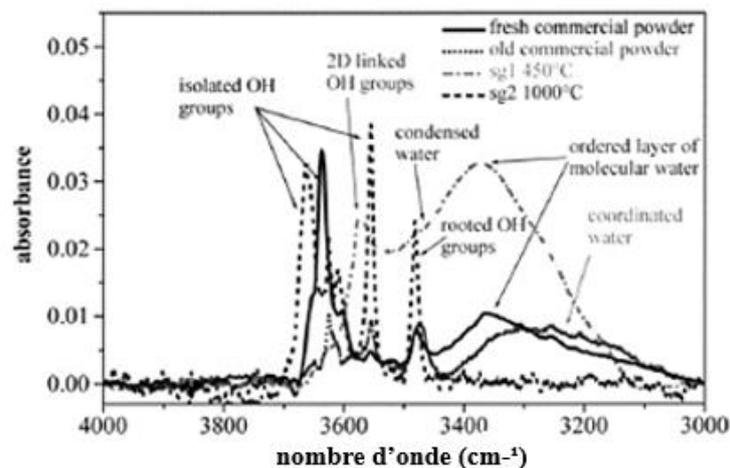


Figure 1. 23 : spectre IR de SnO₂ en poudres présenté dans la plage de fréquences correspondant aux vibrations des groupes OH [100].

5. Le monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone présent à concentrations supérieures à 1% dans l'air, compte parmi les polluants atmosphériques les plus nocifs. Le CO est un composé métastable qui tend à se transformer en CO₂ en présence d'oxygène. Il provient de phénomènes naturels et de la combustion incomplète de composés organiques contenant le carbone. Sa détection est complexe du fait de son absence de couleur, d'odeur et de saveur.

➤ Propriétés physiques de CO

Sous les conditions ordinaires de température et de pression, le monoxyde de carbone présente une faible solubilité dans l'eau (30 mg/L à 20 °C), mais il est relativement soluble dans certains solvants organiques tels que l'acétate d'éthyle, l'éthanol, l'acide acétique [101]. Le [Tableau 1.4](#) regroupe quelques propriétés physiques du monoxyde de carbone CO.

Tableau 1.4 : propriétés physiques de la molécule CO.

Monoxyde de carbone CO	
Etat physique	gaz
Masse molaire	28.01 g/mol
Masse volumique	1.145 g/ m ³ (gaz à 298 K)
Point de fusion	-205 °C à 101 KPa
Point d'ébullition	-191 °C à 101 KPa
Densité	0.814
Densité gaz / vapeur	0.97
Pression de vapeur	34 KPa à -200 °C
Point critique	-140 °C à 3498 KPa
Température d'auto-inflammation	605 °C
Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 10.9 % Limite supérieure : 76 %
1ppm = 1.14 mg/m ³	à 25 °C et 101 KPa

5.1. Identification IR de la molécule CO

CO est une molécule linéaire présente une vibration active en IR à 2143 cm⁻¹ [102]. Des études théoriques de premier principe rapportent des vibrations symétriques à 2097 cm⁻¹ [103] et 2174 cm⁻¹ [104]. Le spectre IR du CO adsorbé révèle une bande de vibration à 2201 cm⁻¹ [105]. Cette bande étroite est attribuée à la molécule CO adsorbée sur des sites (Sn⁴⁺). D'autres études IR indiquent une bande de vibration à 2200 cm⁻¹ [100], attribuées au CO physisorbé ([Fig. 1.24](#)).

Des études théoriques de premier principe ont été effectuées pour calculer les fréquences de vibration IR de la molécule CO adsorbée à la surface du SnO₂ (110). Lu et al. [103] ont établi que la fréquence de vibration à 2170 cm⁻¹ est caractéristique du CO physisorbé, tandis que Melle-Franco et al. [70] ont observé une fréquence de vibration à 2369 cm⁻¹, attribuée au CO chimisorbé à la surface de SnO₂ (110) avec un taux de couverture ($\theta = 1$).

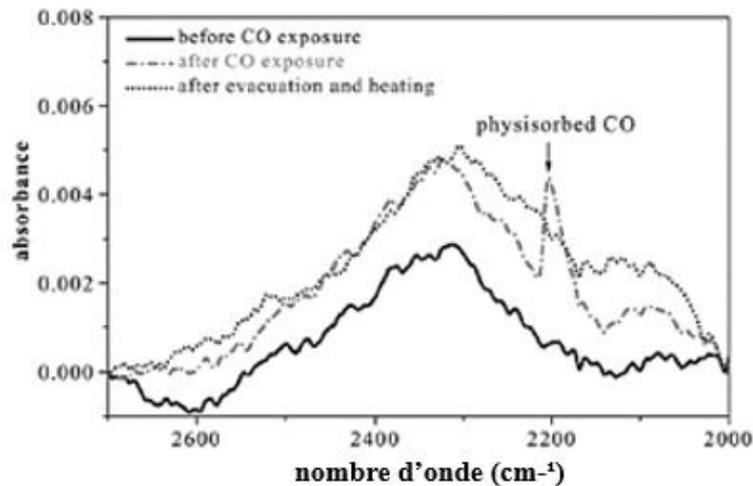


Figure 1. 24 : spectre IR de SnO₂ poudre avant et après l'exposition au gaz CO dans la plage de fréquences de vibration de 2100 à 2500 cm⁻¹ [100].

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé les différentes propriétés physiques du SnO₂ rutile, en couches minces et particulièrement la surface stœchiométrique et réductrice de SnO₂ (110). Ensuite, nous avons représentés quelque technique de mesure thermoélectrique. Pour conclure le chapitre, nous présentons les différentes propriétés des groupes hydroxyles OH et des molécules CO qui peuvent être adsorbées à la surface du SnO₂ (110). Nous mentionnons les fréquences de vibration observées dans les spectres infrarouges de SnO₂ en couches minces ou nanostructures, ainsi que celle calculés théoriquement.

CHAPITRE 2 : APPROCHE THEORIQUE

1. Introduction

Les calculs numériques ont acquis une place de choix en science des matériaux et devenant aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales. Le traitement quantique non relativiste des systèmes physiques contenant plusieurs particules est reposé sur des méthodes de calcul théorique qui ont été développées pour étudier les propriétés physico-chimiques des systèmes à symétrie ponctuelle (atomes et molécules) et des systèmes périodiques composés de plusieurs atomes [106, 107]. Trois approches principales sont utilisées pour les calculs numériques : l'approche empirique, semi-empirique et les calculs ab-initio ou de premier principe. L'approche ab-initio consiste à décrire un système étudié en résolvant l'équation de Schrödinger [108], en tenant compte de certaines approximations telles que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La force des calculs ab-initio est de pouvoir étudier des matériaux soumis à des conditions de pression et de température difficilement accessible par l'expérience. Ainsi, la combinaison des calculs ab-initio et des expériences ouvre des perspectives et constitue une voie de recherche prometteuse.

De plus, les calculs ab-initio permettent d'étudier les propriétés vibrationnelles infrarouge de la surface, ainsi que les performances thermoélectriques des matériaux en évaluant des paramètres tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de Mérite. Ces paramètres sont calculés en utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation.

Dans ce chapitre, nous décrivons la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que les diverses approximations qui interviennent dans sa mise en oeuvre pratique. Ensuite, nous présentons les différents types de bases d'orbitales atomiques. Puis, nous allons décrire en détail la théorie de la spectroscopie infrarouge de la surface. De plus, Nous décrivons les mécanismes de transport thermoélectrique et le principe fondamental de la théorie semi-classique de transport de Boltzmann, en tenant compte de l'approximation de temps de relaxation. Enfin, nous concluons ce chapitre en présentant le code de calcul CRYSTAL.

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

L'étude de la structure des matériaux et leurs propriétés nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger (1925) [108] non relativiste et indépendante du temps.

$$H\psi = E\psi \quad (2. 1)$$

Où H est l'hamiltonien du système multi-électrons, ψ sa fonction d'onde et E son énergie. L'hamiltonien total H de système est constitué de cinq termes à savoir l'énergie cinétique des électrons (T_e) et celle des noyaux (T_N) et les interactions électron-électron (V_{ee}), noyau-électron (V_{Ne}) et noyau-noyau (V_{NN}).

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2. 2a)$$

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

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances (noyau-électron), (électron-électron), (noyau-noyau).

Pour un système réel avec un grand nombre de noyaux et électrons circulant autour de ces noyaux, il est impossible de résoudre l'équation (2. 1). Plusieurs approches ont vu le jour pour résoudre ce problème, parmi elle on peut citer les méthodes de premier principe (ab-initio) à savoir la méthode de Hartree-Fock (HF) [109, 110], post HF [111] et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [112], qui n'a besoins de connaître que les positions des atomes, les nombres atomiques, le nombre des atomes non équivalentes dans la structure, ...etc.

Il faut noter que la HF et la DFT reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [113], qui est revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux (la masse de noyau est relativement plus élevés par rapport à celle de l'électron). La différence principale entre la HF et la DFT réside dans le fait que la méthode HF conserve l'hamiltonien du système sans modification et essaye de simplifier la fonction d'onde par une série d'approximations tandis que la DFT garde la fonction d'onde et utilise des approximations pour réduire et simplifier l'hamiltonien du système étudié.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) représente la base d'un ensemble d'approches de premier principe utilisées actuellement pour prédire les structures géométriques et les propriétés physique des matériaux. La théorie DFT a pour principe que n'importe quelle propriété d'un système de particules individuelles interagissent entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ à l'état fondamentale du système.

Historiquement, en 1927 Thomas [114] et Fermi [115] sont les premiers à exprimés l'énergie en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$. Ils ont postulés que les propriétés électroniques d'un système peuvent être traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité

homogène. Ensuite, Dirac [116] introduit le terme d'échange mais ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules en dissociation. La DFT a véritablement débuté les années 1964 par Hohenberg et kohn [112] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de système à l'état fondamental et la densité comme variable $E[\rho(\vec{r})]$.

2.1. Equations de Kohn-Sham (KS)

En 1965, Kohn et Sham [117] ont proposés de remplacer le système d'électrons en interaction par un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité $\rho(\vec{r})$ que le premier système. Avec cette hypothèse l'expression de l'énergie cinétique sera connue, la fonctionnelle exacte d'énergie totale peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

Où

$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \int \frac{Z_i \rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} d\vec{r}$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

L'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ de l'état fondamentale est donnée par :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.4)$$

Avec $\Phi_i^{KS}(\vec{r})$ est la fonction d'onde monoélectronique de Kohn et Sham.

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.5)$$

Kohn et Sham introduisent la notion de potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ et ramènent l'équation de Schrödinger à une équation monoélectronique :

$$H^{KS} \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Où le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \int \frac{Z_i \rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

La difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

2.2. Potentiels d'échange et de corrélation

2.2.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [117] qui ont considérés le solide comme un gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange-corrélation sont locaux.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2. 8)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron, peut être exprimée comme une somme de deux termes : un terme d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et un terme de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2. 9)$$

L'expression de terme d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est donnée par Fermi-Direc-Slater :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (2. 10)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne possède pas une expression analytique connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électroniques tel que l'expression de Vosko, Wilk et Nusair [118].

Pour tenir compte des effets de polarisation de spin, en utilisant la méthode LSDA où l'énergie est donnée par :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2. 11)$$

Où $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ sont les densités respectives des électrons de spin α et β

L'approximation LDA est particulièrement adaptée pour l'étude des systèmes homogènes. Elle permet de décrire précisément les propriétés structurales du système, donne des valeurs non satisfaisantes pour la largeur de la bande interdite et sous-estime légèrement les distances de liaisons [119].

2.2.2. Fonctionnelle hybride (B3LYP)

La fonctionnelle hybride B3LYP (Beck, trois paramètres, Lee-Yang-Parr) [120] combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange de Hartree-Fock avec les fonctionnelles de corrélation local (VWN) et corrigée de gradient de Lee, Yang et Parr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2. 12)$$

Où les paramètres: $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ et $a_c=0.81$.

La fonctionnelle B3LYP est une méthode de calcul puissant en physique de solide. Elle est considérée comme étant la méthode la mieux adaptée pour la détermination des propriétés électroniques des solides cristallins [121].

Il existe d'autres fonctionnelles d'échange et de corrélation tels que l'approximation de gradient généralisé (GGA), la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [122], la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [123], la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91) [124] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerholft (PBE) [125].

3. Bases d'orbitales atomiques

Les orbitales moléculaires (OM) ou les orbitales cristalline (OC) sont représentées par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA). Le choix de la base d'orbitales atomiques est très important pour le calcul des propriétés physique d'un matériau. Il existe deux types de fonctions exprimant les orbitales atomiques : les fonctions de Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

- Les orbitales de type Slater (STO) dépendent de la fonction exponentielle $e^{-\xi r}$

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\xi r} \quad (2. 13)$$

Où N_n est le facteur de normalisation, ξ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale). r , θ et ϕ sont les coordonnées sphériques (r est la distance électron-noyau) et n , l et m sont les nombres quantiques. $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques [126].

Ce type de fonction rend difficile le calcul des intégrales bi-électroniques, ainsi ces fonctions sont très coûteuses en temps de calcul et elles sont souvent utilisées pour les système linéaires, pour lesquelles l'évaluation des intégrales est simplifiée. En 1950, Boys [127] a proposé d'utiliser des fonctions de type Gaussienne pour décrire les systèmes polyélectroniques.

- Les orbitales de type Gaussiennes (GTO) dépendent de la fonction exponentielle $e^{-\alpha r^2}$

$$GTO(\alpha, r) = Nx^n y^l z^m e^{-\alpha r^2} \quad (2. 14)$$

Où N est le facteur de normalisation, x, y et z sont les coordonnées cartésiennes, α est l'exposant de la gaussienne déterminant la taille de la fonction. La somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique. Par exemple, $(n + l + m) = 0$ représente une orbitale de type s, $(n + l + m) = 1$ représente une orbitale de type p, ect. r est la distance électron-noyau et n est le nombre quantique principale.

Les fonctions gaussiennes ne décrivent pas bien les orbitales atomiques au voisinage du noyau et à grandes distances. Ces fonctions sont les plus utilisées, car le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux différents est également une gaussienne centrée ces deux noyaux. Cette propriété permet d'accélérer le calcul des intégrales biélectroniques. Cependant, pour obtenir une qualité équivalente à une STO, il est nécessaire de combiner plusieurs orbitales gaussiennes (GTO), comme illustré dans la [figure 2. 1](#). Une orbitale de Slater est approximée par une combinaison de trois gaussiennes (STO-3G).

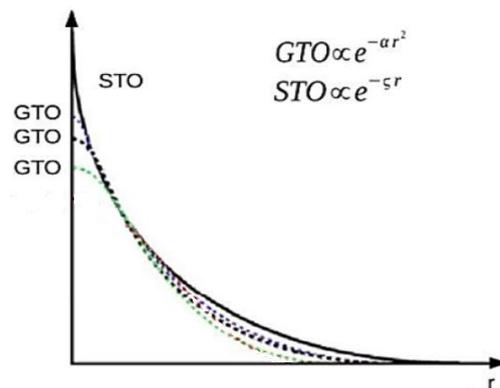


Figure 2. 1 : approximation d'une fonction de Slater (STO) par trois gaussiennes (GTO).

Plusieurs types de bases sont réalisés à partir de ces fonctions. Les bases utilisées dans notre travail sont les bases de valence avec un potentiel de cœur (ECP : Effective Core Pseudopotential). L'influence des électrons de cœur est représentée par un potentiel effectif de type [\[128, 129\]](#) :

$$U_{ECP} = \sum_i a_i r^{n_i} e^{\alpha_i r^2} \quad (2. 15)$$

Les paramètres a_i , n_i et α_i dépendent de moment angulaire des orbitales atomiques (s, p, d, etc.).

Dans le code de calcul CRYSTAL, la forme des potentiels effectifs est donnée par :

$$W_{ps} = C + W_0 + SL \quad (2.16)$$

Où :

$$C = -\frac{Z_N}{r}, W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_{kl} e^{-\alpha_k r^2} \text{ et } SL = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2} \right] P_l$$

C , W_0 et SL sont respectivement le terme coulombien, le terme local et le terme semi-local. Z_N et P_l sont la charge nucléaire effective et l'opérateur de projection lié au nombre quantique angulaire respectivement. $M, n_k, \alpha_k, M_l, n_{kl}, C_{kl}$: représentent des paramètres de pseudopotentiel.

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

- Hay and Wadt à large cœur.
- Hay and Wadt à petit cœur.
- Bases de Durand et Barthelat.
- Bases libres de Stuttgart-Dresden.

4. Spectroscopie infrarouge et interactions d'adsorption

La spectroscopie infrarouge repose sur le principe de l'interaction rayonnement-matière. Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 à 400 cm^{-1} (2.5-25 μm) sont absorbées par le réseau cristallin en tant qu'énergie de vibration. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la structure et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes.

4.1. Approche de vibration moléculaire

La dynamique des structures cristalline est réalisée en utilisant l'approche de vibration moléculaire qui consiste à étudier les vibrations des systèmes périodique par cellule élémentaire primitive. Les modes de vibrations optiques ($3N-3$, avec N est le nombre d'atomes par cellule) au centre Γ ($k = 0$) de la première zone de Brillouin pour le volume de SnO_2 qui appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} sont établies par la théorie des groupes comme suit [46] :

$$\Gamma(D_{4h}^{14}) = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u \quad (2.17)$$

Les deux modes A_{2u} et $3E_u$ sont actifs infrarouge, les quatre modes actifs en Raman sont A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g et les autres modes A_{2g} , B_{1u} sont inactifs en infrarouge et Raman. Les trois modes acoustiques sont A_{2u} et $2E_u$.

La surface SnO₂ (110) cristallise dans une structure rectangulaire avec un groupe de symétrie C_{2v}. Les 6 atomes de la cellule élémentaire primitive de la surface stœchiométrique SnO₂ (110) donnent un total de 18 modes de vibration au centre Γ ($k = 0$) de la première zone de Brillouin, déterminés par la théorie des groupes comme suit :

$$\Gamma(C_{2v}) = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad (2.18)$$

Les trois modes A_1 , B_1 et B_2 sont actifs infrarouge, tandis que le mode A_2 est actif Raman. De plus, les tables de caractères des groupes D_{4h}^{14} et C_{2v} sont représentées dans le [Tableau 2. 1](#).

Tableau 2. 1 : tables de caractère (a) du groupe D_{4h}^{14} pour le volume de SnO₂ et (b) du groupe C_{2v} pour la surface SnO₂ (110).

(a)										
D _{4h}	E	C ₂	C ₂ '	C ₂ ''	C ₄	I	S _{GH}	S _{GV}	S _{GV} '	S ₄
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
B _{1g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B _{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
E _g	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
B _{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E _u	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

(b)				
C _{2v}	E	C ₂	S _{GV}	S _{GV} '
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

4.2. Approximation harmonique

Les vibrations des systèmes périodiques sont traitées dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique. L'approximation harmonique est basée sur l'hypothèse que le mouvement des

atomes de la cellule élémentaire reste limité au voisinage de leur position d'équilibre \vec{r}_0 . Le développement autour du point d'équilibre du potentiel $V(\vec{r})$ est [130] :

$$V(\vec{r}) = V_0(\vec{r}_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}}\right)_{\vec{r}_0} \vec{u} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{\vec{r}_0} \vec{u}^2 + \dots \quad (2. 19)$$

Où $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_0$ est le vecteur de déplacement et \vec{r} est la distance interatomique.

L'allure générale du potentiel $V(\vec{r})$ est représentée sur la [figure 2. 2](#).

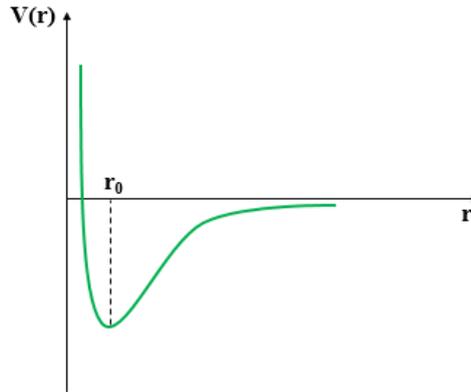


Figure 2. 2 : courbe de potentiel interatomique typique entre deux corps dans un cristal.

4.3. Approximation anharmonique

L'approximation anharmonique prend en compte les interactions non linéaires dans un système. Contrairement à l'approximation harmonique qui suppose des interactions linéaires. L'énergie potentielle $E(r)$ n'est pas seulement proportionnelle au carré de déplacement de la position à partir de l'équilibre $(r - r_0)$, mais peut également inclure des termes d'ordre supérieur, tels que la déviation à la puissance trois, quatre, etc. L'allure de la courbe de potentiel d'un oscillateur anharmonique est illustrée dans la [figure 2. 3](#). Dans un tel oscillateur, la force de rappel n'est plus proportionnelle à la distance et les oscillations ne sont plus symétriques par rapport à la position d'équilibre. La figure montre que les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique ne sont pas équidistants. L'expression exprimant ces niveaux est donnée par :

$$\frac{E}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2. 20)$$

Avec ω_e est la fréquence harmonique, x_e est un constant, $\omega_e x_e$ est la correction anharmonique et v est le nombre quantique vibratoire, qui représente l'état d'excitation de l'oscillateur.

Le niveau énergétique vibrationnel E_0 qui correspond à $v = 0$ est donné par :

$$E_0 = hc \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} \right) \quad (2. 21)$$

On obtient la fréquence fondamentale et la contribution anharmonique comme suit :

$$\omega_{01} = E_1 - E_0 \quad (2. 22)$$

$$\omega_{02} = E_2 - E_0 \quad (2. 23)$$

$$\omega_e x_e = \frac{2\omega_{01} - \omega_{02}}{2} \quad (2. 24)$$

$$\omega_e = \omega_{01} + 2\omega_e x_e \quad (2. 25)$$

Où ω_{01} est la fréquence anharmonique fondamentale qui peut être comparé à la fréquence de l'expérimental, et ω_{02} nommé premier overtone.

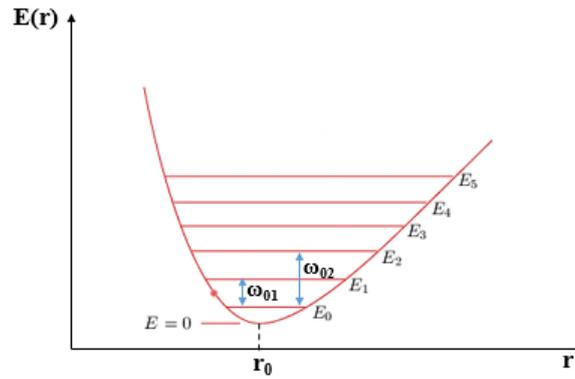


Figure 2. 3 : courbe de potentiel et niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique.

4.4. Dynamique de réseau et modes optiques longitudinaux (LO)

L'étude de la dynamique des structures périodiques est réalisée dans la cellule élémentaire primitive, ensuite les résultats sont élargis à toute la structure par le vecteur de translation du réseau cristallin. Le mouvement vibratoire des atomes de la cellule élémentaire est décrit par l'équation de mouvement suivante [130] :

$$M_i \ddot{u}_{i\alpha}(m) + \sum_{j\beta} C_{ij}^{\alpha\beta} u_{j\beta}(n) = 0 \quad (2. 26)$$

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

La solution générale d'équation de mouvement (2. 26) s'écrit sous la forme d'une série de Fourier d'ondes planes :

$$u_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{NM_i}} \frac{1}{2\pi} \int d\omega \sum_{\vec{k}} u_{i\alpha}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)} \quad (2. 27)$$

En substituant l'équation (2. 27) dans l'équation de mouvement (2. 26), on obtient une équation (2. 28) dont la variable est le vecteur d'onde \vec{k} :

$$\omega^2 M_i u_{i\alpha}(\vec{k}) - \sum_{j\beta} D_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_{j\beta}(\vec{k}) = 0 \quad (2. 28)$$

Où $D_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ est la matrice dynamique donné par :

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} C_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\vec{R}} \quad (2. 29)$$

Le système d'équation (2. 29) possède une solution non triviale quand le déterminant :

$$\det(D_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}) = 0 \quad (2. 30)$$

Les valeurs des fréquences des modes de vibration sont calculées en résolvant le système d'équations (2. 30).

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ d'un cristal est déterminé à travers l'équation de mouvement en présence d'un champ électrique externe transversal, le champ effective est donné par :

$$E^* = E + \beta P \quad (2. 31)$$

Où

$$E^* = k_T \left(E + \frac{\beta z^* e}{V_a} \omega \right) \quad (2. 32)$$

$$P = \frac{k_T}{V_a} (\alpha^* E + z^* e \omega) \quad (2. 33)$$

P désigne la polarisation, β est un constant et z^* représente la charge effective.

La réponse du cristal au champ extérieur E représente une oscillation amortie pour $\omega = \omega_{TO}$:

$$W(\omega) = \frac{k_T z^* e E}{\mu(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \quad (2. 34)$$

Le vecteur déplacement électrique est donné par :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (2. 35)$$

La fonction diélectrique obtenue s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\alpha^*}{V_a} k_T + \frac{4\pi(z^*e)^2 k_T^2}{\mu V_a (\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \quad (2.36)$$

Pour $\omega \gg \omega_{TO}$ seulement les électrons de la couche de valence qui peuvent interagir avec le champ extérieur appliqué. La fonction diélectrique à haute fréquence est donné par :

$$\varepsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi\alpha^*}{V_a} k_T \quad (2.37)$$

La relation de Clausius-Mosotti s'écrit.

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \beta \frac{\alpha^*}{V_a} \quad (2.38)$$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ peut être écrite sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi(z^*e)^2}{\mu V_a (\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \quad (2.39)$$

La relation entre les fréquences des modes de vibration longitudinaux (LO) et transversaux (TO) est :

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4\pi e_T^{*2}}{\mu V_a \varepsilon_\infty} \quad (2.40)$$

4.5. Propriétés vibrationnelles optiques en surface

L'étude des phonons optiques est basée sur l'approximation de continuum diélectrique. Cette approche est applicable pour les phonons optiques de grandes longueurs d'ondes d'un cristal actif en infrarouge [131], reposant sur la résolution des équations de Maxwell, en tenant compte des conditions aux limites appropriées. Considérons une surface (interface) située entre deux milieux de fonctions diélectriques $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ comme représenté sur la figure 2. 4.

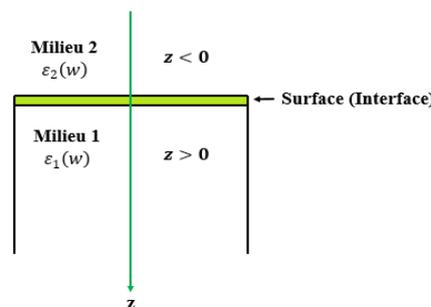


Figure 2. 4 : représentation d'une surface (interface) propre entre deux milieux 1 et 2.

L'équation de Maxwell s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.41)$$

Avec

$$\Delta \vec{E} = -\frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.42)$$

Où

- $\text{div } \vec{D} = \text{div}(\varepsilon(\omega)\vec{E}) = 0$
- \vec{D} est le vecteur déplacement électrique.

Pour un milieu infini, le vecteur champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})} \quad (2.43)$$

On établit la relation de dispersion pour un milieu infini à partir de l'équation de propagation sous conditions aux limites imposées :

$$k^2 c^2 = \omega^2 \varepsilon(\omega) \quad (2.44)$$

On cherche à déterminer les modifications associés à la relation de dispersion dues à la présence de surface (interface) située à $z = 0$. Les solutions de l'équation (2.43) localisés à l'interface sont des fonctions à deux dimensions (x, y) avec une amplitude décroissant dans la direction \vec{Oz} pour $z > 0$ (comme dans le cas des ondes acoustiques).

- Pour le milieu 1 où $z > 0$:

$$\vec{E}_1(\vec{r}, t) = \vec{E}_{01} e^{-\beta z} e^{i(\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp + \omega t)} \quad (2.45)$$

- Pour le milieu 2 où $z < 0$:

$$\vec{E}_2(\vec{r}, t) = \vec{E}_{02} e^{\beta z} e^{i(\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp + \omega t)} \quad (2.46)$$

Dont le vecteur d'onde $\vec{k}_\perp = k_x \vec{e}_1 + k_y \vec{e}_2$ et le vecteur déplacement $\vec{r}_\perp = x \vec{e}_1 + y \vec{e}_2$.

On définit les équations de continuités en surface (en $z = 0$) par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_1^\parallel = \vec{E}_2^\parallel \\ \vec{D}_1^\perp = \vec{D}_2^\perp \end{array} \right. \quad (2.47)$$

L'équation de propagation à l'interface (milieu semi-infini) en $z = 0$ peut être écrite sous la forme:

$$k_{//}^2 c^2 = w^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_1(w)} + \frac{1}{\varepsilon_2(w)} \right) \quad (2.48)$$

La fonction diélectrique $\varepsilon_s(w)$ à l'interface est définie par la relation :

$$\frac{1}{\varepsilon_s(w)} = \frac{1}{\varepsilon_1(w)} + \frac{1}{\varepsilon_2(w)} \quad (2.49)$$

Si on considère que l'interface (surface) est un système libre et amortie donc $\frac{1}{\varepsilon_s(w)} = 0$ quand $\varepsilon_s(w)$ tend vers à l'infini ($\varepsilon_s(w) \rightarrow \infty$), la relation (2.49) s'écrit :

$$\varepsilon_1(w_s) = -\varepsilon_2(w_s) \quad (2.50)$$

Avec w_s est la fréquence de l'onde à l'interface (surface) quand $k_{//} \rightarrow \infty$.

On considère que le milieu 2 est un vide ($\varepsilon_2(w) = 1$) et on propose que $\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w)$, la condition pour déterminer la fréquence des polaritons en surface est $\varepsilon(w_s) = -1$

L'équation de propagation s'écrit :

$$k_{//}^2 c^2 = w^2 \frac{\varepsilon(w)}{\varepsilon(w)+1} \quad (2.51)$$

La description de l'interaction rayonnement IR-matière dans l'hypothèse de l'oscillateur sans amortissement décrit la fonction diélectrique comme une somme de deux contributions électronique et ionique :

$$\varepsilon(w) = 1 + \varepsilon_{VE}(w) + \varepsilon_{ph}(w) \quad (2.52)$$

Où $\varepsilon_{VE}(w)$ décrit la contribution des électrons de valence dans la fonction diélectrique à haute fréquence ($\varepsilon_{VE}(w) = \varepsilon(\infty) - 1$). $\varepsilon_{ph}(w)$ décrit la contribution des phonons où $\varepsilon_{ph}(w) = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \frac{w_{TO}^2}{w_{TO}^2 - w^2}$ avec $\varepsilon(0)$ est la fonction diélectrique statique et w_{TO} est la fréquence des phonons TO du Bulk.

En substituant (2.52) dans l'équation de propagation (2.44), on obtient la relation de dispersion suivante :

$$w^2 = \frac{1}{2} \left[w_{LO}^2 + \left(1 + \frac{1}{\varepsilon(\infty)} \right) k_{//}^2 c^2 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\left(\frac{w_{TO}^2}{\varepsilon(\infty)} + w_{LO} \right) k_{//}^2 c^2}{\left(w_{LO}^2 + \left(1 + \frac{1}{\varepsilon(\infty)} \right) k_{//}^2 c^2 \right)^2}} \right] \quad (2.53)$$

La relation entre la fréquence des ondes longitudinales w_{LO} et transversales w_{TO} est appelée relation de Lyddane-Sachs-Teller (LST) :

$$w_{LO} = \left(\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \right)^{1/2} w_{TO} \quad (2.54)$$

La figure 2.5 illustre la courbe de dispersion des phonons de surface (SPP) polaritons d'un solide cristallin activé par un rayonnement IR avec les phonons de bulk (TO et LO) en fonction d'un vecteur d'onde parallèle à la surface ($k_{||}$) représentés au voisinage du centre Γ de la première zone de Brillouin (1ZB).

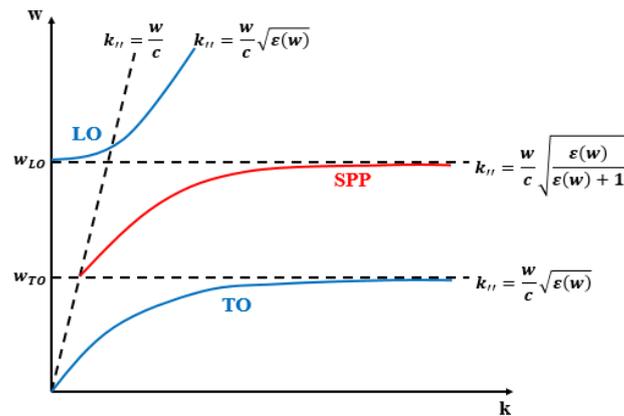


Figure 2.5 : courbe de dispersion des phonons de surface SPP (branche rouge) et des phonons en bulk (branches bleu).

4.6. Interactions d'adsorption

L'adsorption est un processus physique ou chimique par lequel les molécules d'un gaz, appelé adsorbat, viennent se fixer puis réagissent avec la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. Cette interaction conduit à une diminution de l'énergie libre de surface du solide, car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus. En revanche, la désorption est le phénomène inverse où les molécules adsorbées sont libérées de la surface du solide sous l'action à une augmentation de la température ou à une baisse de pression. L'adsorption est un phénomène exothermique tandis que la désorption est un phénomène endothermique.

Selon la nature de liaison formée et la quantité d'énergie d'adsorption (E_{ads}) dégagée lors de l'interaction entre la molécule de gaz et la surface du solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

4.6.1. Interactions de physisorption

La physisorption fait intervenir des forces de liaison électrostatique à longue distance de type Van der Waals et se produit à des températures basses avec des énergies d'adsorption faibles (<1 eV). Les forces intermoléculaires de Van der Waals se regroupent en trois types en fonction des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et l'adsorbant [132].

- Interaction dipôle-dipôle ou effet Keesom : Cet effet se manifeste lorsque les molécules ou les atomes en interaction possèdent des moments dipolaires permanents μ_1 et μ_2 . L'énergie potentielle moyenne d'attraction est donnée par l'expression suivante :

$$U_k(r) = -\frac{1}{3k_B T} \times \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Keesom}}{r^6} \quad (2.55)$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, r est la distance entre les atomes, ϵ_0 est la permittivité de vide et C_{Keesom} est la constante de Keesom.

- Interaction dipolaire ou effet Debye : Dans cet effet, chaque particule devient polarisable en présence d'un champ électrique créé par une autre particule dans le milieu, ce qui induit l'apparition d'un moment dipolaire induite. L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule possédant un moment dipolaire μ et une molécule voisine caractérisée par sa polarisabilité α est déterminée par l'expression suivante :

$$U_D(r) = -\frac{2\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Debye}}{r^6} \quad (2.56)$$

Où C_{Debye} est la constante de Debye.

- Interaction de polarisation mutuelle ou effet London : Cet effet est produit entre des particules qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Le nuage électronique entourant une particule est en mouvement perpétuel ainsi à chaque instant la particule acquiert un moment dipolaire instantané. Ce dernier, induit à son tour un moment dipolaire sur une particule voisine. Cette interaction est appelée effet de dispersion. L'énergie potentielle associée à cet effet est donnée par l'expression suivante :

$$U_L(r) = -\frac{2E_i\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{London}}{r^6} \quad (2.57)$$

Où C_{London} est la constante de London.

Les trois effets (Keesom, Debye, et London) sont des interactions attractives qui se manifestent à longue distance. Par conséquent, la force de Van der Waals s'écrit comme une somme de tous ces contributions par l'expression suivante :

$$U_{VDW} = - \int_{-\infty}^r F(r) dr = - \frac{A}{r^6} \quad (2.58)$$

Cette relation met en évidence que la force de Van der Waals décroît proportionnellement à $1/r^6$, ce qui indique qu'elle agit à très courte portée. Les interactions de Van der Waals peuvent être modélisées au moyen d'un potentiel de Lennard-Jones. Lennard-Jones a proposé une représentation globale de l'énergie potentielle en combinant un terme d'attraction en $1/r^6$ avec un terme de répulsion en $1/r^{12}$:

$$U_{LJ}(r) = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2.59)$$

Avec A et B sont des constantes spécifiques à la paire de particules en interaction.

En peut constater sur la [figure 2. 6](#) que le terme en $1/r^{12}$ est prédominant à courte distance, tandis que le terme en $1/r^6$, devient prépondérant à plus longue distance.

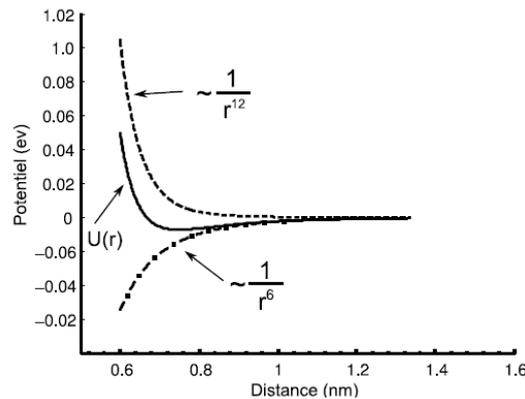


Figure 2. 6 : représentation du potentiel de Lennard-Jones [132].

4.6.2. Interactions de chimisorption

Ce type d'adsorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'élément adsorbé et un ou plusieurs atomes de la surface du solide, appelés sites d'adsorption. Elle se caractérise par des énergies d'adsorption plus élevées (>1 eV) et elle particulièrement favorisée à des températures élevée. Du fait que la chimisorption représente une réaction chimique entre une molécule adsorbée et l'adsorbant, il est nécessaire de déterminer la nature des liaisons qui se forment, qu'elles soient de type covalent, ionique ou métallique. La liaison se produira soit de la mise en commun d'électron dans le cas d'une liaison covalente, soit du transfert d'électrons pour une liaison ionique. On peut distinguer deux types de la chimisorption : l'adsorption associative et l'adsorption dissociative.

- Adsorption associative

L'adsorption associative se produit lorsque les molécules adsorbées s'attachent aux sites d'adsorption de la surface du solide par des liaisons chimiques, telles que des liaisons covalentes ou ioniques, tout en préservant leur forme intacte. Citons l'exemple de la molécule CO adsorbée à la surface de SnO₂, où l'atome de carbone est orienté vers les atomes Sn de la surface, tandis que l'axe de la molécule CO est aligné perpendiculairement à la surface [133].

- Adsorption dissociative

La dissociation d'une molécule en surface se produit lorsque l'énergie nécessaire pour former la liaison atome-surface est plus élevée que l'énergie de dissociation de celle-ci. Par conséquent, les molécules adsorbées se décomposent en espèce plus petites qui se fixe individuellement sur la surface du solide. Citons l'exemple de la molécule H₂O adsorbée à la surface du SnO₂. A faible taux de recouvrement d'une monocouche ($\theta = 1/12$ ML), la molécule H₂O peut subir une dissociation en formant des groupes hydroxyles OH [134]. La figure 2. 7 représente le processus d'adsorption dissociative de H₂O à la surface du SnO₂.

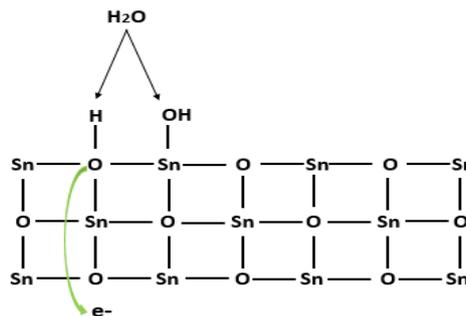


Figure 2. 7 : adsorption dissociative de H₂O à la surface du SnO₂.

5. Théorie du transport thermoélectrique

La théorie du transport décrit le flux des charges et le flux de chaleur à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ électrique externe ou à un gradient de température. Elle intègre les effets de divers processus de diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en prenant en compte le temps de relaxation [135].

5.1. Généralités sur le transfert thermique dans les solides

Le transfert thermique par conduction dans les solides homogènes est isotropes correspond à la propagation de la chaleur à travers le matériau sans transport de matière. Selon la loi de Fourier [136], la densité de flux de chaleur Φ traversant la surface S d'un corps est proportionnelle à la conductivité thermique et au gradient de température :

$$\vec{\Phi} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (2. 60)$$

La conductivité thermique κ est la grandeur physique qui caractérise le transfert thermique par conduction dans un matériau. Elle correspond à la quantité d'énergie transmise par unité de temps et de surface sous un gradient de température d'un degré par mètre.

Selon le second principe de thermodynamique appliquée au système étudié [137], l'équation générale de la chaleur dans les solides :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \Phi \quad (2. 61)$$

Où ρ est la masse volumique et c_p la capacité calorifique massique à pression constante. En introduisant l'équation de Fourier (2. 60) dans l'équation (2. 61) et en considérant que les variations de ρ , c_p et κ en fonction de température est négligeable, nous obtenons l'équation de diffusion linéarisée :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (2. 63)$$

La diffusivité thermique α est la grandeur physique qui caractérise le comportement thermique dynamique d'un matériau (diffusion).

Dans le cas d'un milieu homogène et anisotrope, la théorie de Fourier qui s'exprime la densité de flux de chaleur s'écrit comme suit :

$$\begin{bmatrix} \Phi_u \\ \Phi_v \\ \Phi_w \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \kappa_{uu} & \kappa_{uv} & \kappa_{uw} \\ \kappa_{vu} & \kappa_{vv} & \kappa_{vw} \\ \kappa_{wu} & \kappa_{wv} & \kappa_{ww} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial u} \\ \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial T}{\partial w} \end{bmatrix} \quad (2. 64)$$

Les coefficients introduits définissent le tenseur de la conductivité thermique du matériau solide.

5.2. Principe fondamentale de la théorie semi-classique de transport de Boltzmann

Un matériau solide est principalement constitué d'ions et d'électrons. Le déplacement des électrons au sein du matériau est régi par deux mécanismes qui agissent de manière opposés : la force motrice induite par les champs externes et l'effet de la diffusion des électrons par les phonons et les défauts. L'interaction entre ces deux mécanismes est formalisée par l'équation de transport de Boltzmann [135, 138].

La résolution de l'équation de transport de Boltzmann dans son approche semi-classique, repose sur la fonction de distribution $f_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ qui représente la probabilité de trouver une particule dans la région $(r + dr)$ et $(k + dk)$ au temps t . Cette fonction dépend de la bande n et du vecteur d'onde \vec{k} qui décrit les nombres quantiques des états électroniques. La variation de la fonction de distribution par rapport au temps dt dans l'espace des phases est due au flux d'électrons entrent et sortent de l'élément de volume dv , résultant de la diffusion des électrons par les phonons et les impuretés. Cette variation est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} + \frac{\partial f_{coll}}{\partial t} \quad (2.65)$$

A l'équilibre la dérivée totale de la fonction de distribution par rapport au temps est nulle :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (2.66)$$

Ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} = - \frac{\partial f_{coll}}{\partial t} \quad (2.67)$$

Où

$\frac{\partial f_{diff}}{\partial t} = \vec{v} \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{k}, t)$: exprime l'influence des phénomènes de diffusion.

$\frac{\partial f_{champ}}{\partial t} = \frac{\vec{F}}{m} + \vec{\nabla}_k f(\vec{r}, \vec{k}, t)$: traduit l'action des champs de forces extérieurs (exp : champ électrique ou magnétique) appliqués aux particules.

$\frac{\partial f_{coll}}{\partial t}$: représente le terme de collision.

5.2.1. Approximation du temps de relaxation (RTA)

Lorsque la fonction de distribution est en état d'équilibre, il n'y a pas de phénomènes de diffusion et la fonction f reste constante dans le temps. Cependant, en cas d'hors équilibre, la fonction f décroît de manière exponentielle vers son état d'équilibre suite à des processus de relaxation. Ainsi, le système est décrit par l'introduction de la distribution de Fermi-Dirac $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ qui tend vers la fonction d'équilibre $f_0(\vec{r}, \vec{k}, t)$:

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(\vec{r})}{k_B T}\right)} \quad (2.68)$$

Si on introduit le temps de relaxation $\tau(k)$ pour décrire les effets de diffusion et on suppose que $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre $f_0(k)$, ainsi :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau(k)} \quad (2.69)$$

Le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe peut s'écrire :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll+champ} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{e\varepsilon}{\hbar} \quad (2.70)$$

Où

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.71)$$

On obtient la relation de $\frac{\partial f}{\partial t}$ à partir de la définition de f_0 comme suit :

$$\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\nabla \mu + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \quad (2.72)$$

En substituant l'équation (2.72) dans l'équation (2.70) et en substituant les équations (2.69) et (2.70) dans l'équation (2.67), la fonction de distribution s'écrit :

$$f(k) = f_0(k) + \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left[e\varepsilon - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \right] \quad (2.73)$$

Le déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité de courant est donnée par :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (2.74)$$

Où $f(k)$ représente la fonction de distribution de Fermi-Dirac, est donnée par l'équation (2.73).

Ainsi, la densité de courant de chaleur produite par les électrons est :

$$J_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (2.75)$$

Où μ est le potentiel chimique. En substituant l'équation (2.73) (en négligeant le terme f_0 dans les équations (2.74) et (2.75), on obtient :

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{eK_1}{T} (-\nabla T) \quad (2.76a)$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{K_2}{T} (-\nabla T) \quad (2.76b)$$

Avec
$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dk \quad (2.77)$$

Quand $\nabla T = 0$, à partir de l'équation (2. 76a) on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (2. 78)$$

Où σ est la conductivité électrique qui est sous forme :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (2. 79)$$

Si on considère que le champ électrique externe est nul donc $J_e = 0$, en substituant l'équation (2. 76a) dans (2.b76b) pour éliminer les rendements des champs électriques :

$$J_Q = \kappa_{el}(-\nabla T) \quad (2. 80)$$

Où κ_{el} est la conductivité thermique électronique :

$$\kappa_{el} = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right] \quad (2. 81)$$

Supposant qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, et dans la condition de circuit ouvert :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{eTK_0} \nabla T \quad (2. 82)$$

Le coefficient de Seebeck est donné par :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0} \quad (2. 83)$$

5.3. Les paramètres thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique a la capacité de transformer la chaleur en électricité ou de déplacer les calories grâce à l'application d'un courant électrique. Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck S ($V \cdot K^{-1}$).
- La conductivité électrique σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).
- La conductivité thermique k ($W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$).

Ces paramètres sont indépendantes et sont mis en relation par le nombre sans dimension ZT , introduit par Altenkirch en 1911 [139]. Ce paramètre détermine la performance thermoélectrique d'un matériau. Un bon matériau thermoélectrique doit présenter simultanément un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevée, ainsi qu'une faible conductivité thermique.

5.3.1. L'effet Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert par le physicien Allemand Thomas Johann Seebeck en 1821 [140]. Il observa l'apparition d'une différence de potentiel électrique lorsqu'une jonction de deux matériaux était soumise à un gradient de température.

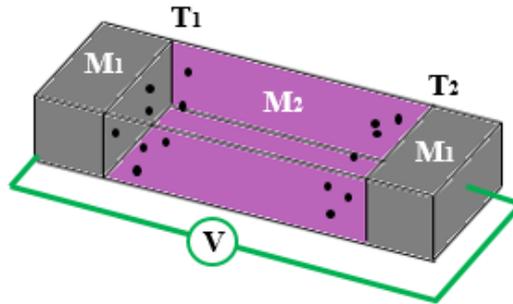


Figure 2. 8 : principe de l'effet Seebeck.

Considérons deux matériaux, M_1 et M_2 , dont les jonctions sont exposées à des températures différentes, T_1 et T_2 , comme représenté sur la figure 2. 8. Lorsque la différence de température ($T_1 - T_2$) entre les extrémités des matériaux est faible, les porteurs de charge se déplacent de la face chaude vers la face froide, engendrant une différence de potentiel ($V_1 - V_2$) entre les extrémités des matériaux. Cet effet est à la base des applications de la conversion thermoélectrique (Fig. 2. 9). Il est quantifié par le coefficient de Seebeck S , également appelé pouvoir thermoélectrique :

$$S = -\frac{dV}{dT} = -\frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} \quad (2. 84)$$

Cette équation s'applique dans le cas où le matériau M_2 possède un pouvoir thermoélectrique négligeable par rapport à celui du matériau M_1 . Il est important de noter que le coefficient de Seebeck d'un matériau peut être calculé si le second est précisément connu ou négligeable par rapport au premier. De plus, le coefficient de Seebeck peut être positif ou négatif selon les porteurs de charge majoritaires du matériau. Si ($S > 0$) les porteurs de charge majoritaires sont des trous, et le matériau est dite de type p. A l'inverse, si ($S < 0$) les porteurs de charge majoritaires sont des électrons, et le matériau est dite de type n.

Pour des semi-conducteurs dégénérés, le coefficient Seebeck est défini selon le modèle de Boltzmann par [3] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2. 85)$$

Où k_b est la constante de Boltzmann, e est la charge élémentaire, h est la constante de Planck, m^* la masse effective de la charge et n la concentration de porteurs. D'après l'équation (2. 85), le coefficient S est inversement proportionnel à la concentration de porteurs de charge ($S \propto \frac{m^*}{n^{2/3}}$). Pour maximiser le S , il faut diminuer la concentration de porteurs de charge dans le matériau : c'est pour cette raison que les semi-conducteurs possèdent des coefficients plus importants que les métaux ($n_M > n_{SC}$).

Le coefficient de Seebeck est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique σ calculé au niveau de Fermi ($E = E_F$) [141] :

$$S = \frac{\pi^2 k_b^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (2. 86)$$

D'après Mahan et al. [142], le coefficient Seebeck est proportionnel au dérivé du premier ordre de la densité d'état (DOS) en voisinage du niveau de Fermi :

$$S \propto \frac{1}{DOS(E)} \left. \frac{dDOS(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (2. 87)$$

Comme la conductivité électrique $\sigma \propto DOS(E)|_{E=E_F}$, donc toute augmentation de σ s'accompagne d'une diminution de S .

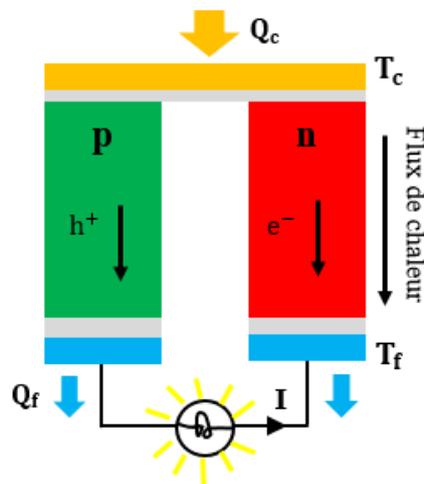


Figure 2. 9 : Mode de conversion thermoélectrique par génération électrique (effet Seebeck).

5.3.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est l'inverse de la résistivité électrique ρ et décrit la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique. Elle est définie par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \mu e \quad (2. 88)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charge qui dépend de la charge élémentaire e , de la masse effective m^* et du temps moyen τ entre deux collisions selon la relation :

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} \quad (2. 89)$$

Pour un semi-conducteur, la concentration des porteurs de charge s'exprime comme suit :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right) \quad (2. 90)$$

Où N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_g est l'énergie de gap du semi-conducteur.

L'augmentation de la concentration de porteurs de charge ou de la mobilité conduit à une amélioration de la conductivité électrique du matériau.

5.3.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient de température. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique κ_e qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau ou des phonons κ_{ph} qui s'effectue par les vibrations du réseau:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (2. 91)$$

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Weidemann-Franz [143] :

$$\kappa_e = L\sigma T = ne\mu LT \quad (2. 92)$$

Où L est le nombre de Lorenz, dépendant de la température et de la nature du matériau. Il vaut entre 1.6×10^{-8} et $2.4 \times 10^{-8} \text{ J}^2/\text{K}^2 \cdot \text{C}^2$ selon la dégénérescence de semi-conducteur [144]. Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge.

D'autre part, la conductivité thermique des phonons est donnée par :

$$\kappa_{ph} = \frac{C v_s L_{ph}}{3} \quad (2. 93)$$

Avec C est la chaleur spécifique (capacité thermique) des phonons par unité de volume, v_s est la vitesse moyenne des phonons et L_{ph} désigne le libre parcours moyen des phonons. Cette

grandeur ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est affectée par la structure cristalline et les paramètres du réseau [145].

5.3.4. Facteur de Mérite

La qualité d'un matériau est évaluée à l'aide d'un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT , définie par la relation :

$$ZT = \frac{T\sigma S^2}{\kappa} \quad (2.94)$$

Où T est la température en (K), S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique et κ est la conductivité thermique.

Pour la plupart des matériaux, il est difficile de trouver des coefficients de transport (S, σ, κ) optimaux permettant d'obtenir un facteur de mérite élevé. En effet, ces coefficients sont intrinsèquement liés à la concentration des porteurs de charges. Néanmoins, un isolant ayant une faible concentration de porteurs de charge aura un coefficient Seebeck élevé et des conductivités électrique et thermique faibles. A l'inverse, un métal présentant une concentration élevée en porteurs de charge aura un coefficient de Seebeck faible, mais des conductivités électrique et thermique élevées. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont observés avec des matériaux semi-conducteurs (Tableau 2. 2).

Tableau 2. 2 : propriétés thermoélectriques des isolants, des semi-conducteurs et des métaux à la température ambiante.

Grandeurs	Isolants	Semi-conducteurs	Métaux
$S (\mu V. K^{-1})$	1000	100	1 – 10
$\sigma (\Omega^{-1}. m^{-1}).$	10^{-10}	10^5	10^8
$\kappa (W. K^{-1}. m^{-1})$	0.1 – 1	1 – 100	10 – 1000
ZT	10^{-14}	0.1 – 1	10^{-3}

La figure 2. 10 illustre l'évolution des différents coefficients de transport ZT, S, σ et κ en fonction de la concentration des porteurs de charge n à 300 K. On observe l'existence d'une plage de concentration en porteurs de charge comprise entre 10^{18} et 10^{21}cm^{-3} pour laquelle le facteur de mérite atteint son maximum [3]. Cette plage correspond aux semi-conducteurs fortement dopés et aux semi-métaux, ce qui justifie l'intérêt de ces matériaux dans le domaine des applications thermoélectriques.

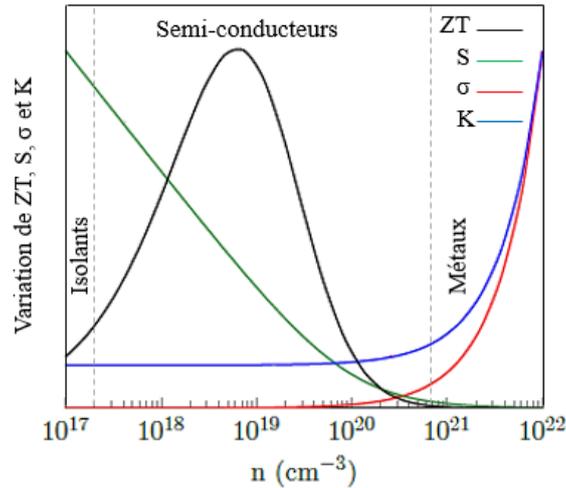


Figure 2. 10 : variation des paramètres de transport en fonction de la concentration de porteurs n à 300 K [3].

6. Code de calcul CRYSTAL

Le programme CRYSTAL est développé par le groupe de chimie théorique de l'Université de Turin (Italie) en collaboration avec le laboratoire de Daresbury (Royaumes Unis). Ce programme permet de réaliser des calculs HF-LCAO et DFT-LCAO de différentes propriétés pour des systèmes périodiques tridimensionnels, bidimensionnels et de symétrie ponctuelle. Les calculs avec le programme CRYSTAL sont effectués de manière itérative et auto-cohérent SCF (SCF pour Self-Consistent Field), c.-à-d. que les données de sortie du pas (n-1) servent de données d'entrées au pas n.

La structure générale du code de calcul CRYSTAL est :

1. Block 1 : regroupe les données géométriques qui caractérisent le système à étudier telles que :
 - Le modèle géométrique (cristal, slab et molécule),
 - Le numéro de groupe d'espace,
 - Les paramètres du réseau,
 - Les coordonnées des éléments de la base atomique,
 - Mots clés pour réaliser des supercellules, optimisation de géométrie, modéliser l'adsorption des molécules, création des sites vacants, ...etc.
2. Block 2 : est réservé aux bases d'orbitales atomiques (basis set) de tous les éléments constituant la structure.

3. **Block 3** : regroupe tous les données qui concernent un calcul SCF-LCAO-DFT ponctuelle ou périodique.

Les interfaces graphiques utilisées avec le programme CRYSTAL pour visualiser les structures géométriques, structures de bandes d'énergies et les densités sont : Xcrysden [146].

7. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les principaux fondements de la DFT et la DFPT. Les calculs ont été réalisés par deux fonctionnelles d'échange et de corrélation à l'aide du code de calcul CRYSTAL17. La première approximation est LDA, utilisée pour déterminer les paramètres géométriques de nos structures. La seconde est le fonctionnel hybride B3LYP, utilisée pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et thermoélectriques. Nous avons ainsi détaillé la théorie de la spectroscopie infrarouge de surface. De plus, nous avons représenté la théorie et les mécanismes de transport thermoélectrique.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

1. Introduction

L'analyse expérimentale par spectroscopie infrarouge de SnO₂ polycristallin en couches minces ou en faible dimensionnalité montre la présence en surface de sites d'oxygène vacants (VOs) et différentes sortes d'impuretés tels que les groupes hydroxyles (OH), les molécules d'eau (H₂O), les matières organique (CH ou CH₂), et les molécules de monoxyde de carbone (CO) provenant du mécanisme de croissance cristalline SnO₂. Ce chapitre est consacré à l'étude théorique de l'influence de sites VOs et quelques-unes de ces impuretés à savoir les groupes hydroxyle OH et les molécules CO sur les propriétés thermoélectriques dues aux électrons. Dans la première section, nous présentons la méthode de calcul, les critères de calcul et les modèles géométriques décrivant la surface de SnO₂ propre à l'équilibre. Nous avons considéré dans la modélisation géométrique de la surface contenant des impuretés que ces derniers résultent de phénomènes d'adsorption. Les impuretés provenant de processus de diffusion en surface ne sont pas pris en considération dans nos modèles de surface. Dans la deuxième section, les structures géométriques d'équilibre et la nature de l'adsorption responsable de la fixation des adsorbats en surface seront étudiées en calculant l'énergie d'adsorption, la distance d'interaction, le transfert de charge à l'interface adsorbats-surface et par la méthode de spectroscopie infrarouge de surface. Dans cette section, les modes de vibration infrarouges de la surface stœchiométrique et partiellement réductrice propres et en présence d'adsorbats seront présentés et corrélés aux modes vibrationnels infrarouges de SnO₂ bulk. Dans la troisième section, nous présenterons les résultats de calcul des propriétés thermoélectriques de la surface de SnO₂ propre et en présence d'adsorbats. L'évolution en fonction de la température du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique seront également étudiées. Enfin, le facteur de mérite sera présentée en fonction de la nature de l'adsorbat, la température et le potentiel chimique ($\mu - E_F$) de la surface de SnO₂ pour détailler l'influence de sites VOs et des adsorbats sur la performance thermoélectrique de SnO₂.

2. Modèles géométriques et détails de calcul

2.1. Modèles géométriques de la surface SnO₂ (110)

La surface SnO₂(110) est représentée par le modèle slab 'coupé' à partir de volume SnO₂. La taille, la forme et la symétrie des deux faces sont déterminés en tenant compte des résultats expérimentaux disponibles des propriétés structurales et physiques de la surface et de volume

SnO_2 . Le slab de la surface SnO_2 stœchiométrique utilisée dans nos calculs correspond à la direction de croissance cristalline préférentielle (110) de SnO_2 polycristallin déposé sur des substrats de verre par la technique CVD [13]. La construction du slab de période $(n \times n')p$ est réalisée à partir de la cellule élémentaire primitive $(1 \times 1)p$ du plan réticulaire (110) de réseau rectangulaire P ($\text{Pmm}2$ (C_{2v})) et de paramètres $a_s = a\sqrt{2} = 6.69 \text{ \AA}$ et $b_s = c = 3.186 \text{ \AA}$ [16]. La [figure 3. 1](#) illustre le slab élémentaire de la surface stœchiométrique (Sn_2O_4) parallèle au plan réticulaire (110) du réseau tétragonal de volume SnO_2 .

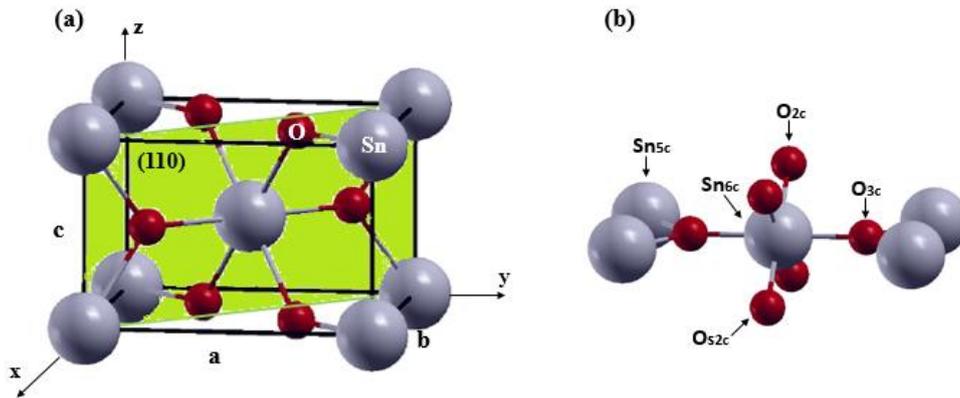


Figure 3. 1 : cellules élémentaires primitives de (a) volume SnO_2 et (b) de la surface stœchiométrique SnO_2 (110). Les atomes de surface sont identifiés par leurs nombre de coordination 2c, 3c, 5c et 6c.

2.1.1. Epaisseur du slab

La surface d'un matériau est considérée comme un système thermodynamique bidimensionnelle lié au système thermodynamique tridimensionnelle représenté par le matériau en volume. La stabilité des deux systèmes thermodynamiques est déterminée par l'épaisseur de la surface. Ainsi, il est nécessaire lorsqu'on "coupe" un slab à partir d'un matériau massif de tenir compte de son épaisseur qu'on déduit à partir de la relation :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_{\text{surface}}(n) = E_{\text{bulk}} \quad (3.1)$$

Dans laquelle l'énergie de surface (E_{surface}) est définie par :

$$E_{\text{surface}} = \left[\frac{E_{\text{slab}}^n - nE_{\text{bulk}}}{2A} \right] \quad (3.2)$$

Où E_{slab}^n et E_{bulk} sont respectivement l'énergie totale du slab SnO_2 (110) composé 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 prend en compte les deux faces du slab.

La [figure 3. 2](#) illustre la variation de l'énergie de surface calculée en fonction de nombre de couche (n) du slab élémentaire $(1 \times 1)p$ stœchiométrique. Comme on peut le voir à partir de la [figure 3. 2](#), un slab d'épaisseur $n = 3$ peut être considéré comme un modèle géométrique convenable qui prend en considération à la fois la stabilité thermodynamique de la surface SnO_2 et l'effort minimal de calcul. L'énergie de surface correspondante est de 1.29 J/m^2 . Elle est en bon accord avec d'autres résultats théoriques de la littérature ($1.0 - 1.40 \text{ J/m}^2$ [[59](#), [60](#), [62](#)]).

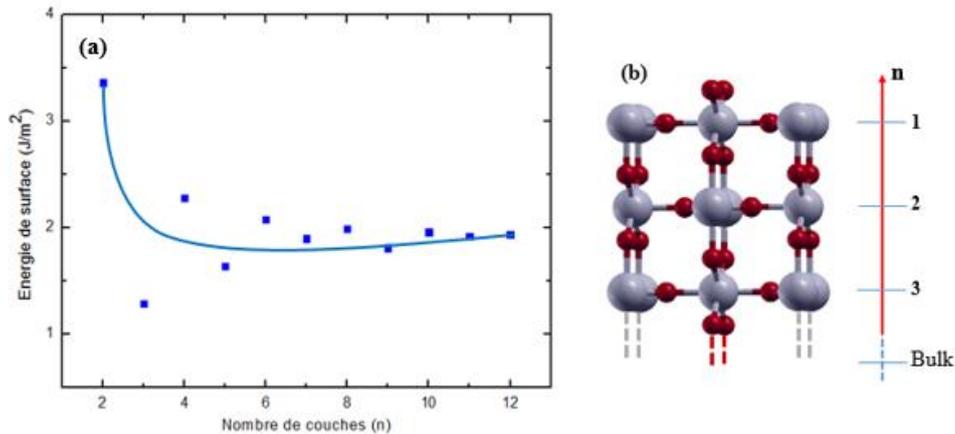


Figure 3. 2 : (a) variation de l'énergie de surface (en J/m^2) en fonction du nombre de couches (n) de la surface stœchiométrique SnO_2 (110) et (b) slab $(1 \times 1)p$ 3C de la surface stœchiométrique SnO_2 (110).

2.1.2. Surface du slab $(n \times n')p$

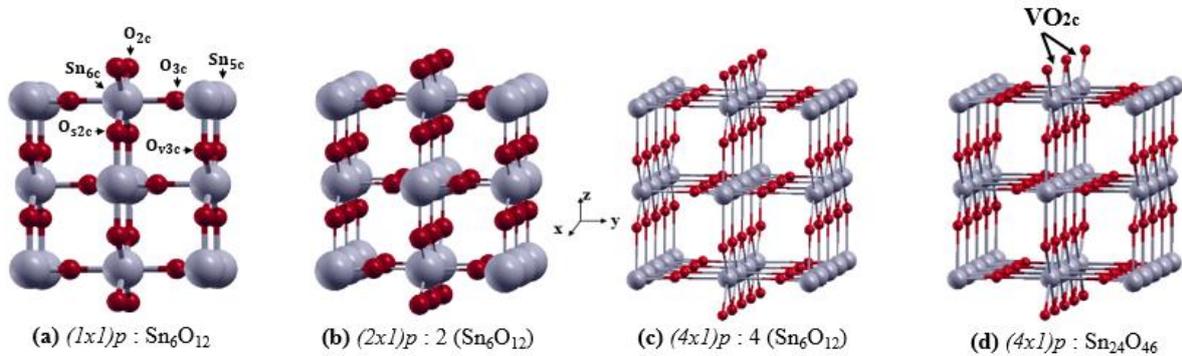
La taille et la forme de la surface du slab $(n \times n')p$ sont déterminées en minimisant l'énergie d'adsorption en fonction du taux de couverture (θ) et la concentration des sites d'oxygène vacants en surface :

$$E_{\text{ads}}(\theta) = E_{\text{adsorbat (s)/surface}}(\theta) - (E_{\text{surface}} + E_{\text{adsorbat (s)}}) \quad (3. 3)$$

Où $E_{\text{adsorbat (s)/surface}}$, E_{surface} et $E_{\text{adsorbat (s)}}$ sont l'énergie totale de la surface SnO_2 (110) en présence de la molécule adsorbée, l'énergie totale de la surface propre et l'énergie totale de la molécule isolée. Les structures adsorbats-surfaces retenues sont celles qui présentent une énergie d'adsorption minimale ou comparable à celles de l'expérimentale avec la condition sur la dispersion des phonons acoustiques ($\omega(\vec{k} = 0) \geq 0$). Les calculs préliminaires de l'énergie d'adsorption sont réalisés avec $\theta = 1/1$, $1/2$ et $1/4$. Les cellules élémentaires correspondantes sont illustrées en [figure 3. 3A](#). Les configurations géométriques de l'adsorption de différents adsorbats sur les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ sont représentées dans la [figure 3. 3B](#). Les groupes OH adsorbés aux sites réguliers non équivalents t (Sn_{5c} -terminal) et b (O_{2c} -

bridge) de la surface sont désignés respectivement par OH_t et OH_b . D'autre part, la molécule CO est adsorbée sur le site Sn_{5c} de la surface. Nous constatons que tous les adsorbats sont placés initialement dans une position perpendiculaire à la surface.

(A)



(B)

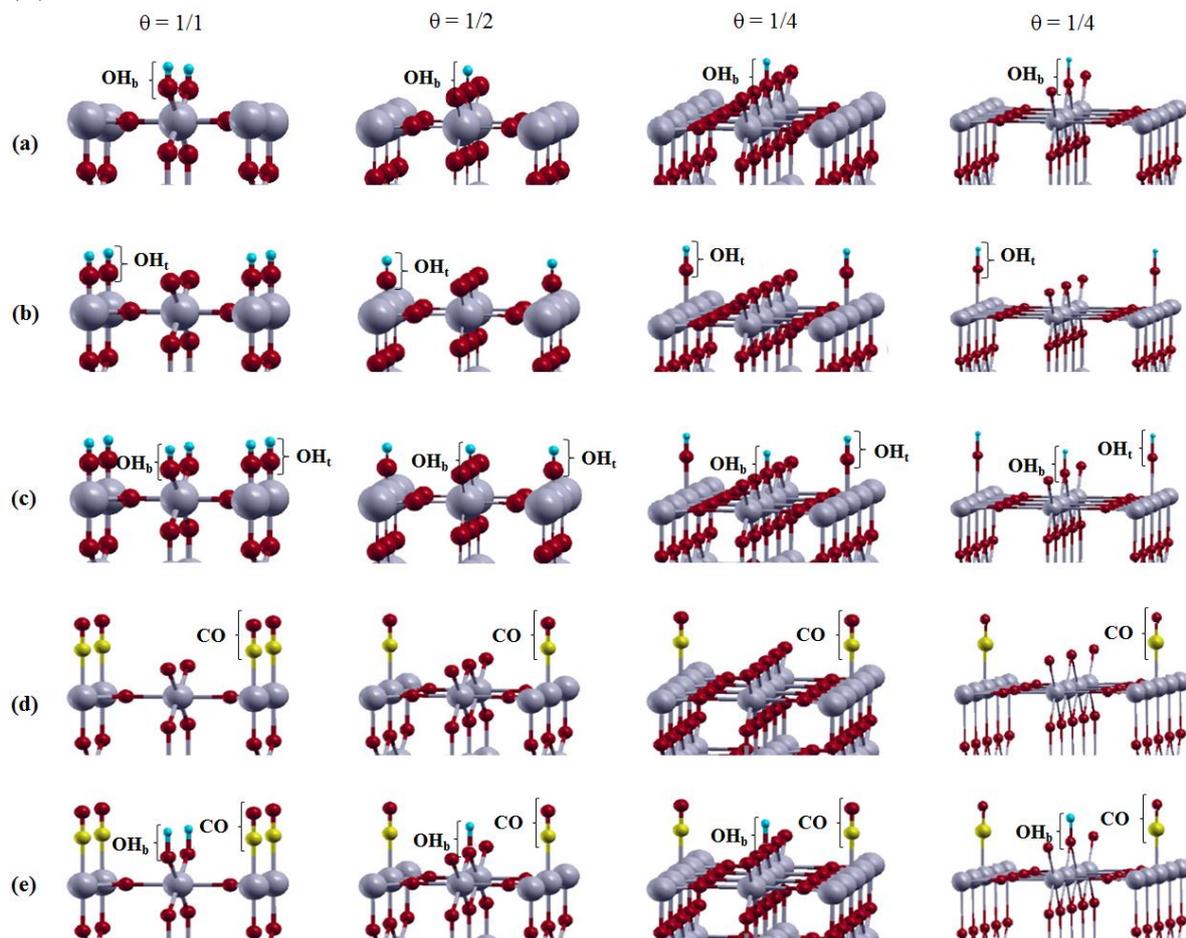


Figure 3. 3 : (A) modèles slab $(n \times n)_p$ 3C de (a-b) la surface stœchiométrique SnO_2 (110) et (d) partiellement réductrice SnO_2 (110)- 2VO_{2c} et (B) configurations géométriques de l'adsorption des adsorbats (a) OH_b , (b) OH_t , (c) (OH_b, OH_t), (d) CO et (e) (CO, OH_b) sur les deux surfaces à différent taux de couverture θ .

2.2. Détails de calcul

Nos calculs des propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et thermoélectriques sont réalisés en utilisant la méthode DFT-SCF-LCAO périodique (chap.2). Le code de calcul utilisé est CRYSTAL17 [147]. Les critères de convergence optimale de calculs, sélectionnés après plusieurs tests d'optimisation préliminaires des structures géométriques sont reportés dans le [Tableau 3. 1](#).

Tableau 3. 1 : critères de calcul de la méthode DFT-SCF-LCAO périodique

Elément (configurations électroniques) : Bases d'orbitales atomiques.	Sn ([Kr] 5s ² 5p ²) : [DB]-21G* [148]
	O ([He] 2s ² 2p ⁴) : [DB]-41G [148]
	H (1s) : base proposé par Otero-de-la Rosa et al. [149].
	C ([He] 2s ² 2p ²) : pseudopotentiels de Durand [148].
Potentiel d'échange et de corrélation (chap.2.).	LDA et B3LYP [150, 151].
Seuil de convergence de l'énergie totale	TOLDEE (calcul SCF et optimisation géométrique) : 10 ⁻⁸ u. a TOLDEE (vibrations infrarouges) : 10 ⁻¹⁰ u. a
Tolérance de calcul des intégrales d'interactions de Coulomb et d'échange mono et biélectronique.	TOLINTEG : 7 7 7 7 14
Nombre de point k_i dans la première zone de Brillouin (FBZ).	SHRINK : 6 6

2.2.1. Structures géométriques d'équilibre

Les structures géométriques d'équilibre des modèles du surfaces propres SnO₂ (110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} et en présence d'adsorbats (OH_b, OH_t, CO) sont déterminées en minimisant l'énergie totale (énergie d'adsorption dans le cas de la surface avec adsorbats) des structures géométriques illustrées en [figure 3. 3](#). L'énergie minimale est obtenue en faisant varier les paramètres du réseau cristallin de la surface, les coordonnées des atomes, le site d'adsorption, le taux de couverture (θ) et la concentration des sites d'oxygène vacants (VO_{2c}). Les structures retenues sont celles qui vérifient la condition de dispersion des vibrations acoustiques ($\omega(\vec{k} = 0) \geq 0$). Les structures géométriques d'équilibre en présence de différents adsorbats sont représentées en [figure 3. 4](#). On peut voir sur la [figure 3. 4](#), à l'équilibre tous les adsorbats placés initialement dans une position perpendiculaire à la surface changent d'orientation. Les énergies d'adsorption calculées avec $\theta = 1/1$, $1/2$ et $1/4$ pour les différents adsorbats, reportées au

Tableau 3. 2, sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques de la littérature [57, 103, 133, 152-156]. D'autre part, on remarque que l'énergie d'adsorption en valeur absolue augmente quand le taux de couverture θ diminue. Il en résulte qu'en termes de stabilité (énergie et dispersion des phonons acoustiques ($\omega(\vec{k} = 0) \geq 0$)), la structure d'équilibre du slab $(4 \times 1) \times p$ représente un modèle géométrique plus performant que ceux définis par $\theta = 1/1$ et $1/2$. Le slab de large taille s'impose lorsqu'il s'agit de considérer des concentrations plus au moins importantes de sites VO_{2c} , d'étudier simultanément la contribution des phonons et électrons dans les mécanismes de conduction thermiques ou bien quand les calculs exigent un nombre de points k_i élevé dans la première zone de Brillouin.

Tableau 3. 2 : énergies d'adsorption E_{ads} (en eV) des différents adsorbats sur les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ en fonction de (θ).

Surface	Adsorbats	Nos résultats			Autres résultats	
		1/1	1/2	1/4	Cal.	Exp.
$\text{SnO}_2(110)$	OH_b	-1.02 ($\omega \geq 0$)	-1.20 ($\omega \geq 0$)	-1.44 ($\omega \geq 0$)	-1.07 [57]	–
	OH_t	–	-1.82 ($\omega < 0$)	-1.91 ($\omega \geq 0$)	–	–
	$(\text{OH}_b, \text{OH}_t)$	-1.68 ($\omega < 0$)	-1.85 ($\omega \geq 0$)	-1.93 ($\omega \geq 0$)	-1.68 [57] -1.83 [153] -1.92 [154]	-1.14 [152]
	CO	-0.69 ($\omega \geq 0$)	-0.56 ($\omega \geq 0$)	-0.54 ($\omega \geq 0$)	-0.51 [103] -0.56 [133] -0.90 [155]	–
	(CO, OH_b)	-0.74 ($\omega < 0$)	-0.81 ($\omega \geq 0$)	-0.90 ($\omega \geq 0$)	–	–
$\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$	OH_b	–	–	-1.08 ($\omega \geq 0$)	–	–
	OH_t	–	–	-3.83 ($\omega \geq 0$)	–	–
	$(\text{OH}_b, \text{OH}_t)$	–	–	-2.02 ($\omega \geq 0$)	-1.63 [154] -1.85 [156]	–
	CO	–	–	-0.79 ($\omega \geq 0$)	-0.49 [154]	–
	(CO, OH_b)	–	–	-0.98 ($\omega \geq 0$)	–	–

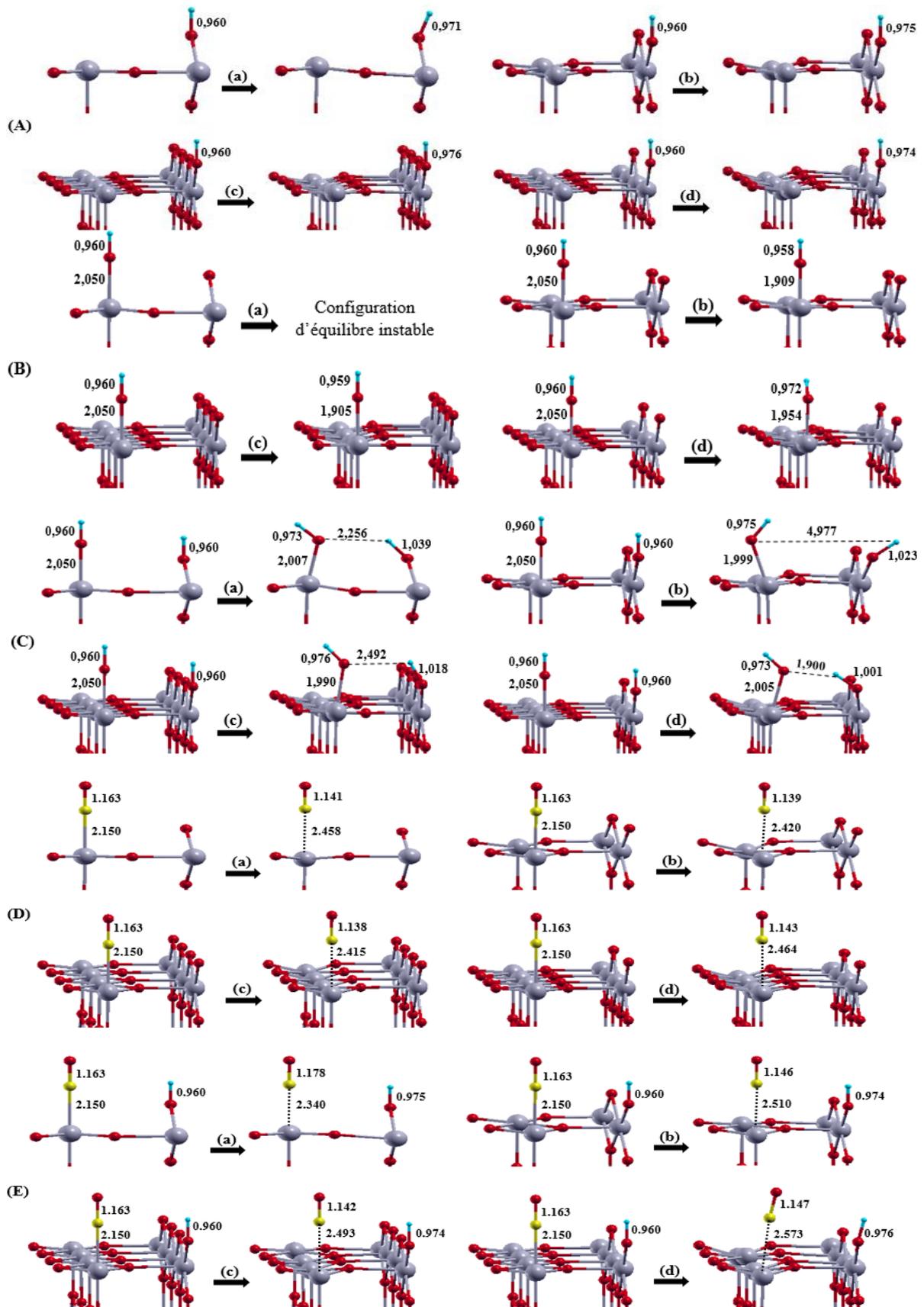


Figure 3. 4 : configurations géométriques d'équilibre et déplacements d'atomes des surfaces (a-c) $\text{SnO}_2(110)$ et (d) $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ en présence d'adsorbats (A) OH_b , (B) OH_t , (C) (OH_b , OH_t), (D) CO , (E) (CO , OH_b) à différents taux de couverture.

2.2.2. Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles optiques infrarouges en surface sont calculées en utilisant l'approche des vibrations moléculaires et l'approximation harmonique qui consiste à étudier les propriétés vibrationnelles des systèmes périodiques (cristaux) par cellule élémentaire primitive. Les modes de vibrations infrarouges sont alors déterminés au centre $\Gamma(\vec{k} = 0)$ de la première zone de Brillouin par la théorie des groupes:

$$\Gamma_{SnO_2}^{D_{4h}^{14}} = A_{2u} + 3E_u \quad (3.4a)$$

$$\Gamma_{SnO_2(110)}^{C_{2v}} = 6A_1 + 6B_1 + 5B_2 \quad (3.4b)$$

- Les fréquences de vibration des groupes OH adsorbés sont calculées avec des corrections anharmoniques.
- Les modes longitudinaux (LO) et l'intensité des modes infrarouges sont calculés en utilisant le tenseur de la constante diélectrique expérimental [157] :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} 3.785 & 0 & 0 \\ 0 & 3.785 & 0 \\ 0 & 0 & 4.174 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

- Les pics du spectre infrarouge sont du type Lorentzien dont l'intensité est :

$$I_p = \frac{\pi N_A}{3 c^2} \cdot d_p \cdot |\vec{Z}_p|^2 \quad (3.6)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, c est la vitesse de la lumière, d_p désigne la dégénérescence du mode de vibration et Z_p représente la charge effective de Born.

2.2.3. Propriétés de transport thermoélectrique dû aux électrons

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques, nous avons utilisé la théorie semi-classique de transport de Boltzmann basée sur l'approximation de temps de relaxation implémentées dans le code de calcul CRYSTAL 17 avec les critères suivant :

- Direction de transport thermoélectrique axiale de paramètres thermoélectriques :

$$S = \begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} \end{bmatrix} = S_{xx}, \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{bmatrix} = \sigma_{xx}, k = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} \\ k_{yx} & k_{yy} \end{bmatrix} = k_{xx} \quad (3.7)$$

- Temps de relaxation : $\tau = 10$ s.
- Intervalle du potentiel chimique ($\mu - E_F$) : [-1.2, +1.2] eV.
- Intervalle de température : [550 – 850] K.
- Position du niveau de Fermi (E_F) : au milieu de la band interdite [50].
- Nombre de points k_i dans la première zone de Brillouin : (150 x 150 x 1).

3. Propriétés structurales

3.1. Paramètres du réseau

Les paramètres du réseau cristallin des structures géométriques d'équilibre des surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$ calculés avec la fonctionnelle LDA sont a_s (i.e. $= a\sqrt{2}$) = 6.695 Å et b_s = 3.181 Å (Fig. 3. 1). Lesquels sont en bon accord avec d'autres valeurs expérimentales de la littérature pour le volume de SnO_2 (a = 4.737 Å, c = 3.186 Å) [16] et théorique pour la surface $\text{SnO}_2(110)$ (a_s = 6.820 Å, b_s = 3.254 Å) [158].

3.2. Distances d'interaction adsorbats – surface

Les paramètres géométriques à l'équilibre des adsorbats et de l'interface adsorbats-surface sont collectés au Tableau 3. 3. L'analyse de ces valeurs montre que l'adsorption de OH_t se produit à des distances plus faibles que celle de OH_b . De plus, l'adsorption de CO en présence de OH_b se produit à des distances plus grandes que celle de CO. A l'exception du changement significatif de l'orientation de OH_t due aux sites VO_{2c} vacants, celui-ci affecte très peu l'orientation des autres adsorbats présentent à la surface. En présence de sites VO_{2c} vacants, les distances adsorbats-surface sont plus élevées.

Tableau 3. 3 : distances d'interaction adsorbats-surface (en Å), angles de liaison (en degré) et longueur de liaison (en Å) des adsorbats à l'équilibre.

Surface	Paramètres géométriques	Adsorbats				
		OH_b	OH_t	(OH_b , OH_t)	CO	(CO, OH_b)
$\text{SnO}_2(110)$	Distance d'interaction adsorbat-surface (Sn)	1.829	1.425	(1.889, 1.763)	1.845	(1.923, 1.803)
	Angle de liaison	126.88	179.59	(116.34, 124.07)	179.39	(175.83, 127.74)
	Longueur de liaison	0.976 0.975 [159] 0.979 [159] 0.970 [160]	0.959	(1.018, 0.976)	1.138 1.14 [133] 1.16 [161]	(1.142, 0.974)
$\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$	Distance d'interaction adsorbat-surface (Sn)	2.371	1.710	(1.969, 1.773)	1.892	(2.003, 1.916)
	Angle de liaison	126.22	126.52	(116.34, 124.75)	179.95	(173.55, 125.69)
	Longueur de liaison	0.974 0.975 [159] 0.970 [160]	0.972 0.970 [160]	(1.001, 0.973)	1.143 1.14 [133] 1.16 [161]	(1.147, 0.976)

Tableau 3. 4a : déplacement perpendiculaire à la surface (Δz) en Å des ions des couches atomiques externes de la surface SnO₂ (110) en fonction du déficit en oxygène et du type d'adsorbant pour un taux de couverture $\theta = 1/4$.

Surface	Adsorbats	Sn _{5c}	Sn _{6c}	O _{3c}	O _{2c}	O _{s2c}
SnO ₂ (110)	Propre	-0.09	+0.13	+0.11	-0.02	0.00
		-0.09 [68]	+0.15 [68]	+0.13 [68]	+0.03 [68]	–
		-0.08 [162]	+0.13 [162]	+0.10 [162]	-0.02 [162]	–
		-0.07 [38]	+0.12 [38]	+0.11 [38]	0.00 [38]	–
		-0.15 [71]	+0.15 [71]	+0.07 [71]	+0.02 [71]	–
	OH _b	-0.10 +0.10	+0.15 0.00	+0.11 +0.06	±0.02 -0.05	-0.03 +0.05
	OH _t	-0.08 +0.14	+0.13 -0.01	+0.12 +0.02	+0.01 -0.03	-0.04 +0.03
(OH _b , OH _t)	-0.08 +0.12	+0.15 +0.03	+0.14 -0.05	-0.02 -0.04	-0.02 +0.04	
CO	-0.10 -0.01	+0.13 +0.11	+0.10 +0.10	-0.01 -0.02	-0.01 -0.01	
(CO, OH _b)	-0.08 ±0.13	+0.14 -0.02	+0.11 +0.09	-0.03 -0.05	±0.03	
SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	Propre	-0.05, -0.10	+0.16	+0.20	-0.03	±0.08
		-0.05 [38]	+0.08 [38]	+0.16 [38]	–	–
		-0.23 [71]	+0.27 [71]	+0.11 [71]	+0.13 [71]	–
		(-0.03, +0.04) ^[72]	+0.03 [72]	±0.01 [72]	+0.03 [72]	–
	OH _b	-0.11 +0.17	+0.14 +0.04	+0.20 +0.20	+0.02 +0.02	-0.14 +0.12
	OH _t	-0.12 +0.24	+0.16 -0.13	+0.21 -0.18	+0.03 -0.10	+0.04 -0.14
	(OH _b , OH _t)	-0.10 +0.18	+0.13 +0.08	+0.24 +0.05	+0.01 +0.04	+0.04 ±0.12
CO	-0.12 0.00	+0.15 +0.13	+0.19 +0.19	+0.01 +0.01	+0.05 -0.09	
(CO, OH _b)	-0.06 ±0.13	+0.12 +0.01	+0.18 +0.22	-0.08 +0.11	-0.14 +0.16	

D'autre part, le [Tableau 3. 4b](#) révèle des amplitudes des composantes (Δx , Δy) du déplacement des atomes dans le plan de la surface stœchiométrique propre insignifiante. Et, appréciables quand la surface est partiellement réductrice et au contact d'adsorbats, en particulier la composante Δx du déplacement des atomes O_{3c} et Sn_{6c}. Toutefois, ces déplacements restent faibles pour induire une reconstruction des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}. En revanche, elle induit des distorsions importantes des liaisons Sn–O localisées au voisinage des sites d'adsorption O_{2c} et Sn_{5c} des deux surfaces.

Tableau 3. 4b : déplacement dans le plan de la surface (Δx , Δy) en Å des ions des couches atomiques externes de la surface SnO₂ (110) en fonction du déficit en oxygène et du type d'adsorbat pour un taux de couverture $\theta = 1/4$.

Surface	Adsorbats	Sn _{5c}	Sn _{6c}	O _{3c}	O _{2c}	O _{s2c}
SnO ₂ (110)	Propre	0.00, 0.00	0.00, 0.00	0.00, ±0.06	0.00, 0.00	0.00, 0.00
	OH _b	0.00, ±0.02 0.00, 0.00	±0.01, 0.00 ±0.08, 0.00	±0.02, ±0.05 ±0.08, ±0.02	±0.01, 0.00 0.00, 0.00	±0.06, 0.00 0.00, 0.00
	OH _t	±0.01, 0.00 -0.02, 0.00	±0.02, 0.00 ±0.10, 0.00	±0.01, ±0.05 ±0.04, ±0.02	0.00, 0.00 -0.02, 0.00	±0.07, 0.00 -0.02, 0.00
	(OH _b , OH _t)	0.00, 0.00 -0.03, +0.05	±0.01, 0.00 ±0.07, 0.00	±0.02, ±0.06 ±0.07, ±0.04	0.00, -0.02 -0.02, -0.23	±0.06, +0.04 0.00, 0.00
	CO	0.00, 0.00 ±0.01, 0.00	0.00, 0.00 ±0.01, 0.00	+0.01, +0.05 -0.01, -0.05	0.00, 0.00 0.00, 0.00	0.00, 0.00 -0.01, 0.00
	(CO, OH _b)	0.00, 0.00 ±0.01, 0.00	+0.05, 0.00 -0.05, 0.00	±0.02, ±0.04 ±0.09, ±0.02	0.00, 0.00 ±0.05, 0.00	0.00, 0.00 -0.01, 0.00
SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	Propre	0.00, 0.00 +0.02, 0.00	±0.05, +0.02 ±0.15, +0.02	-0.01, -0.05 -0.09, +0.05	0.00, +0.02 0.00, +0.02	-0.05, +0.02 -0.10, +0.02
	OH _b	0.00, 0.00 ±0.06, 0.00	±0.03, +0.02 ±0.23, +0.02	±0.03, ±0.05 ±0.17, ±0.01	0.00, +0.02 -0.07, +0.02	±0.09, +0.02 -0.07, +0.02
	OH _t	±0.01, 0.00 -0.04, 0.00	+0.14, +0.01 -0.20, +0.01	+0.13, ±0.05 -0.09, 0.00	+0.18, +0.01 -0.08, +0.01	±0.06, +0.01 -0.20, +0.01
	(OH _b , OH _t)	±0.04, 0.00 -0.09, +0.05	±0.04, ±0.02 ±0.21, ±0.02	±0.09, +0.05 +0.13, -0.01	0.00, +0.01 -0.09, -0.17	-0.09, +0.07 0.00, +0.02
	CO	0.00, 0.00 0.00, -0.09	±0.05, +0.03 ±0.15, +0.03	±0.01, ±0.05 ±0.10, ±0.05	0.00, +0.02 -0.09, +0.02	±0.05, +0.02 -0.09, +0.02
	(CO, OH _b)	±0.01, -0.01 -0.07, 0.00	±0.03, +0.01 ±0.21, +0.01	±0.03, +0.05 ±0.11, +0.01	0.00, -0.01 -0.07, +0.01	±0.05, +0.01 -0.07, +0.01

4. Transfert de charges entre adsorbats-surface

L'analyse précédente des distances d'interaction entre adsorbats et surface nous a permis de conclure qu'ils s'agissent d'interactions de chemisorption ou de physisorptions. Ces interactions sont discutées dans le présent paragraphe à partir de l'analyse de l'excès de charge des adsorbats et la charge de recouvrement entre les atomes au voisinage des sites d'adsorption. Les quantités de charge de recouvrement au voisinage des sites d'adsorption des surfaces SnO₂(110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} sont illustrées en [Tableau 3. 5](#). On peut voir sur le Tableau que la charge de recouvrement des liaisons Sn_{6c}-O_{s2c} passe de 0.11 |e| à 0.01 |e| en présence de sites VO_{2c} en surface. Ainsi, la charge de recouvrement des liaisons avec l'atome Sn_{6c} n'est pas homogène, celle de la liaison Sn_{6c}-OH_b est d'environ 0.10 |e|. La présence de sites VO_{2c} n'affecte pas la charge de recouvrement de la liaison Sn_{6c}-OH_b. La charge de recouvrement de la liaison Sn_{5c}-OH_t de la surface stœchiométrique, plus importante (0.21 |e|) que celle de la liaison Sn_{6c}-OH_b, est affectée par la présence de sites VO_{2c}. Elle passe de 0.21 |e| à 0.25 |e| en présence de sites VO_{2c}.

Tableau 3. 5 : charges de recouvrement en (|e|) des liaisons Sn–O localisées au voisinage des sites d'adsorption des surfaces SnO₂(110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} en présence des adsorbats.

SnO ₂ (110)	SnO ₂ (110)-2VO _{2c}
<p>Propre</p>	<p>Propre</p>
<p>OH_b</p>	<p>OH_b</p>
<p>OH_t</p>	<p>OH_t</p>
<p>(OH_b, OH_t)</p>	<p>(OH_b, OH_t)</p>
<p>CO</p>	<p>CO</p>
<p>(CO, OH_b)</p>	<p>(CO, OH_b)</p>

En faisant référence aux distances d'interaction dans les deux liaisons, nous constatons que la liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-OH}_t$ avec une distance d'interaction plus courte et une charge de recouvrement plus importante est le siège d'interactions plus fortes que la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-OH}_b$. Quant à la liaison $\text{Sn}_{5c}\text{-CO}$, elle est caractérisée par une charge de recouvrement égale à celle de la liaison $\text{Sn}_{6c}\text{-OH}_b$ mais faiblement affectée par la présence de sites VO_{2c} . Cependant, l'adsorption simultanée de CO avec OH_b (i.e. OH_t avec OH_b) affecte davantage la charge de recouvrement des liaisons adsorbats-surface. Par ailleurs, nous enregistrons également des changements significatifs de la charge de recouvrement des liaisons Sn-O localisées au voisinage des sites d'adsorption Sn_{5c} et O_{2c} des surfaces en présence d'adsorbats. Le [Tableau 3. 6](#) montre que l'adsorption de OH_b sur la surface s'accompagne d'un transfert de charge provenant de l'adsorbat OH_b vers la surface, contrairement à l'adsorption de OH_t , le transfert de charge s'effectue de la surface vers l'adsorbat OH_t qui acquiert une charge négative. Les quantités de charge transférées entre la surface et les adsorbats OH_b et OH_t est très élevée par rapport à celle de CO. La présence des sites VO_{2c} affecte le transfert de charge entre les adsorbats et la surface.

Tableau 3. 6 : l'excès de charge en ($|e|$) des adsorbats isolés et adsorbés sur les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$ et les moments dipolaires électriques induisent en surface (u.a).

Surface	Adsorbats	Sn_{5c}	Sn_{6c}	OH_b	OH_t	CO	Moment dipolaire μ (u.a)
OH isolé		–	–	0.00	0.00	–	-0.79
CO isolée		–	–	–	–	0.00	0.10
$\text{SnO}_2(110)$	propre	–	–	–	–	–	1.59×10^{-7}
	OH_b	–	+0.06	+0.42	–	–	-1.15
	OH_t	+0.09	–	–	-0.60	–	-0.08
	(OH_b, OH_t)	+0.04	+0.10	+0.47	-0.57	–	-0.64
	CO	-0.03	–	–	–	+0.14	-0.49
	(CO, OH_b)	-0.03	+0.06	+0.41	–	+0.08	-1.27
$\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$	propre	–	–	–	–	–	-2.41
	OH_b	–	+0.03	+0.45	–	–	-3.64
	OH_t	+0.05	–	–	-0.55	–	-1.45
	(OH_b, OH_t)	+0.07	+0.02	+0.49	-0.61	–	-3.00
	CO	0.00	–	–	–	+0.09	-2.46
	(CO, OH_b)	-0.02	+0.11	+0.43	–	+0.15	-2.83

D'autre part, le transfert de charge entre les adsorbats et la surface (Tableau 3.6) confère à la surface avec adsorbats un caractère dipolaire confirmant ainsi que des interactions attractives d'origine électrostatiques dipolaires sont responsables de l'adsorption des groupes OH et la molécule CO en surface.

En résumé (Tableau 3.7), l'analyse précédente des distances d'interactions adsorbats-surface, les énergies d'adsorption, la charge de recouvrement, la quantité de charge transférée et le moment dipolaire électrique induit en surface montrent qu'il s'agit de caractéristiques d'interactions respectives de chimisorption et de physisorption des groupes OH et molécules CO sur les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}.

Tableau 3.7 : grandeurs physiques caractéristiques des adsorbats OH et CO isolées et adsorbées sur les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}.

Surface	Grandeur physique	OH				CO		
		Isolée	Adsorbée			Isolée	Adsorbée	
			OH _b	OH _t	(OH _b , OH _t)		CO	(CO, OH _b)
SnO ₂ (110)	E _{ads} (eV)	–	-1.44	-1.91	-1.93	–	-0.54	-0.90
	Distances d'interaction (Å)	–	1.829	1.425	(1.889, 1.763)	–	1.845	(1.923, 1.803)
	d _{liaison} (Å)	1.00	0.976	0.959	(1.018, 0.976)	2.15	1.138	(1.142, 0.974)
	Q _{tot.} (e)	0.00	+0.28	-0.60	(+0.34, -0.57)	0.00	+0.14	(+0.08, +0.27)
	Q _O (e)	-0.23	-0.92	-0.86	(-0.93, -0.84)	-0.10	-0.03	(-0.06, -0.92)
	Q _H (e)	+0.23	+0.28	+0.25	(+0.34, +0.26)	–	–	+0.27
	Q _C (e)	–	–	–	–	+0.10	+0.17	+0.14
	Q _{recouvrement}	–	0.29	0.31	(0.28, 0.29)	–	0.50	(0.48, 0.29)
	Moment dipolaire μ (u. a)	-0.79	-1.15	-0.08	-0.64	0.10	-0.49	-1.27
SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	E _{ads} (eV)	–	-1.08	-3.83	-2.02	–	-0.79	-0.98
	Distances d'interaction (Å)	–	2.371	1.710	(1.969, 1.773)	–	1.892	(2.003, 1.916)
	d _{liaison} (Å)	1.002	0.974	0.972	(1.001, 0.973)	2.152	1.143	(1.147, 0.976)
	Q _{tot.} (e)	0.00	+0.37	-0.55	(+0.45, -0.61)	0.00	+0.09	(+0.15, +0.24)
	Q _O (e)	-0.23	-1.03	-0.92	(-1.07, -0.99)	-0.10	+0.17	(-0.10, -0.92)
	Q _H (e)	+0.23	+0.37	+0.37	(+0.45, +0.37)	–	–	+0.24
	Q _C (e)	–	–	–	–	+0.10	+0.17	+0.14
	Q _{recouvrement}	–	0.21	0.23	(0.20, 0.23)	–	0.49	(0.47, 0.28)
	Moment dipolaire μ (u. a)	-0.79	-3.64	-1.45	-3.00	0.10	-2.46	-2.83

6. Propriétés électroniques

6.1. Structure de bandes d'énergie

La figure 3. 6 illustre la structure de bandes d'énergie dans les directions de haute symétrie $\Gamma X, XM$ et MF de la première zone de Brillouin (IBZ) au voisinage de niveau de Fermi des structures géométriques d'équilibre des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence d'adsorbats. L'origine des énergies est fixée au maximum de la bande de valence (VBM).

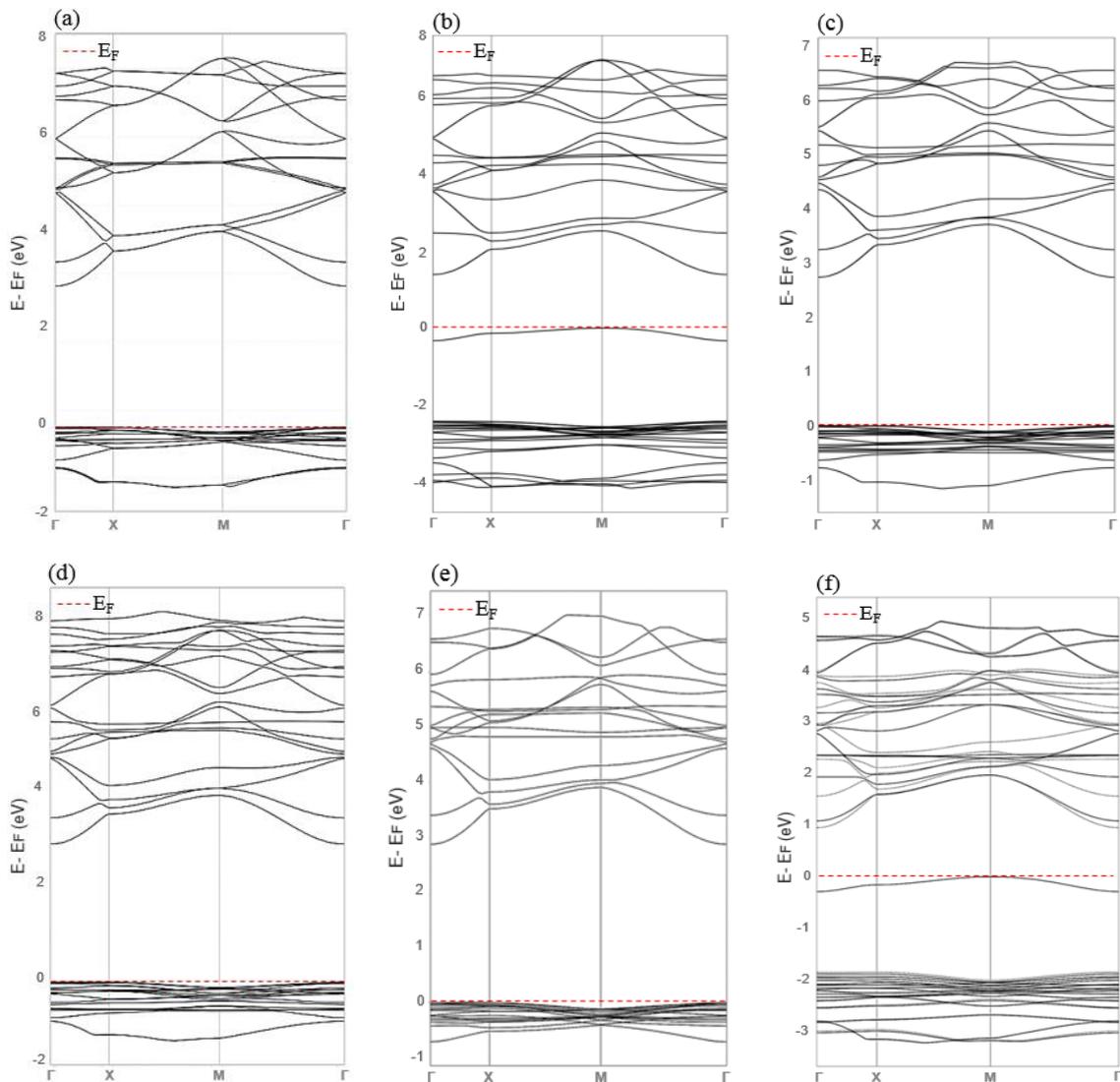


Figure 3. 6a : structure de bandes d'énergie des structures géométriques de (a) la surface SnO_2 (110) propre et adsorption de (b) OH_b , (c) OH_t , (d) (OH_b , OH_t), (e) CO et (f) (CO , OH_b) à un taux de couverture de $\theta = 1/4$.

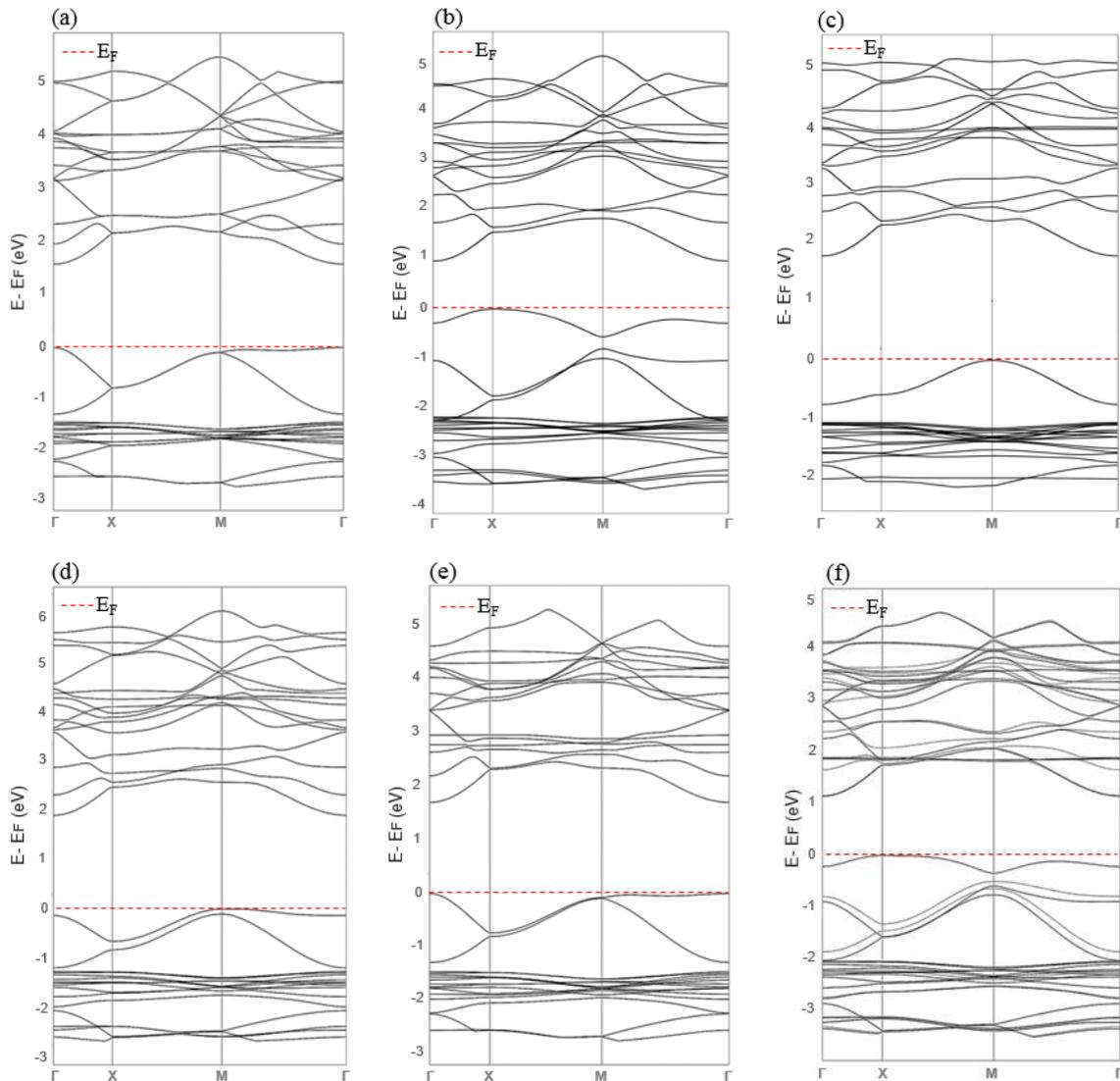


Figure 3. 6b : structure de bandes d'énergie des structures géométriques de (a) la surface SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propre et adsorption de (b) OH_b , (c) OH_t , (d) $(\text{OH}_b, \text{OH}_t)$, (e) CO et (f) (CO, OH_b) à un taux de couverture de $\theta = 1/4$.

La comparaison montre que l'allure générale de la dispersion des bandes d'énergie des surfaces propres est similaire à d'autres structures de bandes d'énergie théoriques (Fig.1.19-chap.1) [24, 40, 73]. Les bandes additionnelles qui apparaissent dans la bande interdite de la structure de bandes d'énergie de la surface partiellement réductrice sont attribuées au déficit en oxygène VO_{2c} . La dispersion des bandes d'énergie, plus prononcée dans le cas de la surface partiellement réductrice, confirme le rôle de sites VO_{2c} dans l'amélioration du caractère conducteur de la surface SnO_2 (110). La figure 3. 6(a) montre que les structures de bandes d'énergie des surfaces SnO_2 (110) et $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ sont à gap direct. Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se produisent au point Γ .

Les énergies de gap calculées au point Γ sont reportées dans le [Tableau 3. 8](#). Nos résultats de calculs montrent que la valeur du gap (2.81 eV) de la surface stœchiométrique propre est en bon accord avec d'autres résultats théorique de la littérature [162, 73]. Les états de surface localisés dans la bande interdite dues à la rupture de la périodicité du réseau cristallin sont à l'origine de la réduction de la largeur du gap en surface on comparaison avec le gap en volume. L'effet remarquable, indépendamment de la présence ou non d'adsorbats, est la réduction significative de la largeur du gap provoquée par la présence de sites VO_{2c} en surface. En effet, à l'exception du gap calculé en présence de l'adsorbat (CO , OH_b), nos résultats de calculs montrent que la largeur de tous les autres gaps est fortement réduite ([Tableau 3. 8](#)). D'autre part, on constate que la réduction du gap due à la présence d'adsorbats est plus importante en présence de l'adsorbat OH_b . La réduction de la largeur du gap montre que la présence d'adsorbats OH_b et (CO , OH_b) améliore le caractère conducteur des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} . En revanche, la présence des adsorbats OH_t , (OH_b , OH_t) et CO diminue son caractère conducteur.

Tableau 3. 8 : énergies de gap (E_g) en eV de la structure de bandes d'énergie des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence d'adsorbats à $\theta = 1/4$.

Surface	Propre	Adsorbats				
		OH_b	OH_t	(OH_b , OH_t)	CO	(CO , OH_b)
SnO_2 (110)	2.81	1.09	2.89	2.89	2.86	1.07
	2.82 [162]					
	2.41 [73]					
	3.6 (bulk) [16]					
SnO_2 (110)- 2VO_{2c}	1.28	0.94	1.60	1.87	1.36	1.13

6.2. Densité d'états

Pour comprendre l'origine de la variation de l'énergie du gap causée par le déficit en oxygène et les adsorbats, nous avons représenté sur la [figure 3. 7](#) la densité d'états totale (DOS) des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} . La [figure 3. 7\(a\)](#) montre que le haut de la bande de valence (VBM) de la surface stœchiométrique propre est composé d'un pic large et intense situé à -0.25 eV et entre -2.15 à -0.10 eV en présence d'adsorbats. En présence de sites VO_{2c} , le pic intense se déplace vers l'intérieur de la bande de valence à -2.03 eV due à l'apparition des pics additionnels de faible intensité qui s'étalent en partie dans la bande interdite ([Fig. 3. 7\(b\)](#)). Ce qui explique la réduction significative de l'énergie de gap ([Tableau 3. 7](#)). En présence des adsorbats OH_b et (CO , OH_b), on observe l'apparition de nouveau pic moins intense dans la

VBM. De plus, le bas de la bande de conduction (CBM) est composé de pics beaucoup moins intenses. De même, on observe des structures similaires de la VBM et la CBM des deux surfaces en présence des adsorbats (Fig. 3. 7(a, b)).

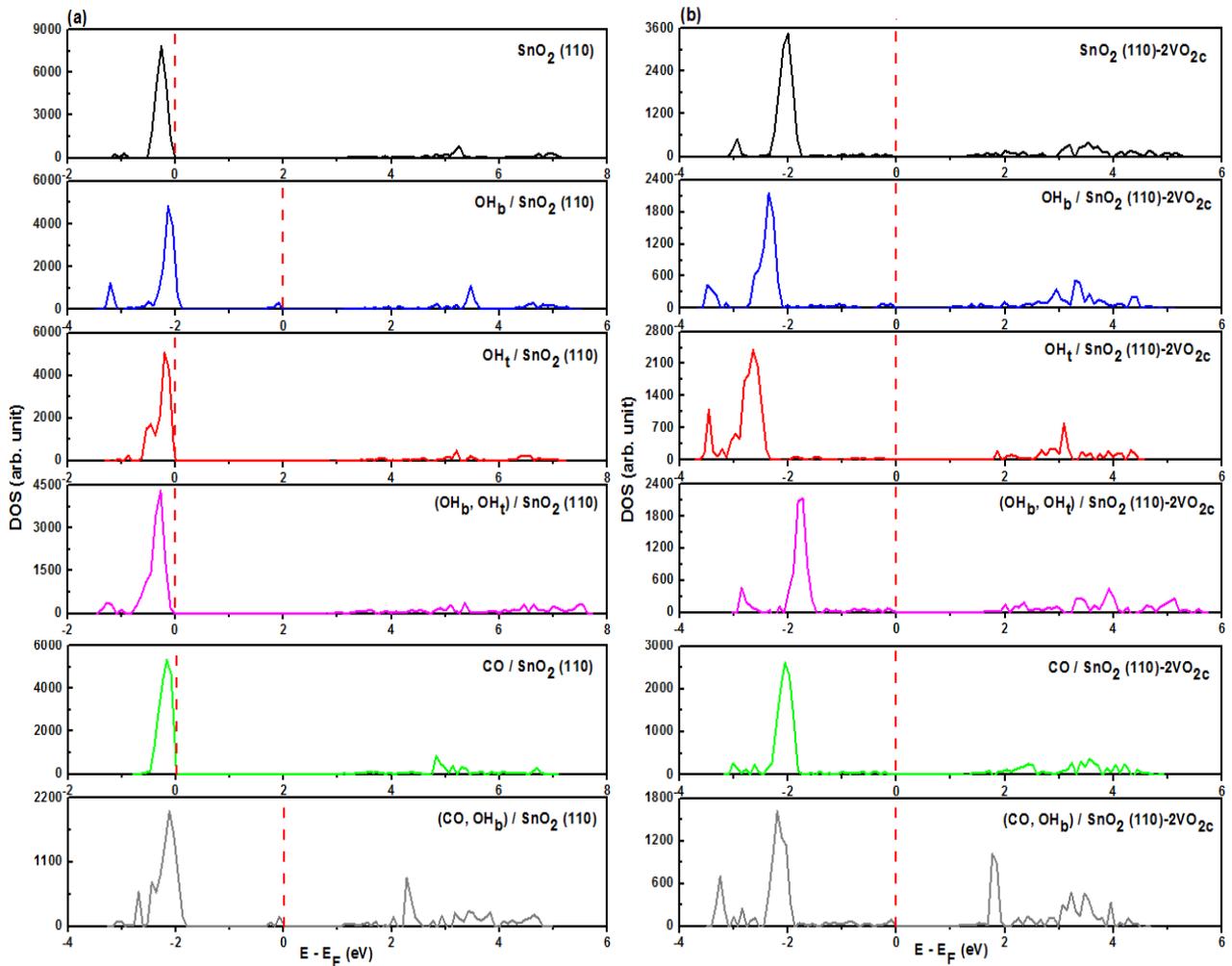


Figure 3. 7 : densité d'états totale (DOS) des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence d'adsorbats.

La densité d'états projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) est illustrée dans la figure 3. 8 (a-b). Le pic intense situé dans la VBM de la surface stœchiométrique propre et en présence d'adsorbats est composé de l'orbitale $2p$ (O_{2c}). La série des pics dans la CBM est composée d'orbitales $5s$ (Sn_{5c}). Les pics additionnels dues en présence de sites VO_{2c} sont composés des orbitales $5s$ (Sn_{5c}) et $5s$ (Sn_{6c}). On notera que la composition en orbitales atomiques de la VBM et la CBM de la surface stœchiométrique et partiellement réductrice sont conformes à d'autres résultats de mesure expérimentale [74, 65] et de calcul théorique [24, 71, 72].

La présence d'adsorbats apporte une contribution supplémentaire en orbitales atomiques qui viennent s'ajouter aux orbitales atomiques déjà présentes dans la VBM et la CBM des deux surface. Elles se manifestent surtout dans la bande de conduction avec de faibles contributions. Les adsorbats OH_b et OH_t apportent une contribution additionnelle à l'orbitale 2p (O_{2c}) du haut de la bande de valence en orbitale 5sp (Sn_{5c}) et 2p (OH_t), respectivement, tandis que l'adsorbat CO apporte une contribution appréciable au bas de la bande de conduction en orbitales 2p (CO). Cela indique que la charge transférée de l'adsorbat OH_b vers la surface occupe les orbitales 5sp (Sn_{5c}), et celle transférée de la surface vers l'adsorbat OH_t occupe les orbitales 2p de l'atome d'oxygène.

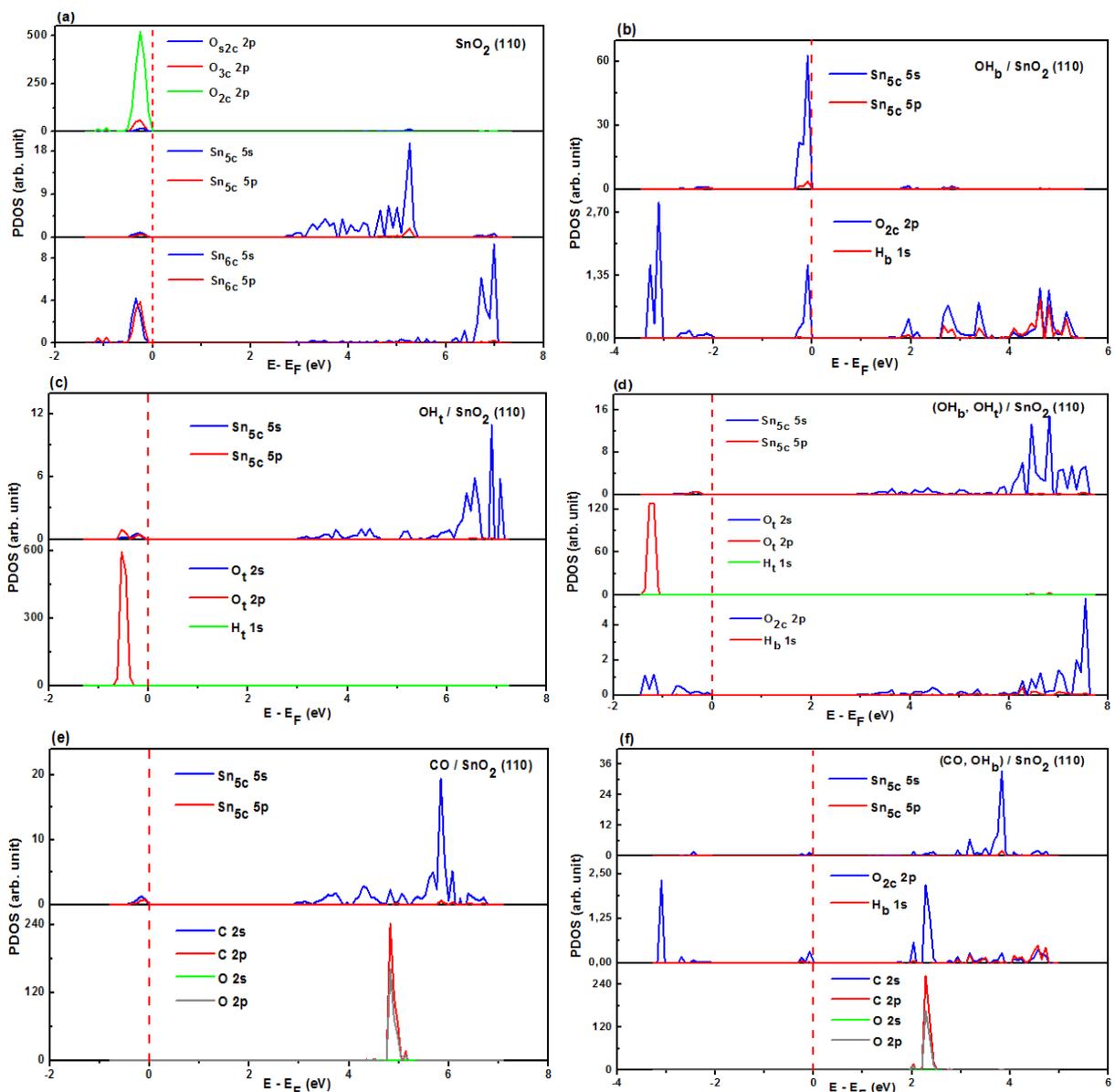


Figure 3. 8a : densités d'états projetés sur les orbitales atomiques (PDOS) aux sites d'adsorption de la surface SnO_2 (110) propre et en présence d'adsorbats.

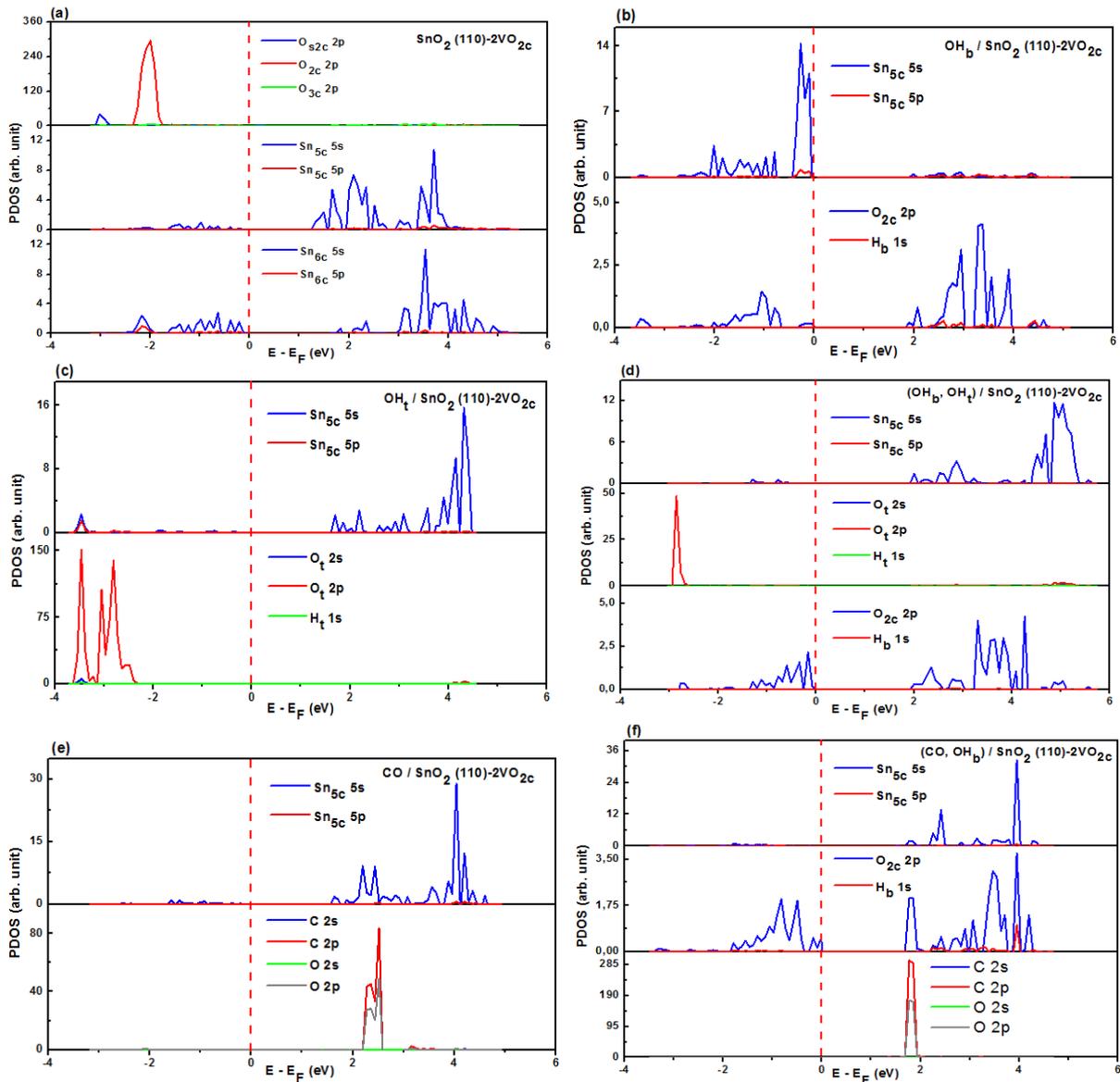


Figure 3. 8b : densités d'états projetés sur les orbitales atomiques (PDOS) aux sites d'adsorption de la surface SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propre et en présence d'adsorbats.

7. Propriétés vibrationnelles infrarouges

Le spectre infrarouge des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} en présence des adsorbats CO et OH révèle deux régions distinctes situées entre 100 à 900 cm^{-1} et de 900 jusqu'à 4000 cm^{-1} . On trouve dans la première région, le spectre de la surface propre, de la surface avec de sites VO_{2c} et en présence d'adsorbats. Dans la seconde région, seules qui sont identifiées les fréquences de vibrations des adsorbats CO et OH.

7.1. Corrélation entre spectres infrarouges des surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} propres et du volume SnO₂

La figure 3. 9 représente les spectres infrarouges des surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} en comparaison avec celle de volume SnO₂. L'analyse des spectres montre que les bandes de vibration associées aux modes $A_{2u}(TO)$, $E_u^{(1)}(TO)$, $E_u^{(2)}(TO)$, et $E_u^{(3)}(TO)$ de volume SnO₂ peuvent être corrélés à un seul ou plusieurs modes en surface (Tableau 3. 9). De même, les modes inactifs Raman A_{2g} , $B_{1u}^{(1)}$ et $B_{1u}^{(2)}$ du volume SnO₂ (D_{4h}) peuvent devenir actif en infrarouge lorsqu'on passe à la surface de symétrie C_{2v} . La présence de sites VO_{2c} en surface affecte le nombre, la position et l'intensité des bandes de vibration dans le spectre infrarouge. Nous constatons l'apparition des bandes à 594.9 (B_2) et 781.6 cm^{-1} (A_1). De même, les bandes de vibration deviennent plus ou moins intenses et se déplacent soit vers les basses fréquences, soit vers des fréquences plus élevées.

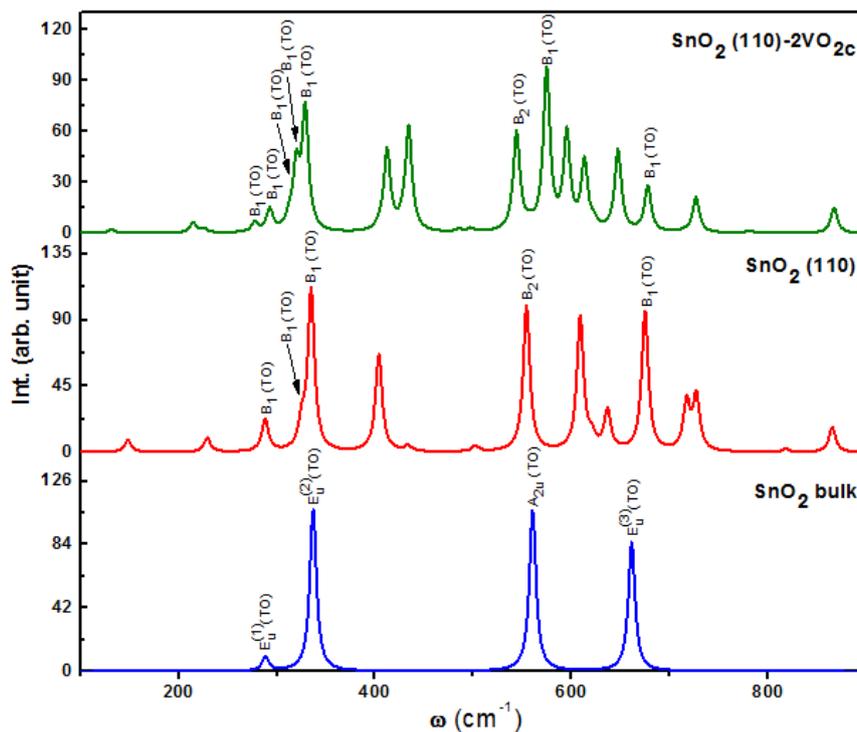


Figure 3. 9 : spectres infrarouges du volume SnO₂ et des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} propres.

Tableau 3. 9 : corrélation entre spectres infrarouges du volume SnO₂ et des surfaces propres SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c}.

SnO ₂ bulk				SnO ₂ (110)			SnO ₂ (110)-2VO _{2c}		
	Modes	ω (cm ⁻¹)	Int. (a.u)	Modes	ω (cm ⁻¹)	Int. (a.u)	Modes	ω (cm ⁻¹)	Int. (a.u)
Modes actifs IR	A _{2u} (TO)	561.6	106.7	B ₂ (TO)	553.99	1238.5	B ₂ (TO)+ B ₁ [*] (TO)	574.4	1199.2
	E _u ⁽¹⁾ (TO)	285.7	10.7	B ₁ ^c (TO)	288.0	272.8	B ₁ ^c (TO)+ B ₁ [*] (TO)	292.7	164.5
	E _u ⁽²⁾ (TO)	335.5	106.7	B ₁ ^c (TO)+ B ₁ [*] (TO)	334.8	1373.0	B ₁ ^c (TO)+ B ₁ (TO)+ B ₁ [*] (TO)	328.7	890.9
	E _u ⁽³⁾ (TO)	661.6	85.6	B ₁ (TO)	674.4	1020.6	B ₁ ^c (TO)	677.2	322.7
	A _{2u} (LO)	723.4	1324.2	–	–	–	–	–	–
	E _u ⁽¹⁾ (LO)	307.5	18.7	A ₁ ^c (TO)	433.3	48.7	A ₁ ^c (TO)+ B ₂ [*] (TO)	434.0	770.5
	E _u ⁽²⁾ (LO)	458.5	651.7	A ₁ ^c (TO)	619.6	44.6	A ₁ (TO)	622.9	46.7
	E _u ⁽³⁾ (LO)	802.1	1862.0	A ₁ ^c (TO)	864.9	214.4	A ₁ ^c (TO)	866.8	189.25
Modes inactifs Raman	A _{2g}	515.6	–	B ₁ ^c (TO)	229.0	118.3	B ₁ [*] (TO)+ B ₁ ^c (TO)	214.8	76.8
	B _{1u} ⁽¹⁾	187.8	–	B ₂ ^c (TO)+ B ₂ (TO)+ B ₁ [*] (TO)	716.9	410.4	B ₂ ^c (TO)	726.3	262.6
	B _{1u} ⁽²⁾	650.5	–	B ₂ ^c (TO)	403.6	838.4	B ₂ ^{*c} (TO)+ A ₁ (TO)	412.1	599.2
	–	–	–	B ₂ (TO)	636.3	337.7	B ₁ (TO)	647.0	604.0
	–	–	–	B ₂ (TO)	608.5	1146.7	B ₂ (TO)	612.8	503.5
	–	–	–	B ₁ (TO)	148.2	101.2	B ₁ ^{*c} (TO)+ B ₁ (TO)	131.4	28.1

^c Corrélé, ^{*} plus intense

La corrélation entre les modes de vibration infrarouge du volume SnO₂ et des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} est réalisée à partir des tables de caractères des groupes de symétries D_{4h} et C_{2v} (chap. 2). La comparaison entre les tables de caractères des deux groupes de symétrie permet de trouver que le mode B_{1u} du volume SnO₂ est corrélé au mode B₂ de la surface SnO₂(110).

De plus, la corrélation peut être établie aussi entre les déplacements des atomes dans les structures du volume SnO_2 et des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} . La [figure 3. 10](#) représente les cellules élémentaire primitive du volume SnO_2 et de la surface SnO_2 (110) avec les labels des atomes Sn et O, les directions réticulaires et les axes de symétrie. Le [Tableau 3. 10](#) illustre la corrélation entre les modes de vibration de volume SnO_2 et ceux de la surface stœchiométrique et partiellement réductrice. A travers les déplacements des atomes, on peut constater que cette corrélation s'accorde avec celle déterminée par la comparaison des tables de caractères.

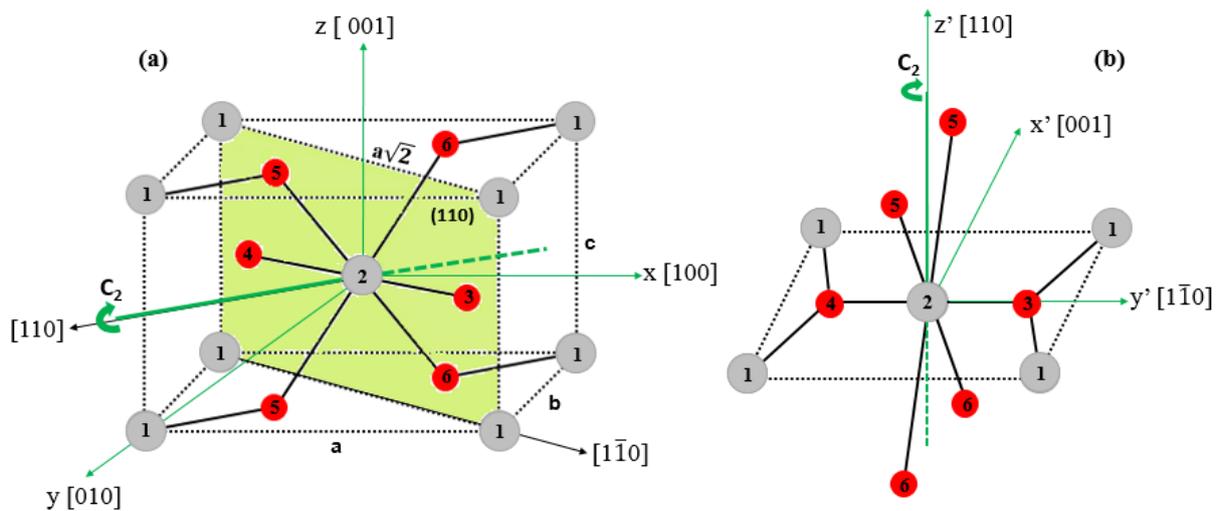


Figure 3. 10 : positions des atomes, directions réticulaires et axes de symétrie dans les cellules élémentaires primitives (a) du volume SnO_2 et (b) de la surface $\text{SnO}_2(110)$.

Tableau 3. 10a : corrélation entre les modes de vibration du volume SnO₂ (D_{4h}) et des surfaces propres SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} de symétrie C_{2v}.

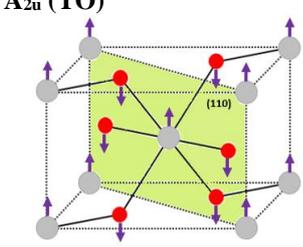
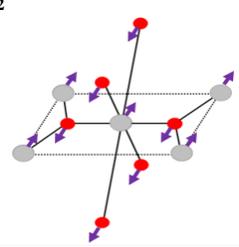
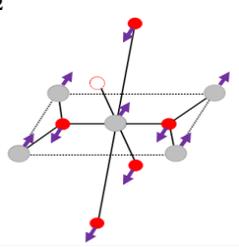
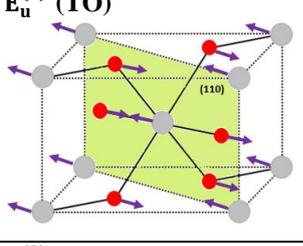
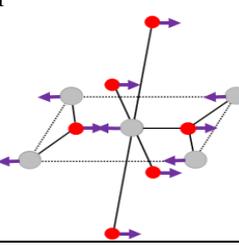
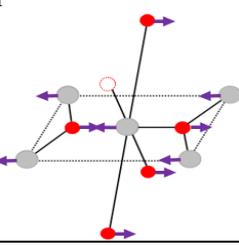
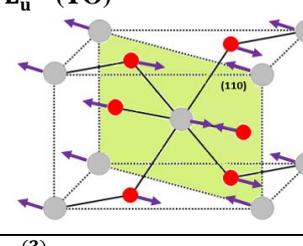
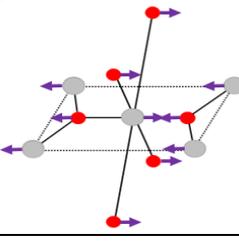
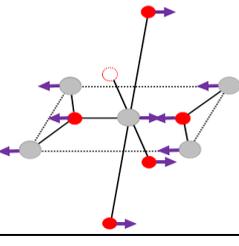
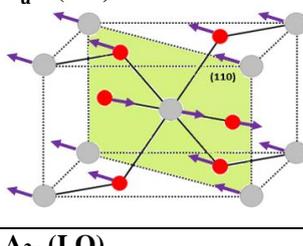
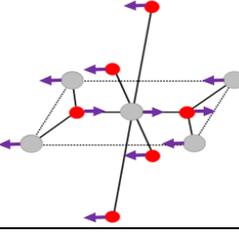
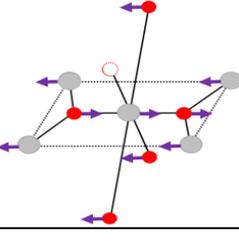
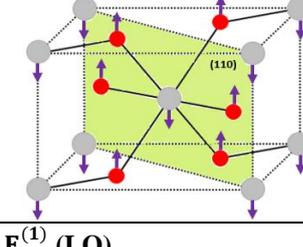
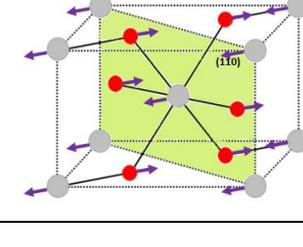
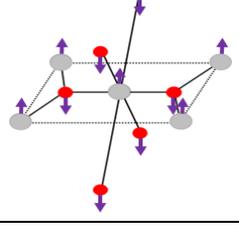
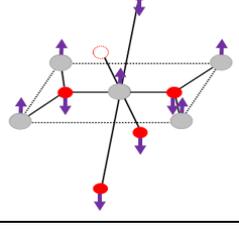
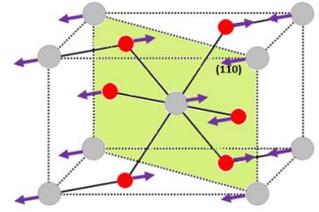
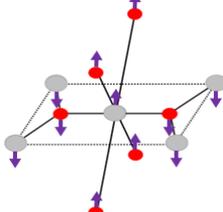
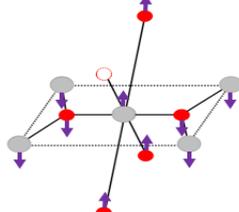
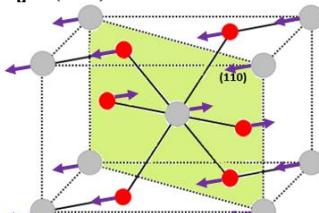
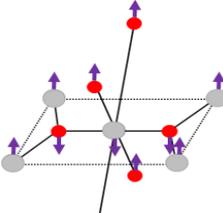
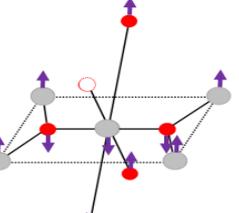
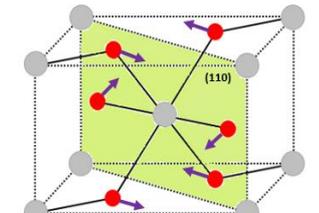
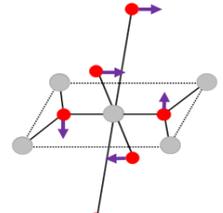
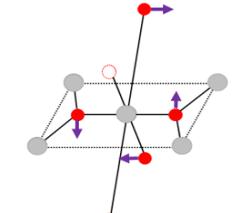
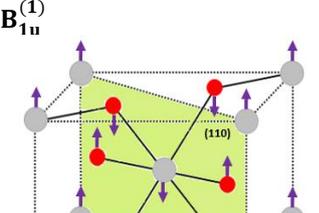
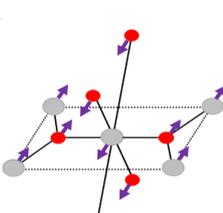
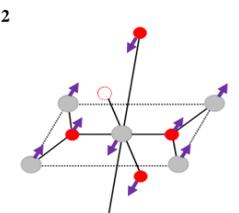
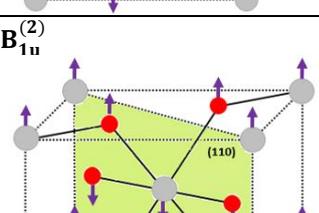
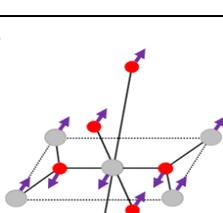
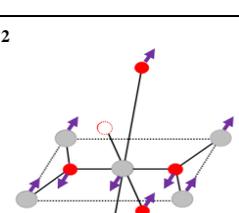
	Volume du SnO ₂	SnO ₂ (110)	SnO ₂ (110)-2VO _{2c}
Modes infrarouge	A_{2u} (TO) 	B₂ 	B₂ 
	E_u⁽¹⁾ (TO) 	B₁ 	B₁ 
	E_u⁽²⁾ (TO) 	B₁ 	B₁ 
	E_u⁽³⁾ (TO) 	B₁ 	B₁ 
	A_{2u} (LO) 	-	-
	E_u⁽¹⁾ (LO) 	A₁ 	A₁ 

Tableau 3. 10b : corrélation entre les modes de vibration du volume SnO_2 (D_{4h}) et des surfaces propres SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} de symétrie C_{2v} .

	Volume du SnO_2	SnO_2 (110)	SnO_2 (110)- 2VO_{2c}
Modes infrarouge	$E_u^{(2)}$ (LO) 	A_1 	A_1 
	$E_u^{(3)}$ (LO) 	A_1 	A_1 
Modes inactifs Raman	A_{2g} 	B_1 	B_1 
	$B_{1u}^{(1)}$ 	B_2 	B_2 
	$B_{1u}^{(2)}$ 	B_2 	B_2 

7.2. Spectres infrarouges des surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} propres et en présence des adsorbats OH et CO

La [figure 3. 11\(a, b\)](#) illustre les spectres infrarouges des surfaces en présence des adsorbats OH_b, OH_t et CO, tracés dans les gammes de fréquence de 100 à 900 cm⁻¹ et de 900 à 4000 cm⁻¹. Dans la gamme de 100 à 900 cm⁻¹, l'adsorption des adsorbats OH_b et OH_t sur les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} entraîne l'apparition de nouvelles bandes de vibration dans les spectres infrarouges, attribuées aux vibrations de déformation (Bending) de Sn_{6c}-OH_b et Sn_{5c}-OH_t. Ainsi, l'adsorption de CO conduit à l'apparition des bandes de vibration situées entre 250 à 400 cm⁻¹. En présence de sites VO_{2c} en surface, ces bandes deviennent nombreuses et plus intenses. D'autre part, nous observons un changement significatif dans les intensités des bandes en fonction du type d'adsorbats, ainsi qu'une dégénérescence de certains modes de vibration.

Le [Tableau 3. 11](#) regroupe les fréquences, les intensités et leur symétrie. D'autre part, le déplacement des adsorbats et les atomes voisins aux sites d'adsorption pour les modes de vibration observés dans les spectres infrarouge sont illustrés dans le [Tableau 3. 12](#). Dans la gamme de fréquence de 900 à 4000 cm⁻¹ ([figure 3. 11\(c, d\)](#)), nous observons des bandes de vibration de faible intensité correspondant aux vibrations d'élongation (stretching) des adsorbats OH_b, OH_t et CO. Cette partie est plus détaillée dans la section suivante.

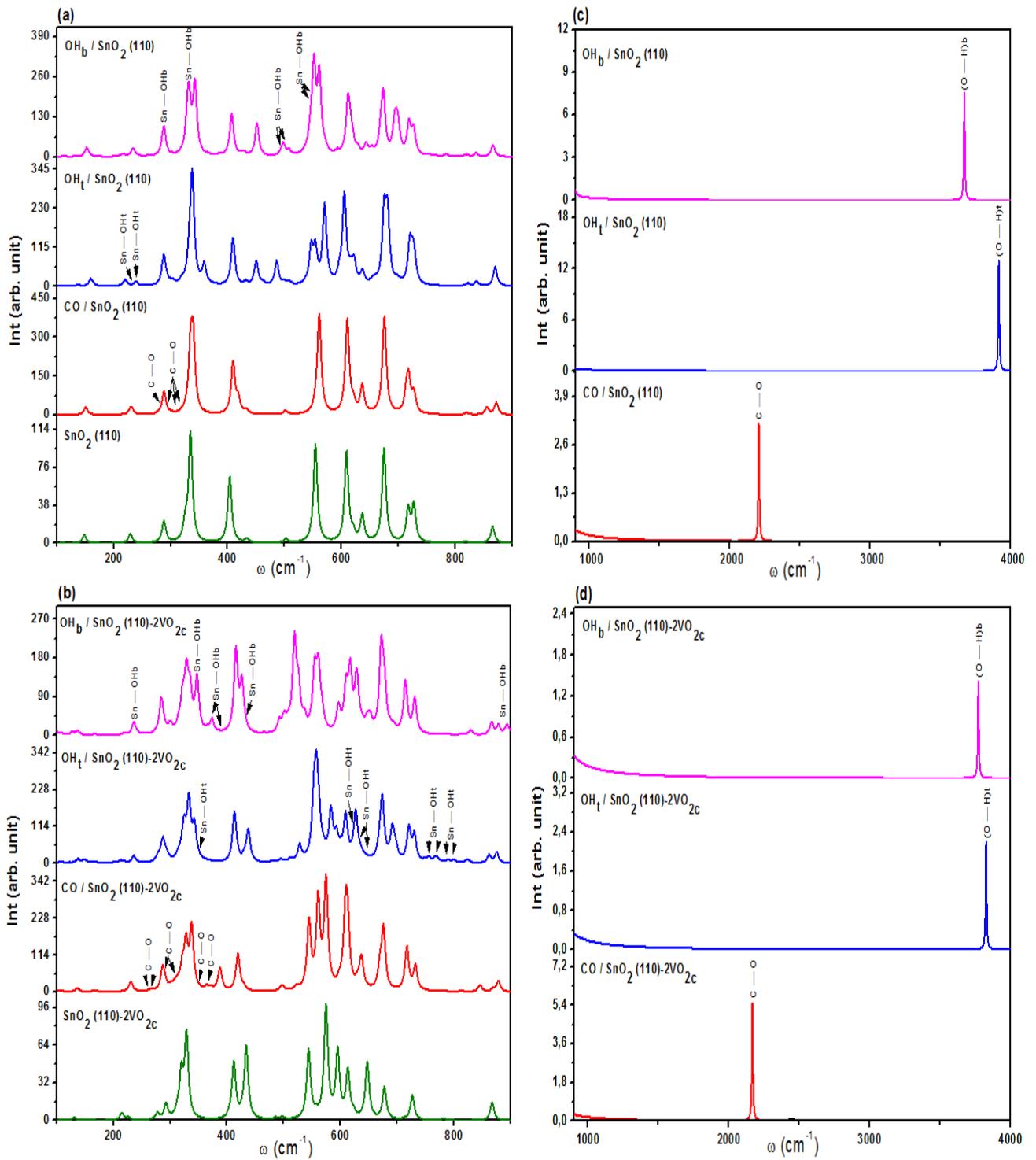


Figure 3. 11 : spectres infrarouges des surfaces (a, c) SnO_2 (110) et (b, d) SnO_2 (110)- 2VO_{2c} en présence des adsorbats OH_b , OH_t et CO .

Tableau 3. 11 : fréquence, intensité, et symétrie des modes de vibrations des adsorbats OH_t, OH_b et CO adsorbés sur les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}.

Surface	Adsorbats	ω (cm ⁻¹)	Int. (a. u)	RI
SnO ₂ (110)	OH _b	287.1	112.7	A
		332.8	1397.7	A
		493.5	55.24	A
		499.6	21.9	A
		545.1	421.7	A
		549.5	285.2	A
		3683	94.99	A
	OH _t	233.0	16.3	A'
		242.7	5.23	A'
		3918	163.3	A'
	CO	278.4	25.16	B''
		297.1	10.75	B''
		300.9	24.04	B''
		302.6	9.58	B''
		2264	39.87	A'
SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	OH _b	235.8	364.8	A
		347.2	1540.9	A
		373.5	315.6	A
		396.8	16.14	A
		430.2	20.33	A
		892.7	258.5	A
		3807	17.61	A
	OH _t	352.4	7.2	A'
		620.8	91.7	A'
		635.8	103.0	A'
		649.4	12.8	A'
		758.9	19.4	A'
		762.6	8.1	A'
		765.7	57.6	A'
		767.8	118.7	A'
		777.4	36.8	A'
		785.4	13.4	A'
		808.0	14.5	A'
		3831	27.83	A'
	CO	261.2	12.8	B''
		266.9	60.6	B''
		289.2	137.9	B''
		308.8	204.6	B''
		311.1	28.5	A'
		367.0	17.5	A'
		2226	69.72	A'

Tableau 3. 12a : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats OH_b, OH_t, CO et atomes voisins aux sites d'adsorption de la surface SnO₂(110).

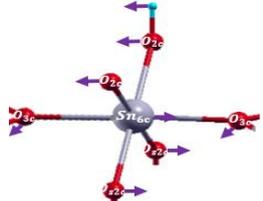
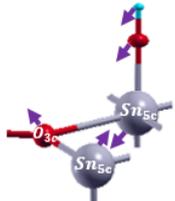
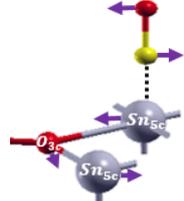
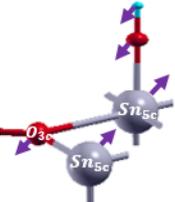
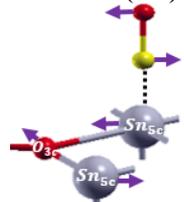
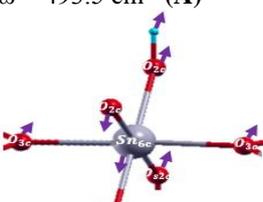
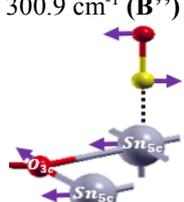
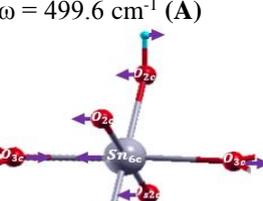
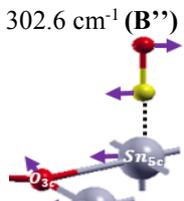
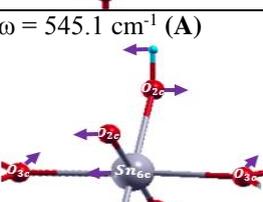
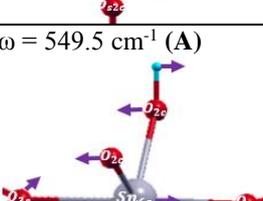
OH _b / SnO ₂ (110)	OH _t / SnO ₂ (110)	CO / SnO ₂ (110)
$\omega = 287.1 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 233.0 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 278.4 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
		
$\omega = 332.9 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 242.7 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 297.1 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
		
$\omega = 493.5 \text{ cm}^{-1}$ (A)	—	$\omega = 300.9 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
	—	
$\omega = 499.6 \text{ cm}^{-1}$ (A)	—	$\omega = 302.6 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
	—	
$\omega = 545.1 \text{ cm}^{-1}$ (A)	—	—
	—	—
$\omega = 549.5 \text{ cm}^{-1}$ (A)	—	—
	—	—

Tableau 3. 12b : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats OH_b, OH_t, CO et atomes voisins aux sites d'adsorption de la surface SnO₂(110)-2VO_{2c}.

OH _b / SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	OH _t / SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	CO / SnO ₂ (110)-2VO _{2c}
$\omega = 235.8 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 352.4 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 765.7 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 347.2 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 620.8 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 767.8 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 373.5 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 635.8 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 777.4 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 396.8 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 649.4 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 785.4 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 430.2 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 758.9 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 808.0 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 892.7 \text{ cm}^{-1}$ (A)	$\omega = 762.6 \text{ cm}^{-1}$ (A')	$\omega = 367.0 \text{ cm}^{-1}$ (A')
$\omega = 261.2 \text{ cm}^{-1}$ (B'')		$\omega = 266.9 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
		$\omega = 289.2 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
		$\omega = 308.8 \text{ cm}^{-1}$ (B'')
		$\omega = 311.1 \text{ cm}^{-1}$ (A')
		$\omega = 367.0 \text{ cm}^{-1}$ (A')

7.4. Fréquence harmoniques des adsorbats OH et CO

Les fréquences harmoniques de vibration d'élongation symétriques d'adsorbats OH et CO adsorbés sur les surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} sont obtenues dans la gamme de fréquence de 900 à 4000 cm⁻¹. Les résultats de calcul sont représentés dans le [Tableau 3. 13](#), en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponible dans la littérature.

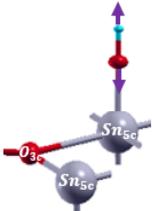
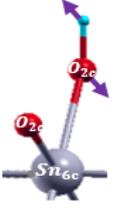
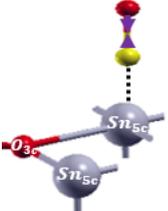
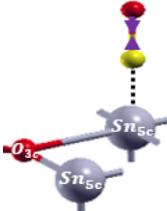
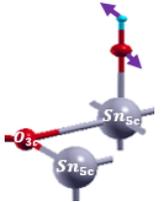
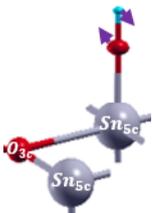
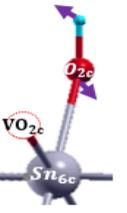
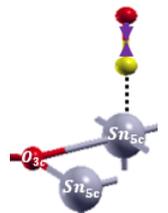
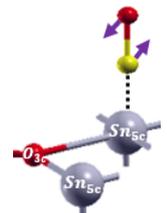
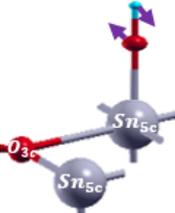
Tableau 3. 13 : fréquences en (cm⁻¹) des adsorbats présentent à la surface SnO₂ (110) et la surface SnO₂ (110)-2VO_{2c}.

		ω (O-H)			ω (C-O)		
		Nos calculs	Exp.	Cal.	Nos calculs	Exp.	Cal.
OH isolé		3408	–	–	–	–	–
CO isolée		–	–	–	2137	2143 ^[102]	2125 ^[133] 2050 ^[70] 2082 ^[173] 2097 ^[103]
SnO ₂ (110)	OH _b	3683	3600 ^[163] 3670 ^[164] 3658 ^[93]	–	–	–	–
	OH _t	3918	–	3838 ^[174]	–	–	–
	(OH _b , OH _t)	3596, 3761	3433-3686 ^[165] 3000-3500 ^[168] 3552 ^[93] 3728-3712 ^[170]	–	–	–	–
	CO	–	–	–	2264	2200 ^[171] 2210-2196 ^[172]	2144 ^[133] 2131 ^[70] 2142 ^[173] 2170 ^[103]
	(CO, OH _b)	3704	–	–	2221	–	–
SnO ₂ (110)-2VO _{2c}	OH _b	3807	–	–	–	–	–
	OH _t	3831	–	–	–	–	–
	(OH _b , OH _t)	3360, 3821	3348 ^[163] 3352 ^[166] 3417 ^[167] 3365-3620 ^[169]	–	–	–	–
	CO	–	–	–	2226	2145 ^[171]	2174 ^[103]
	(CO, OH _b)	3687	3670 ^[164] 3680-3713 ^[78]	–	2186	–	–

Le groupe OH et la molécule CO isolées présentent des vibrations à 3408 et 2137 cm⁻¹, respectivement. Lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface stœchiométrique, les fréquences de vibration se déplacent vers des valeurs plus élevées. La présence de sites VO_{2c} en surface affecte les fréquences de vibration des adsorbats. De même, les fréquences de vibration de OH_t sont plus grandes que celles de OH_b. Lors de l'adsorption simultanée des adsorbats (OH_b, OH_t) et (CO, OH_b) sur les surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c}, les fréquences de vibrations se

déplacent vers des valeurs moins élevées. Cela est expliqué par la présence des interactions latérales entre les adsorbats due aux moments dipolaires électriques induits en surface. Les fréquences calculées pour les adsorbats CO sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [70, 102, 103, 133, 171-173]. Par contre, nos résultats de calcul des fréquences de vibration des adsorbats OH ne concordent pas bien avec d'autres travaux expérimentaux d'analyse FTIR [78, 93, 163-170]. Pour cela, nous avons calculé les fréquences de vibrations anharmoniques de ces groupes OH adsorbés sur les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}. Pour ces modes de vibration, il est important de noter que les atomes de la surface ne présentent pas de mouvements vibratoires, seuls les adsorbats sont en vibration, comme illustré dans le [Tableau 3. 14](#).

Tableau 3. 14 : représentation géométrique des modes de vibration infrarouges des adsorbats présents à la surface SnO₂ (110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}.

SnO ₂ (110)				
OH _b	OH _t	(OH _b , OH _t)	CO	(CO, OH _b)
$\omega = 3683 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	$\omega = 3918 \text{ cm}^{-1} (\text{A}')$ 	$\omega = 3596 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	$\omega = 2264 \text{ cm}^{-1} (\text{A}')$ 	$\omega = 2221 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 
—	—	$\omega = 3761 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	—	$\omega = 3704 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 
SnO ₂ (110) -2VO _{2c}				
OH _b	OH _t	(OH _b , OH _t)	CO	(CO, OH _b)
$\omega = 3807 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	$\omega = 3831 \text{ cm}^{-1} (\text{A}')$ 	$\omega = 3360 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	$\omega = 2226 \text{ cm}^{-1} (\text{A}')$ 	$\omega = 2186 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 
—	—	$\omega = 3821 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 	—	$\omega = 3687 \text{ cm}^{-1} (\text{A})$ 

7.5. Fréquence anharmoniques des adsorbats OH

Le [Tableau 3. 15](#) regroupe les fréquences de vibration anharmoniques des adsorbats OH, en comparaison avec les fréquences observées expérimentalement dans la littérature. Les résultats obtenus montrent que les fréquences harmoniques (ω_h) (présentés précédemment) des adsorbats OH se déplacent vers des valeurs plus basses lorsqu'on introduit des corrections anharmoniques. Les valeurs des fréquences anharmoniques (ω_{anh}) sont en bon accord avec celles observées expérimentalement. Cependant, nous observons une variation significative de la constante d'anharmonicité ($\omega_e X_e$), passant de 64 à 69 cm^{-1} en présence d'adsorbat OH sur la surface stœchiométrique, et de 77 à 126 cm^{-1} en présence de sites VO_{2c} en surface. En conclusion, l'intégration des corrections anharmoniques permet d'obtenir des fréquences de vibration des groupes OH plus précises, conduisant ainsi à des résultats en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 3. 15 : fréquences anharmoniques ω_{anh} en (cm^{-1}) des adsorbats OH_b et OH_t chimisorbés sur les surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} .

		Nos calculs			Exp.
		ω_h	ω_{anh}	$\omega_e X_e$	
SnO_2 (110)	OH_b	3683	3556	64	3600 [163] 3670 [164] 3658 [93]
	OH_t	3918	3680	69	3728-3712 [170] 3433-3686 [165]
	(OH_b, OH_t)	3596, 3761	3421, 3583	66, 65	3433-3686 [165] 3000-3500 [168] 3552 [93] 3728-3712 [170]
	(CO, OH_b)	3704	3582	64	3552 [93]
SnO_2 (110)- 2VO_{2c}	OH_b	3807	3630	78	3600 [163]
	OH_t	3831	3661	79	3728-3712 [170] 3433-3686 [165]
	(OH_b, OH_t)	3360, 3821	3088, 3643	126, 77	3348 [163] 3352 [166] 3417 [167] 3365-3620 [169]
	(CO, OH_b)	3687	3563	65	3670 [164] 3680-3713 [78]

8. Propriétés thermoélectriques

Dans cette section, nous présentons nos résultats de calcul des propriétés thermoélectriques caractérisées par le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique électronique (κ_e). En premier, nous avons effectué une comparaison de l'évolution en fonction de potentiel chimique ($\mu - E_F$) de -1.2 à 1.2 eV à quatre différentes températures

550, 650, 750 et 850 K de ces trois paramètres calculés pour les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} propres en comparaison avec celle de volume SnO₂ [50]. Par la suite, nous avons étudié leur évolution en fonction de potentiel chimique et de température des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} propres et en présence d'adsorbats OH et CO. Enfin, nous avons calculé le facteur de mérite (ZT)_e résultant de ces trois paramètres thermoélectriques et effectué une analyse de la performance de celui-ci lorsque la surface de SnO₂ présente de sites VO_{2c} ou autres adsorbats OH et CO.

8.1. Paramètres thermoélectrique des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} propres

La [figure 3. 12](#) illustre l'évolution en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_F$) et de la température sur la conductivité électrique (σ), conductivité thermique électronique (κ_e) et le coefficient de Seebeck (S) des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} en comparaison avec celle de volume SnO₂. La variation du potentiel chimique est comptée à partir de l'origine E_F fixé au milieu de la bande interdite de la structure de bandes d'énergie de la surface SnO₂(110). L'énergie E_F prise comme origine correspond ainsi à l'énergie de Fermi (E_{Fi}) d'un matériau semi-conducteur intrinsèque. L'amplitude maximale de la variation du potentiel chimique est de $\pm E_g/2$ ou E_g est l'énergie de gap de la surface SnO₂(110) (2.81 eV). Ces limites déterminent un semi-conducteur de type n ou p non dégénéré. Il en résulte que la variation du potentiel chimique par rapport à E_F détermine le type de matériaux semi-conducteurs non homogènes. Lorsque le potentiel chimique tend vers la bande de conduction ($\mu - E_F > 0$), le semi-conducteur est de type n, dans le cas contraire ($\mu - E_F < 0$), le semi-conducteur est alors de type p. Point de vue expérimentale, cette convention est équivalente aux processus de dopage d'un matériau semi-conducteur intrinsèque conduisant respectivement à un semi-conducteur de type n (non dégénéré) d'énergie de Fermi E_{Fn} comprise entre E_{Fi} et E_c (énergie du bas de la bande de conduction) ou un semi-conducteur de type p (non dégénéré) d'énergie de Fermi E_{Fp} comprise entre E_{Fi} et E_v (énergie du haut de la bande de valence). De même, cette convention permet d'étudier les trois paramètres thermoélectriques à la fois dans un matériau semi-conducteur de type n ou p.

Comme on peut le voir sur la [figure 3. 12](#), l'allure générale de la variation en fonction du potentiel chimique des trois paramètres thermoélectriques calculées pour les surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} est similaire chacune à celle de volume SnO₂ [50]. Cette similitude peut être attribuée à l'épaisseur appropriée de slab utilisée dans nos calculs modélisant la surface stœchiométrique et stable de SnO₂. Cependant, on peut distinguer quelques différences remarquables telle que la pente, la position et l'amplitude des valeurs optimales du coefficient de Seebeck des régions n et p en surface. Celles-ci sont plus faibles en surface qu'en volume de SnO₂. L'atténuation des deux valeurs optimales est plus importante

dans le cas de la surface $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$. D'autre part, le tracé de la conductivité électrique de SnO_2 révèle que celle-ci devient appréciable lorsque le potentiel chimique est supérieur ou égale à ± 1.2 eV alors qu'elle est appréciable à partir de ± 0.8 eV et ± 0.6 eV pour les surfaces respectives $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$. De même, on peut remarquer que la valeur initiale du potentiel chimique ± 1.2 eV à partir de laquelle on peut apprécier la conductivité thermique électronique de SnO_2 est également réduite en surface. Elle passe respectivement à ± 0.7 eV et ± 0.2 eV pour les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$.

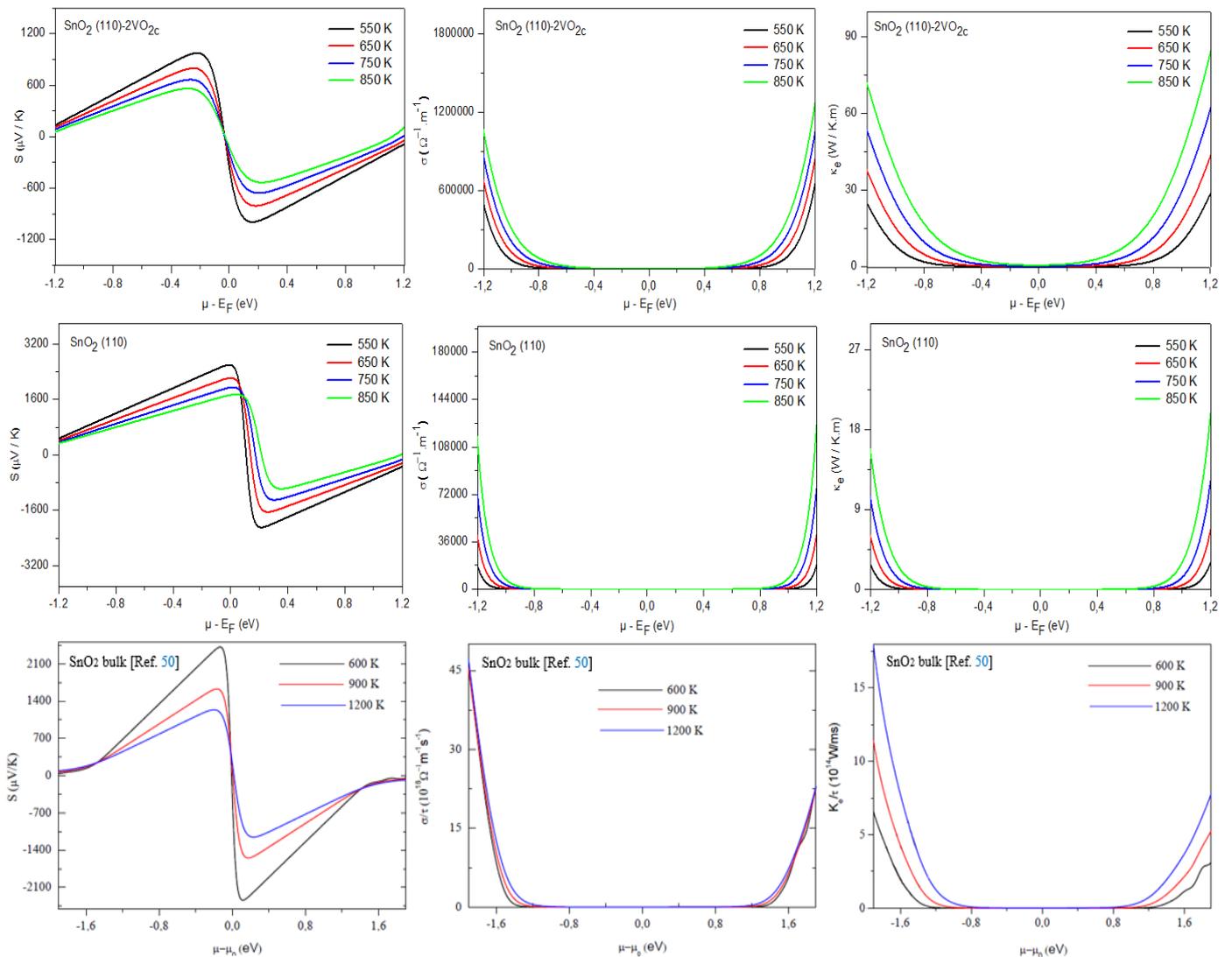


Figure 3. 12 : évolution du coefficient de Seebeck (S), conductivité électrique (σ) et conductivité électronique (κ_e) en fonction du potentiel chimique et de la température de volume SnO_2 [50], et les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$.

L'autre caractéristique remarquable des courbes du coefficient de Seebeck de SnO_2 est l'existence d'un point de flexion (i.e. d'inversion) commun à ces courbes situé à la frontière (i.e. E_F) qui sépare les régions n et p en $\mu = E_F$ ou le coefficient de Seebeck de SnO_2 s'annule et les deux parties de la courbe des régions n et p situées de part et d'autre de ce point sont asymétriques. La position du point d'inversion et la valeur de S correspondante des courbes du coefficient de Seebeck des surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$ ne coïncident pas avec celle de volume SnO_2 . La position et l'amplitude des deux pics remarquables des courbes de S des régions n et p sont différentes. Ceux de la région p et n de la surface $\text{SnO}_2(110)$ sont situés respectivement à -0.007 et $+0.215$ eV avec des amplitudes maximales (S_{max}) respectives de 2613.87 et -2108.39 $\mu\text{V/K}$ [175]. Les mêmes pics changent de positions et d'amplitudes dans le cas de la surface $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$. Ils apparaissent à -0.106 et $+0.074$ eV avec des amplitudes maximales qui décroissent (en valeur absolue) respectivement à $+980.20$ et -1001.26 $\mu\text{V/K}$. De plus, les signes positive et négative du coefficient de Seebeck à $\mu = E_F$ pour les surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$, respectivement, révèle que la conduction a été faite par des porteurs de charge positifs (les trous) et négatifs (les électrons). Par conséquent le SnO_2 présente un comportement similaire à celui d'un semi-conducteur de type p et devient de type n en présence de sites VO_{2c} à sa surface. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Chaibi et al. [12].

La figure 3. 12 montre que les trois paramètres thermoélectriques dépendent également de la température. L'effet de la température sur le coefficient de Seebeck est particulièrement remarquable dans les régions n et p. Les valeurs optimales de S calculées dans la région n et p correspondent à la température $T = 500$ K. Elles diminuent quand on augmente la température. Les conductivités électrique et thermique électronique varient également en fonction de la température, la variation se manifeste essentiellement aux limites de potentiel chimique ± 1.2 eV par une augmentation significative de ces deux paramètres quand on augmente la température de 550 K à 850 K. Des valeurs optimales de conductivités électrique et thermique électronique (σ ($\Omega \cdot \text{m}$)⁻¹, κ_e (W/K. m)) = (1.77×10^4 , 20.00) et (1.67×10^4 , 15.94) sont calculées aux limites respectives des régions n et p de la surface $\text{SnO}_2(110)$ à des températures respectives de 550 et 850 K [175]. Les valeurs aux limites correspondantes calculées dans les régions respectives n et p de la surface $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$ sont (σ ($\Omega \cdot \text{m}$)⁻¹, κ_e (W/K. m)) = (6.32×10^5 , 84.80) et (4.80×10^5 , 71.62). La comparaison montre que les conductivités σ et κ_e calculées dans les régions n et p ne sont pas homogènes, celles de la région n sont plus élevées que celles de la région p, en particulier celles de la surface $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$. La comparaison avec la

littérature montre que nos résultats de calcul des trois paramètres thermoélectriques sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques de la littérature [50]. Cependant, comparés aux valeurs expérimentales de la littérature [9, 12, 51], ils sont surestimés. Cela peut s'expliquer en partie par la contribution de la conductivité thermique du réseau cristallin supposée nulle dans nos calculs.

8.2. Influence des adsorbats sur les paramètres thermoélectriques

La figure 3. 13(a-c) montre que la présence d'adsorbats OH et CO affecte différemment les paramètres thermoélectriques représentés par le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique des surfaces propres SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}. La présence des adsorbats OH_b, OH_t et CO affectent très peu le comportement en fonction de la variation du potentiel chimique et de la température du coefficient de Seebeck de la surface SnO₂ (110). Leur influence est surtout remarquable sur le coefficient de Seebeck de la surface SnO₂ (110)-2VO_{2c} (figure 3. 13a). On peut observer aussi que la présence des adsorbats (OH_b, OH_t) sur la surface SnO₂ (110) et OH_t, CO et (CO, OH_b) sur la surface SnO₂(110)-2VO_{2c} affecte fortement le coefficient de Seebeck. Celui-ci est réduit à une section étroite de la région n située au voisinage de ($\mu - E_F \approx 0$). L'effet Seebeck se manifeste alors seulement à $\mu \approx E_F$, au-delà il disparaît complètement. Ceci peut-être attribuer au caractère naturel de SnO₂ comme semi-conducteur de type n ou à l'instabilité des structures ainsi formées en raison de la présence d'interactions latérales entre adsorbats.

D'une manière générale, les effets sur les propriétés thermoélectriques des surfaces SnO₂ (110) et SnO₂ (110)-2VO_{2c} causés par la présence des adsorbats sont remarquable. L'action des adsorbats sur la surface en présence de sites VO_{2c} est différente de celle de la surface stœchiométrique. Elle conduit à travers l'amélioration des valeurs optimales du coefficient de Seebeck à une sensibilité meilleure de SnO₂ à l'effet Seebeck. A l'opposé, cette sensibilité est réduite par la présence de certain adsorbats en surface.

L'autre caractéristique ayant subi des modifications en présence d'adsorbats est le mécanisme de conduction de SnO₂. En présence d'adsorbats OH_b, celui-ci est identifié comme étant due à des porteurs de charges libres négatives (électrons). Tandis que les adsorbats OH_t et CO confère à SnO₂ un mécanisme de conduction par des porteurs de charge libres positives (trous).

La figure 3. 13b, c montre que la présence des adsorbats induit des modifications significatives dans les conductivites électrique et thermique électronique des surfaces SnO₂ (110) et SnO₂(110)-2VO_{2c}. La présence des adsorbats OH_b et (CO, OH_b) améliore la conductivité

électrique des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} . Cependant, celle-ci est réduite par la présence des adsorbats OH_t , (OH_b , OH_t) et CO. Ce comportement de la conductivité électrique en présence d'adsorbats confirme les résultats de l'analyse précédente de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état. Par ailleurs, nous constatons que dans l'ensemble la conductivité thermique électronique dans la région p des deux surfaces décroît en présence d'adsorbats, de même que celle de la région n, à l'exception de OH_b et (CO , OH_b).

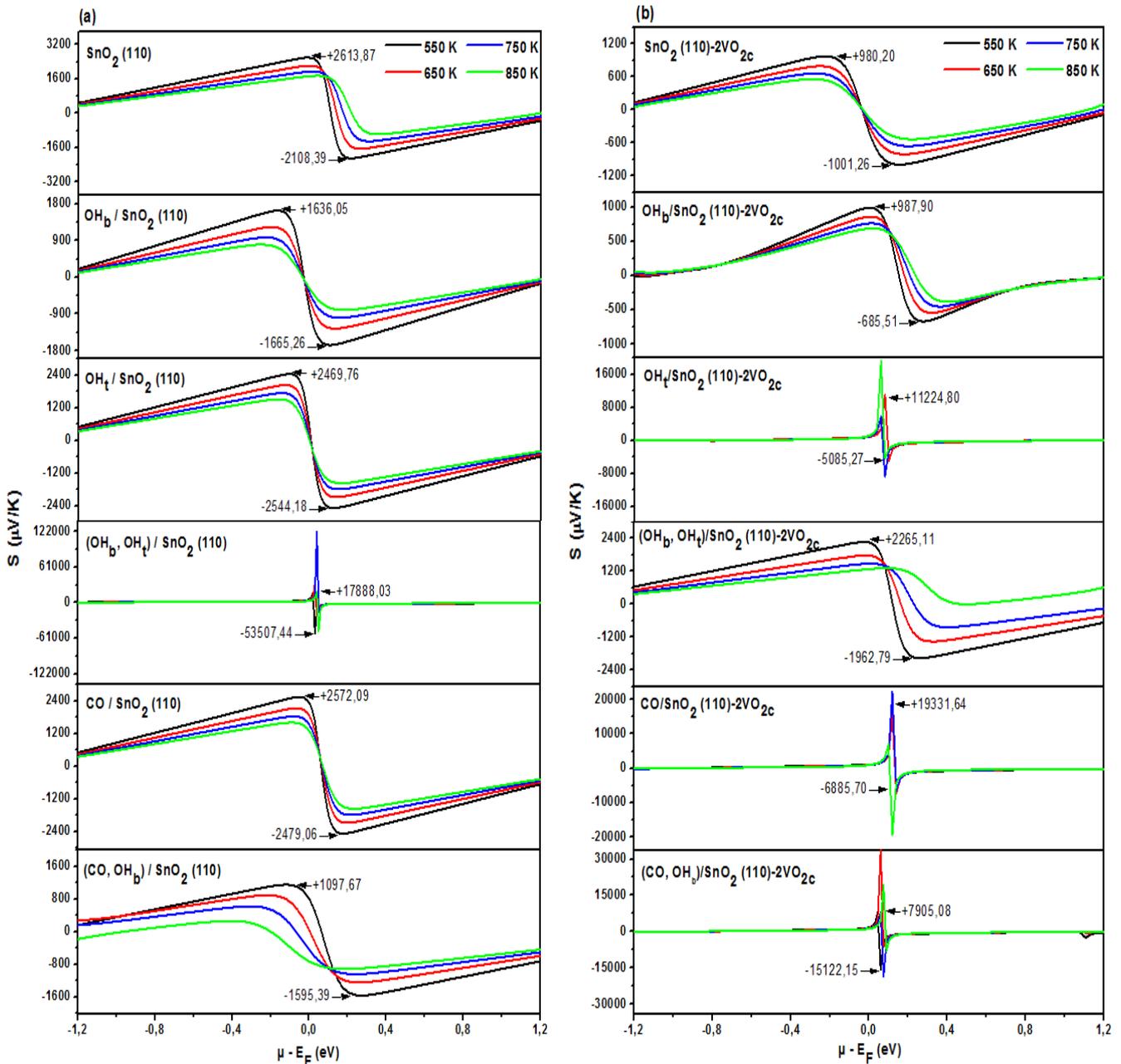


Figure 3.13a : coefficient de Seebeck (S) des surfaces (a) SnO_2 (110) et (b) SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence des adsorbats.

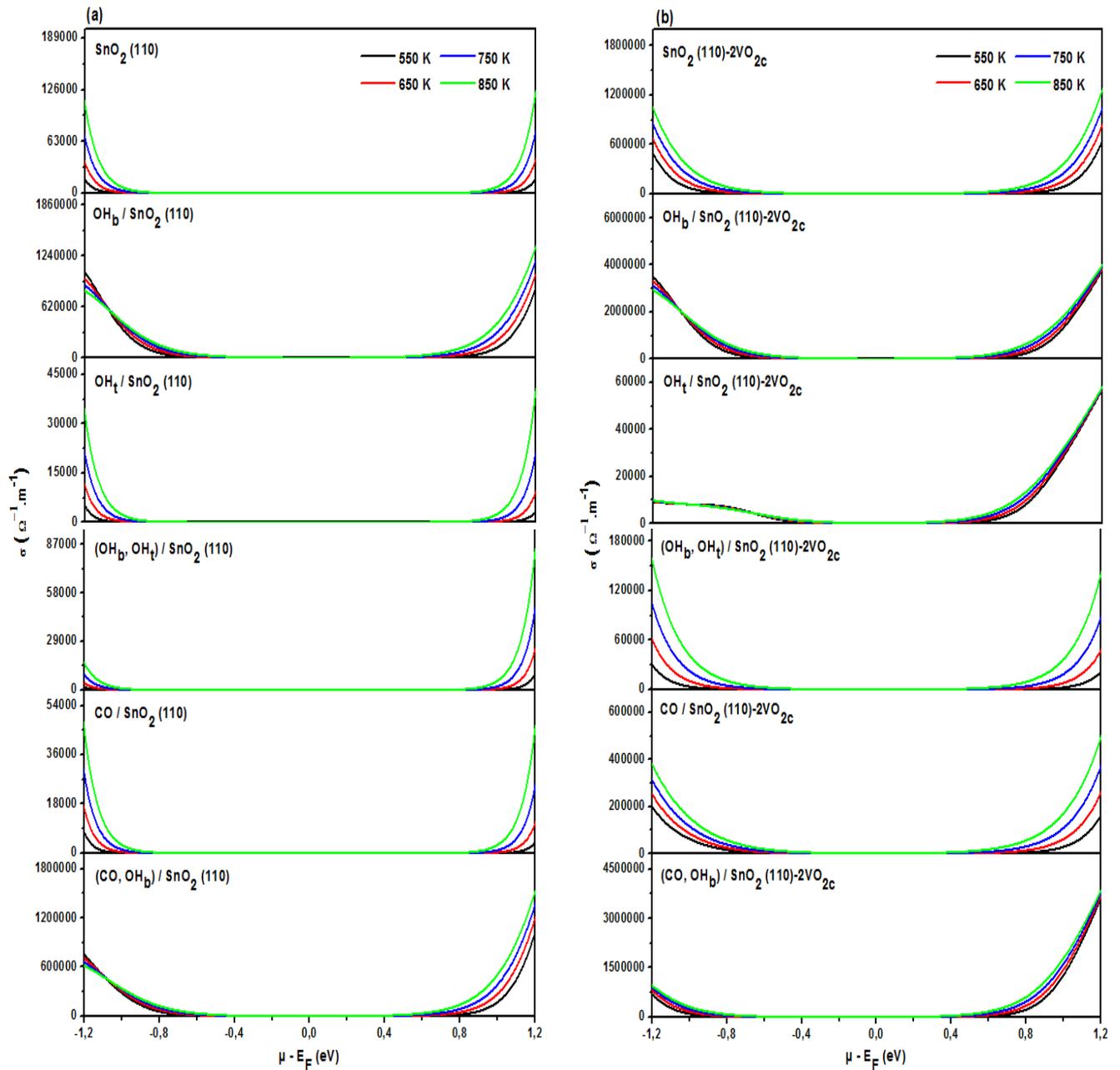


Figure 3. 13b : conductivité électrique (σ) des surfaces (a) SnO_2 (110) et (b) SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence des adsorbats.

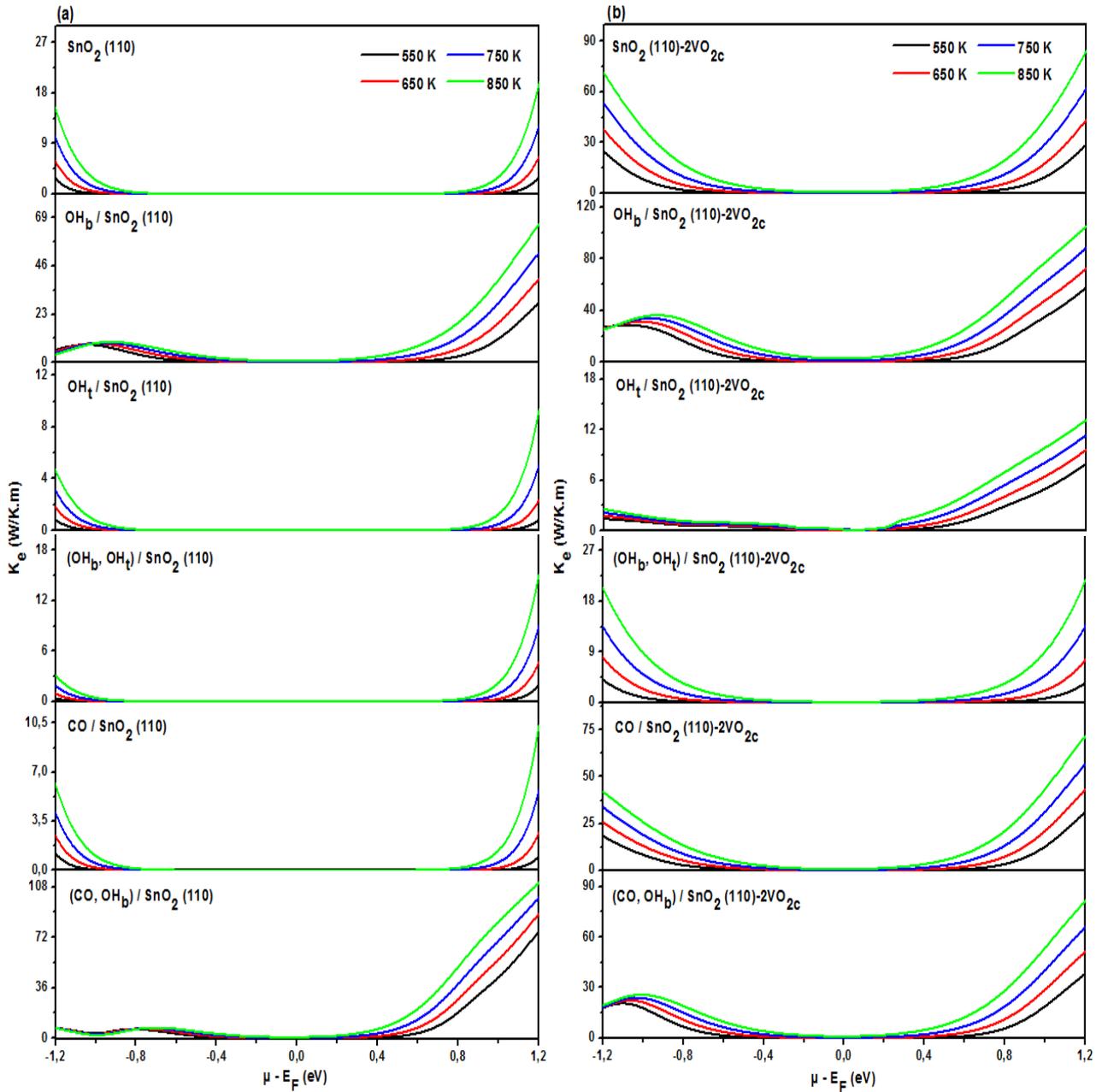


Figure 3. 13c : conductivité thermique électronique (κ_e) des surfaces (a) SnO_2 (110) et (b) SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence des adsorbats.

La figure 3. 14 résume l'effet des adsorbats sur le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique des surfaces stœchiométrique et partiellement réductrice de SnO_2 .

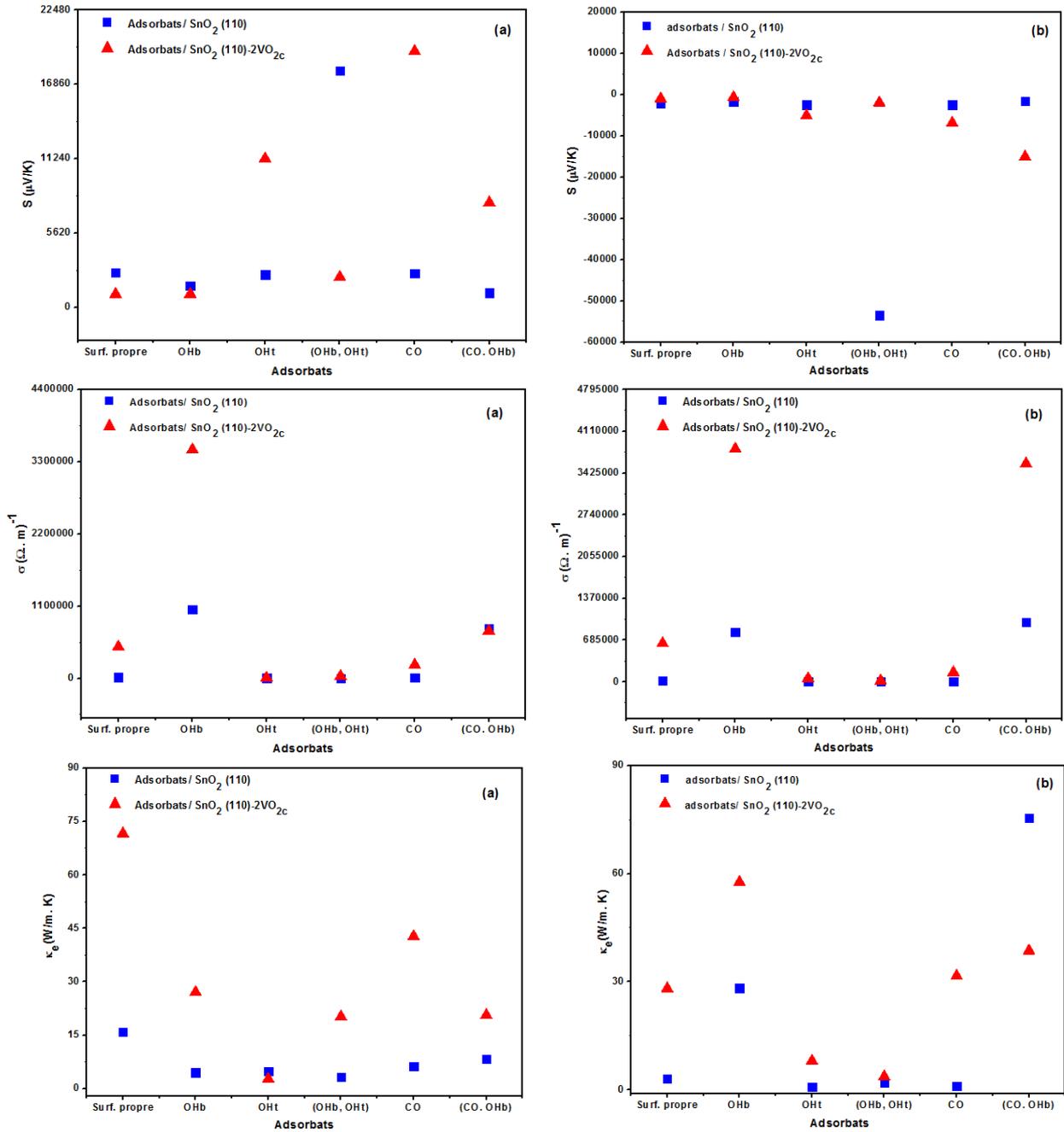


Figure 3. 14 : paramètres thermoélectriques S , σ et κ_e optimales des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} en fonction de type d'adsorbant dans les régions (a) p ($\mu - E_F = -1.2$ eV) et (b) n ($\mu - E_F = +1.2$ eV).

8.3. Facteur de Mérite

Un matériau est considéré comme performant pour les applications thermoélectriques quand le facteur de mérite $(ZT)_e$ est proche ou supérieur à 1. Le facteur de mérite $(ZT)_e$ des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} et le volume de SnO_2 est illustré en figure 3. 15. Comme on peut l'observer l'effet de la température sur $(ZT)_e$ est plus important en surface qu'en volume

de SnO_2 . De même, $(ZT)_e$ en volume de SnO_2 (proche de l'unité) est constant dans une large section de la région n et p. Tandis qu'en surface, il décroît rapidement quand on augmente le potentiel chimique. Seul $(ZT)_e$ calculé dans la région p de la surface SnO_2 (110) montre une évolution et une valeur optimale proche de celle du volume SnO_2 à 550 K. Il décroît à 0.75 en présence de sites VO_{2c} en surface de SnO_2 . Il en résulte de la présence de sites VO_{2c} en surface une diminution de la performance thermoélectrique de SnO_2 . De même, on peut voir la dépendance de $(ZT)_e$ en température. Celle-ci apparait seulement dans la région n ($\mu - E_F = +1.2$ eV) de la surface SnO_2 (110) propre. La région p ($\mu - E_F = -1.2$ eV) correspondante, $(ZT)_e$ est pratiquement indépendant de la température. Ce qui n'est pas le cas de $(ZT)_e$ de la surface $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ propre ou la dépendance de $(ZT)_e$ en température est présente dans la région n et p.

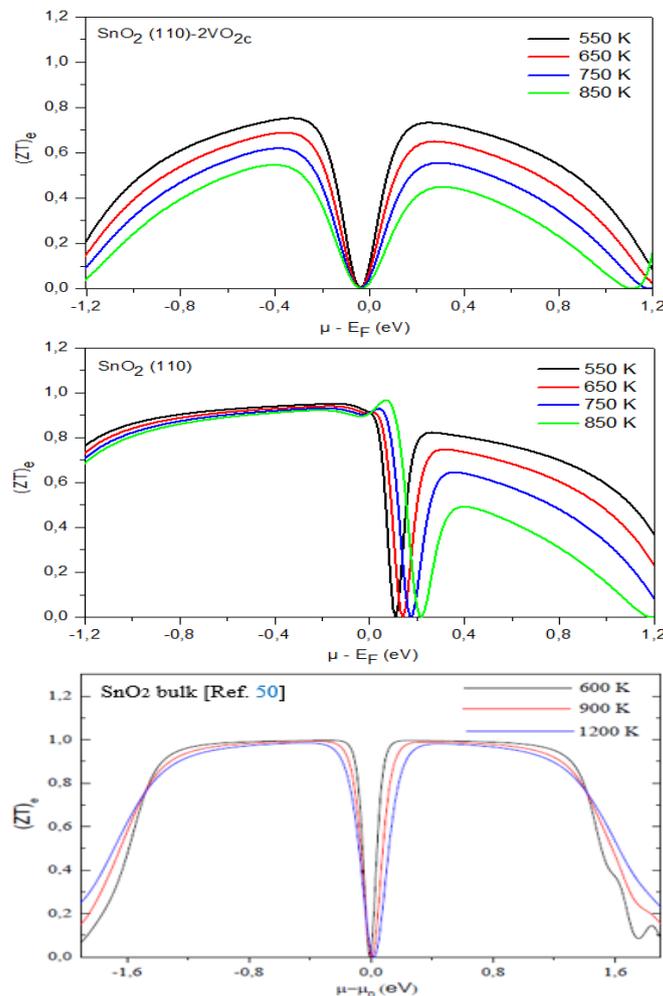


Figure 3. 15 : facteur de mérite $(ZT)_e$ des surfaces SnO_2 (110) et SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres en comparaison avec celle du volume SnO_2 [50].

La figure 3. 16 montre que l'adsorption de différents adsorbats affecte l'allure générale de $(ZT)_e$. Nous constatons que les valeurs optimales de $(ZT)_e$ sont très proche de 1 quand les adsorbats OH_i et CO sont présent à la surface stœchiométrique à $T = 550 \text{ K}$. Nos résultats indiquent que la présence des adsorbats OH_i et CO sur la surface stœchiométrique peut améliorer ces propriétés thermoélectriques de SnO_2 , et le matériau pourrait être associé à des applications thermoélectriques qui nécessitent un ZT proche de l'unité.

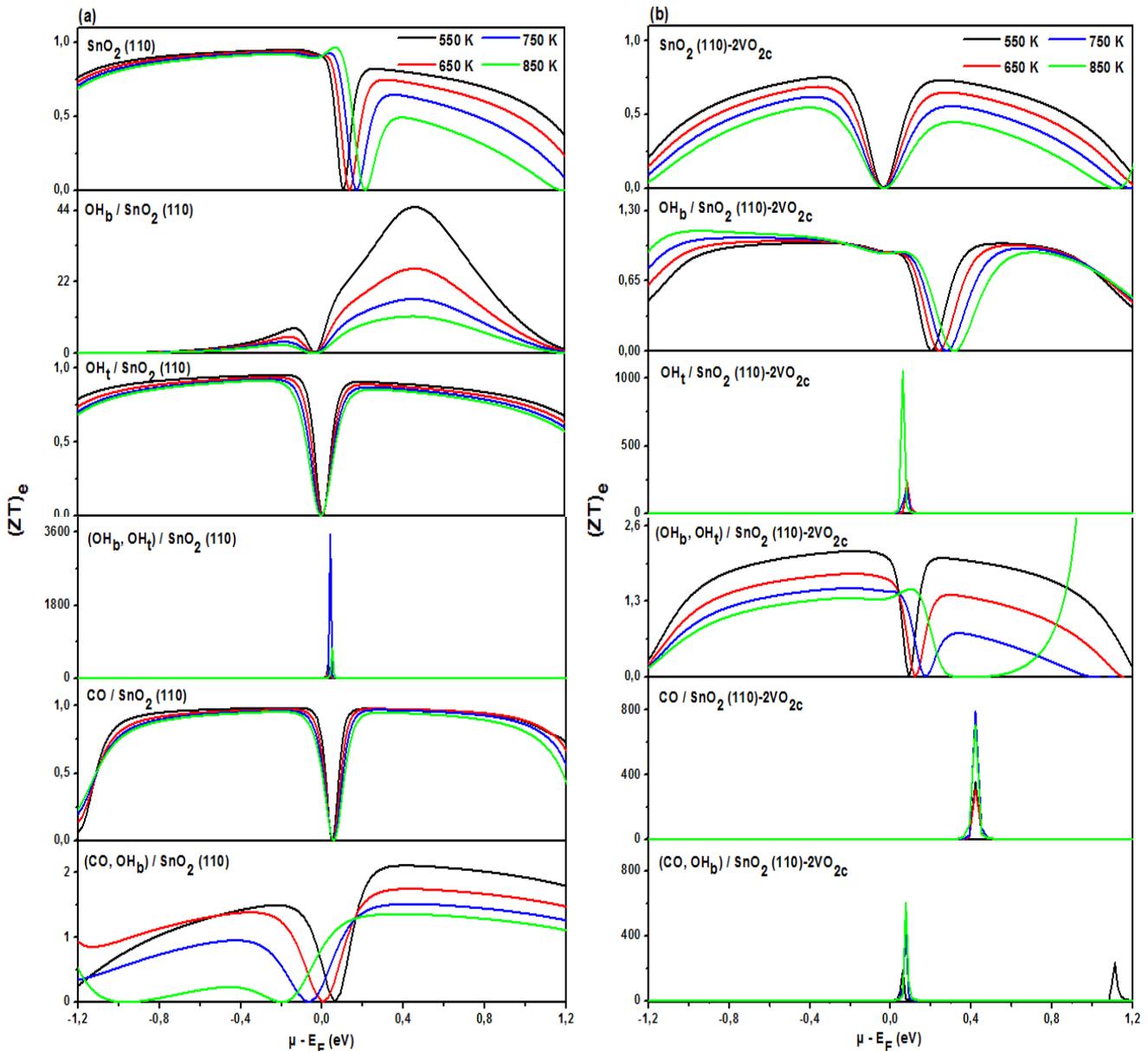


Figure 3. 16 : facteur de mérite $(ZT)_e$ des surfaces (a) SnO_2 (110) et (b) SnO_2 (110)- 2VO_{2c} propres et en présence des adsorbats.

Pour comprendre la relation entre les différents paramètres thermoélectriques, l'allure générale de leur variation ensemble et l'influence des uns sur les autres avec la variation de température, on a tracé l'ensemble de ces paramètres pour $\mu - E_F < 0$ et $\mu - E_F > 0$, comme illustré sur la

figure 3. 17. D’après la figure, on observe que la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique électronique (κ_e) croient toujours avec la température quel que soit le potentiel chimique. De plus, on peut distinguer en figure 3. 17a que la variation décroissante de $(ZT)_e$ en fonction de la température est dominée par la décroissance du coefficient de Seebeck pour un potentiel chimique ($\mu - E_F < 0$). La figure 3. 17b illustre que la décroissance de $(ZT)_e$ est générées par la croissance en fonction de la température des trois paramètres thermoélectriques pour un potentiel chimique ($\mu - E_F > 0$).

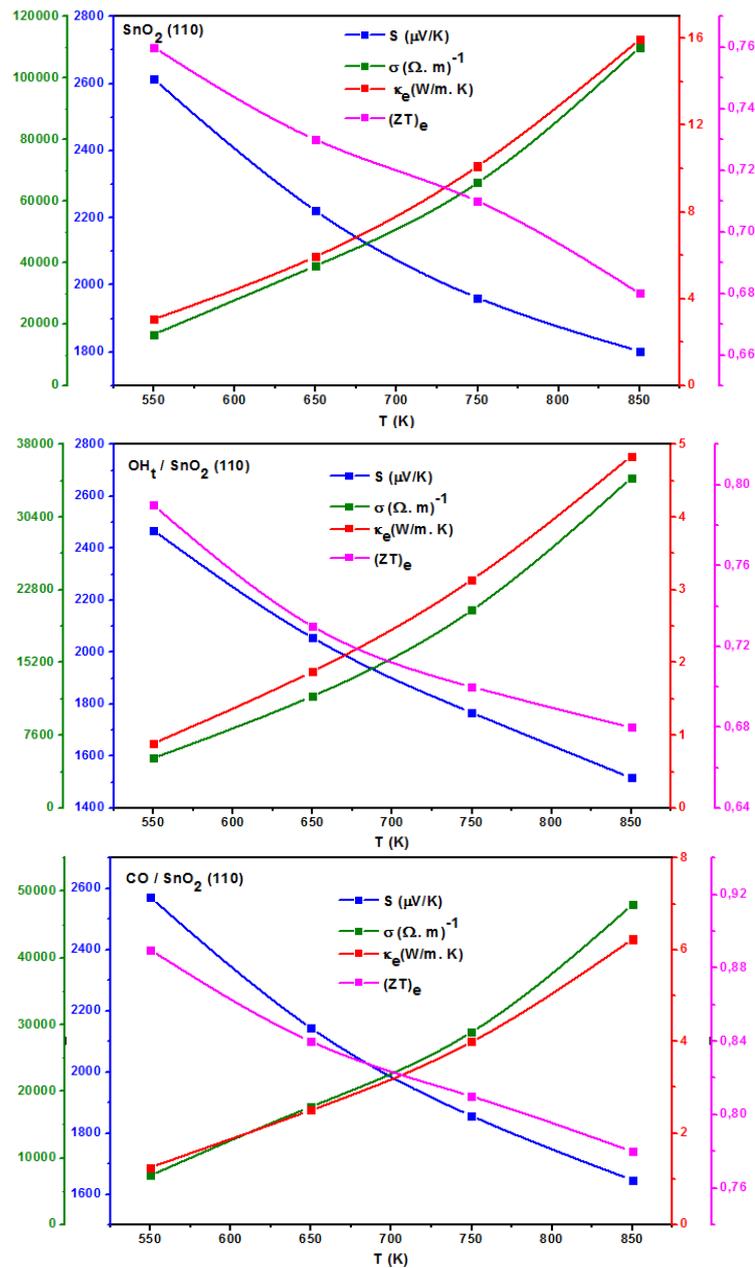


Figure 3. 17a : variation des paramètres thermoélectrique S, σ , κ_e et $(ZT)_e$ en fonction de la température pour ($\mu - E_F = -1.2$ eV).

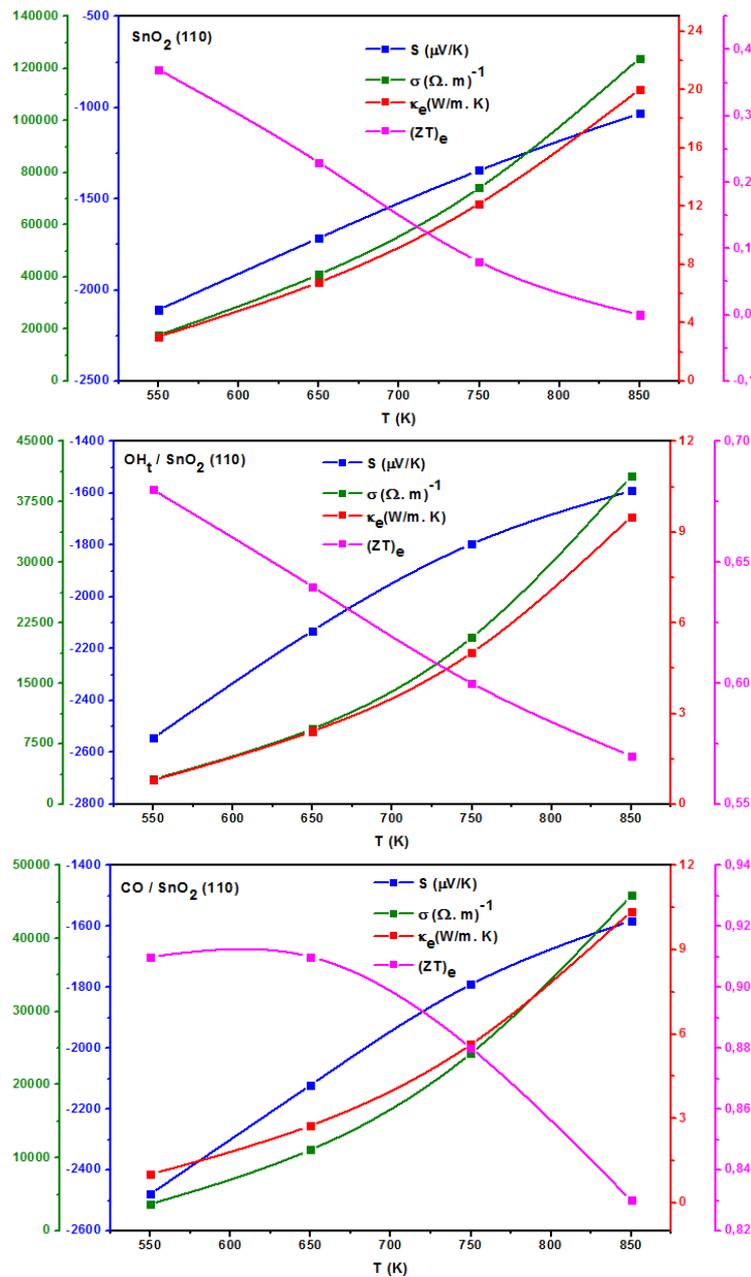


Figure 3. 17b : variation des paramètres thermoélectrique S , σ , κ_e et $(ZT)_e$ en fonction de la température pour ($\mu-E_F = +1.2$ eV).

9. Conclusion

Les structures géométriques d'équilibre de la surface (110) de SnO₂ sont déterminées en minimisant l'énergie totale et l'énergie d'adsorption en utilisant la méthode de la fonctionnelle densité SCF-LCAO-DFT périodique. Les états d'équilibre retenus sont ceux qui présentent des caractéristiques structurales et électroniques ainsi que vibrationnelles optimales.

Les résultats de cette étude ont montrés que les adsorbats OH et CO modifient les caractéristiques structurales et électroniques des deux surfaces. En analysant ces résultats, nous

avons montré que les interactions de chimisorption sont responsables de l'adsorption de OH tandis que des interactions de physisorption sont à l'origine de l'adsorption de CO.

Par la suite, nous avons étudiés les propriétés vibrationnelles infrarouges des surfaces $\text{SnO}_2(110)$ et $\text{SnO}_2(110)-2\text{VO}_{2c}$ propres et en présence des adsorbats OH et CO. La corrélation entre les modes de vibration infrarouges en surface et en volume SnO_2 , ainsi que les fréquences des modes de vibration des adsorbats sont présentée et comparées à celle de la littérature.

Après l'étape de calcul des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles, nous nous sommes intéressés à l'évolution en fonction du potentiel chimique du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique des surfaces propres à des températures différentes de 550 à 850 K. Ces calculs ont montré que les trois paramètres thermoélectriques ont un comportement proche de ceux en volume SnO_2 . Puis, nous avons étudié l'influence des adsorbats OH et CO présents en surface sur les propriétés thermoélectriques. Les résultats de cette étude ont montré que leur présence induit des modifications différentes sur le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique des deux surfaces. Les modifications significatives concernent le coefficient de Seebeck de la surface partiellement réductrice. La présence des adsorbats OH_i , (OH_b , OH_t) et CO entraîne une réduction de la conductivité électrique des deux surfaces tandis qu'une amélioration de celle-ci est observée en présence des adsorbats OH_b et (CO , OH_b). Nos résultats de calcul ont montré que le facteur de mérite de la surface stœchiométrique (proche de l'unité) est affecté plus par la présence de sites VO_{2c} que par les adsorbats OH et CO présents en surface.

Conclusion générale

La caractérisation expérimentale par les méthodes de spectroscopie Raman et infrarouge de SnO₂ polycristallin en couche mince ou de faible dimensionnalité ont montré la présence sur la surface de cet oxyde des lacunes en oxygène et de différentes sortes d'impuretés en très faibles quantité provenant du mécanisme de croissance cristalline de SnO₂. Le travail présenté dans ce mémoire portait sur l'étude théorique de l'impact de ces lacunes en oxygène et d'une partie de ces impuretés représentée par les groupes hydroxyles (OH) et les molécules de monoxyde de carbone (CO) sur les propriétés thermoélectriques de SnO₂. Cette étude est réalisée à partir des calculs SCF-LCAO-DFT périodique et semi-classique de transport de Boltzmann implémentées dans le code de calcul CRYSTAL17.

Dans la première partie de ce travail, une modélisation géométrique a été proposée pour représenter la surface de SnO₂ stœchiométrique et stable point de vue thermodynamique, et contenant des sites d'oxygène vacants (VO_s) ainsi que des adsorbats. On a montré que les modèles géométriques d'équilibre les plus stables correspondent au taux de couverture $\theta = 1/4$ et vérifiant la condition sur la dispersion des phonons acoustiques ($\omega \geq 0$). Ces modèles sont caractérisés par des propriétés énergétique, structurale et électronique ainsi que vibrationnelles optimales.

Point de vue structurale et électronique, Nos calculs ont montré que la présence en surface de sites (VO_{2c}) et des adsorbats OH et CO modifient les propriétés structurales de la surface SnO₂(110). Ces modifications se manifestent par la relaxation des atomes et des distorsions structurales significatives au voisinage des sites d'adsorption. Ces calculs ont montré aussi que la charge transférée entre la surface et l'adsorbat OH est significative. En revanche, celle transférée entre la surface et l'adsorbat CO est très faible. Le calcul des distances d'interactions adsorbats-surface, le transfert de charge entre la surface et les adsorbats ainsi que les énergies d'adsorption, ont révélé une chimisorption des groupes hydroxyles OH et une physisorption des molécules CO sur la surface de SnO₂ aussi bien stœchiométrique que partiellement réductrice. De plus, nos calculs ont montré que les sites VO_{2c} et autres adsorbats se manifestent dans la structure de bandes d'énergie en surface de SnO₂ par la présence des états de surface dans la bande interdite attribués aux sites VO_{2c} et des modifications de la largeur du gap, et la composition en orbitales atomiques du bas de la bande de conduction ainsi que dans le haut de la bande de valence.

Nos calculs des propriétés vibrationnelles infrarouges ont permis de déterminer les modes de vibrations et le spectre infrarouge des surfaces SnO₂(110) et SnO₂(110)-2VO_{2c} propres et en

présence des adsorbats OH et CO. Les fréquences des modes de vibration des adsorbats OH et CO déduites à partir des spectres sont en bon accord avec la littérature. Ces spectres sont corrélés au spectre infrarouge du volume SnO_2 . La dernière partie de ce travail est focalisée sur l'étude de l'impact des adsorbats OH et CO sur les propriétés thermoélectriques en surface de SnO_2 . La théorie semi-classique de transport de Boltzmann a été utilisée pour décrire le transport thermoélectrique due aux électrons de conduction. Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique sont calculés selon la même orientation (xx). Les résultats de ces calculs ont montré que l'évolution en fonction du potentiel chimique à différentes températures de trois paramètres thermoélectriques en surface comme dans le volume de SnO_2 ont un comportement proche mais avec des valeurs optimales en surface différentes. Plus, la présence des adsorbats OH et CO induit des modifications différentes dans les caractéristiques remarquables des trois paramètres thermoélectriques en surface. Les modifications importantes du coefficient de Seebeck concernent la surface $\text{SnO}_2(110)\text{-}2\text{VO}_{2c}$. Une amélioration de la conductivité électrique en surface est observée en présence des adsorbats OH_b et (CO, OH_b) . A l'opposé, celle-ci est diminuée par la présence des adsorbats OH_t , $(\text{OH}_b, \text{OH}_t)$ et CO. Nos calculs ont montré aussi que le facteur de mérite $(ZT)_e$ calculé pour la surface $\text{SnO}_2(110)$, proche de l'unité, est plus affecté par les sites VO_{2c} que par les adsorbats OH et CO présents en surface. Les valeurs de ZT obtenues dans cette étude sont inférieures à l'unité à hautes températures indiquant la faiblesse de performance thermoélectrique de SnO_2 à ces températures. Ainsi, les calculs réalisés au cours de ce travail prévoit des ZT en surface de SnO_2 , relativement modestes à hautes températures, et affecté par la présence de sites VO_{2c} et d'adsorbats. Cela démontre qu'il est difficile de séparer d'une part les mécanismes de transport thermique dû aux électrons et au réseau cristallin et d'autre part les propriétés thermoélectriques en surface du volume de SnO_2 par cette approche. Suite à ces premiers résultats, il convient comme perspective de reprendre le présent calcul en tenant compte du transport thermique du réseau cristallin, de l'anisotropie des grandeurs thermoélectriques, et en faisant varier le potentiel chimique par le dopage n et p de SnO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. M. Rowe, "Thermoelectric Handbook: Macro to Nano", Taylor & Francis Group, 2006.
- [2] D. Wang, W. Shi, J. Chen, J. Xi, Z. Shuai, "Modeling thermoelectric transport in organic materials", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 16505–16520.
- [3] G. J. Snyder, E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials", *Nature Materials*, 7 (2008) 105-114.
- [4] D. Wickramaratne, F. Zahid, R. K. Lake, "Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides", *J. Chem. Phys.*, 140 (2014) 124710.
- [5] I. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor", *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 16631-16634.
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals", *Phys. Rev. B*, 56 (1997) R12685-R12687.
- [7] L. Xin, "Nanostructure engineering of ZnO based complex oxides for thermoelectric applications", *Current Nanoscience*, 12 (2016) 157-168.
- [8] G. Korotcenkov, V. Brinzari, L. Trakhtenberg, B. K. Cho, " In_2O_3 -based thin films deposited by spray pyrolysis as promising thermoelectric material", *Advanced Materials Research*, 1043 (2014) 40-44.
- [9] T. T. X. Vo, "Preparation and study of the thermoelectric properties of nanocrystalline $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)" *Phys. Status Solidi A*, 212 (2015) 2776–2784.
- [10] T. N. H. Le, "Preparation and study of thermoelectric properties of fine grains $\text{Gd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ", *Phys. Status Solidi A*, 210 (2013) 2693–2698.
- [11] M.-M. Bagheri-Mohagheghi et al., "Fe-doped SnO_2 transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties", *Solid State Sciences*, 11 (2009) 233-239.
- [12] K. Chaibi, M. Benhaliliba, A. Ayeshamariam, "Computational assessment and experimental study of optical and thermoelectric properties of rutile SnO_2 semiconductor", *Superlattices and Microstructures*, 155 (2021) 106923.
- [13] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoum, A. El Hdiy, A. Boufelfel, "Structural, morphological and electronic study of CVD SnO_2 : Sb films", *Mat. Chem. Phys.*, 139 (2013) 871-876.
- [14] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi, K. Murakami, "Low temperature deposition of SnO_2 thin films as transparent electrodes by spray pyrolysis of tetra-n-butyltin(IV)", *J. European Ceramic Society*, 21 (2001) 2099–2102.
- [15] M. K. S. Barr et al., "Enhancement of Pd catalytic activity toward ethanol electrooxidation by atomic layer deposition of SnO_2 onto TiO_2 nanotubes", *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 17727-17736.
- [16] V. E. Henrich, P. A. Cox, "The surface science of metal oxides", Vol. 7, Cambridge, University Press, Cambridge, U. K., 1994.
- [17] M. Batzill, "Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO_2 ", *Sensors*, 6 (2006) 1345-1366.
- [18] M. Batzill, U. Diebold, "Surface studies of gas sensing metal oxides", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 2307–2318.

- [19] M. Batzill, U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide", *Progress in Surface Science*, 79 (2005) 47–154.
- [20] L. Li et al., "Surface doping for photocatalytic purposes: relations between particle size, surface modifications, and photoactivity of SnO₂:Zn²⁺ nanocrystals", *Nanotechnology*, 20 (2009) 155706.
- [21] P. Karthick, et al., "Optimization of substrate temperature and characterization of tin oxide based transparent conducting thin films for application in dye-sensitized solar cells", *Thin Solid Films*, 631 (2017) 1–11.
- [22] C. Sun, A. Du, G. Liu, S. Qiao, G. Lu, and S. C. Smith, "Formation energies of low-indexed surfaces of tin dioxide terminated by nonmetals", *Solid State Comm.*, 150 (2010) 957–960.
- [23] J. Oviedo and M. J. Gillan, "Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations", *Surf. Sci.*, 463 (2000) 93–101.
- [24] T. T. Rantala, T. S. Rantala, and V. Lantto, "Electronic structure of SnO₂ (110) surface", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 3 (2000) 103–107.
- [25] L. Li, J. Liu, Y. Su, G. Li, X. Chen, X. Qiu, T. Yan, "Surface doping for photocatalytic purposes: relations between particle size, surface modifications, and photoactivity of SnO₂:Zn²⁺ nanocrystals", *Nanotechnology*, 20 (2009) 155706.
- [26] R. G. Pavelko, H. Daly, C. Hardacre, A. A. Vasiliev, E. Llobet, "Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2639–2647.
- [27] W. Fang, W. Liu, X. Guo, X. Lu, L. Lu, "Theoretical investigation of CO adsorption on clean and hydroxylated TiO₂-B(100) surfaces", *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 8622–8629.
- [28] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide", *Prog. Surf. Sci.*, 79 (2005) 47–154.
- [29] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, and C. J. Howard, "Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides", *Acta. Cryst.*, B 53 (2006) 373–380.
- [30] S. Das and V. Jayaraman, "SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors", *Prog. Mater. Sci.*, 66 (2014) 112–255.
- [31] Y. Huang, G. Li, J. Feng, and Q. Zhang, "Investigation on structural, electrical and optical properties of tungsten-doped tin oxide thin films", *Thin Solid Films*, 518 (2010) 1892–1896.
- [32] J. Lee, "Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature", *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1386–1390.
- [33] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors", *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143–167.
- [34] S. T. Bahade, A. S. Lanje, S. J. Sharma, "Synthesis of SnO₂ thin film by Sol-gel spin coating technique for optical and ethanol gas sensing application", *Science and technology*, 3 (2017) 567–575.
- [35] Y. M. Lu et al., "The influence of oxygen flow rate on properties of SnO₂ thin films grown epitaxially on c-sapphire by chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 594 (2015) 270–276.
- [36] K. Derrar et al., "Optical and structural properties of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of solution concentration", *Thin Solid Film*, 397 (2019) 179–

186.

- [37] R. D. Sakhare et al., “Nanocrystalline SnO₂ thin films: Structural, morphological, electrical transport and optical studies”, *J. Alloys Compd.*, 563 (2013) 300–306.
- [38] F. R. Sensato et al., “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.
- [39] Z. Zhu et al., “Enhanced gas-sensing behaviour of Ru-doped SnO₂ surface: A periodic density functional approach”, *J. Phys. Chem. Solids*, 70 (2009) 1248–1255.
- [40] M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, “Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface”, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 075407.
- [41] P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. L. Alves, and E. F. da Silva, “DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂”, *Theor. Chem. Acc.*, 126(2010)39–44.
- [42] A. Nikiforov *et al.*, “Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO_(x) films obtained by molecular beam epitaxy”, *Appl. Surf. Sci.*, 512 (2020) 145735.
- [43] K. Parlinski, and Y. Kawazoe, "Ab initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure", *Eur. Phys. J. B*, 13 (2000) 679-683.
- [44] S. D. Gupta, S. K. Gupta, P. K. Jha, and N. N. Ovsiyuk, “A first principles lattice dynamics and Raman spectra of the ferroelastic rutile to CaCl₂ phase transition in SnO₂ at high pressure”, *J. Raman Spectrosc.*, 44 (2013) 926–933.
- [45] T. Lan, C. W. Li, and B. Fultz, "Phonon anharmonicity of rutile SnO₂ studied by Raman spectrometry and first principles calculations of the kinematics of phonon-phonon interactions", *Phys. Rev. B*, 86 (2012) 134302.
- [46] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson, "Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 4 (1971) 2421.
- [47] P. S. Percy and B. Morosin, “Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO₂”, *Phys. Rev. B*, 7 (1973) 2779–2786.
- [48] H. Hellwig, A. F. Goncharov, E. Gregoryanz, H. kwang Mao, and R. J. Hemley, “Brillouin and Raman spectroscopy of the ferroelastic rutile-to-CaCl₂ transition in SnO₂ at high pressure”, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 1–7.
- [49] M. E. Striefler and G. R. Barsch, “Elastic, optical, and dielectric properties and their pressure derivatives of rutile-structure oxides in a modified rigid ion approximation”, *Phys. Stat. Sol. B*, 67 (1975) 143–156.
- [50] M. Hammi, O. El Rhazouani, M. Arejda, A. Slassi, "Ab initio study of semi-classic transport coefficients of SnO₂ thermoelectric material", *Chinese J. Phys.*, 55 (2017) 187–194.
- [51] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins, I. Ferreira, "SnO₂ thin film oxides produced by rf sputtering for transparent thermoelectric devices", *Materials Today: Proceeding*, 2 (2015) 647-653.
- [52] D. M. Rowe, "Thermoelectrics handboock macro to nano", Taylor & Francis, United State, 2006.

- [53] L. D. P. Lopez, "Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Technique et Modélisation", *Thèse de doctorat à l'université Bordeaux I, France*, 2004.
- [54] F. Righini, A. Cezarliyan, "Pulse method of thermal diffusivity measurements", *High Temp-High Press*, 5 (1973) 481.
- [55] C. L. Chien, C. R. Westgate, "The Hall effect and its applications", Springer, New York, 1979.
- [56] H. Zakaryan, V. Aroutiounian, "CO Gas Adsorption on SnO₂ Surfaces: Density Functional Theory Study", *Sensors & Transducers*, 212 (2017) 50–56.
- [57] H. Zakaryan, "Adsorption of the H and H₂O on SnO₂ Surfaces in an O₂ Environment: Density Functional Theory Study", *Armen. J. Phys.*, 9 (2016) 283–293.
- [58] M. Habgood, N. Harrison, "An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide", *Surf. Sci.*, 602 (2008) 1072–1079.
- [59] A. Beltran, J. Andres, E. Longo, E. R. Leite, "Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth", *App. Phys. Lett.*, 83 (2003) 635.
- [60] Y. Jiang, C. H. Xu, G. Q. Lan, "First-principles thermodynamics of metal-oxide surfaces and interfaces: A case study review", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23 (2013) 180–192.
- [61] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, "First-Principles Study of NO_x and SO₂ Adsorption onto SnO₂ (110)", *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) H675-H680.
- [62] P. A. Mulheran, J. H. Harding, "The stability of SnO₂ surfaces," *Modelling Siml. Mater. Sci. Eng.*, 1 (1992) 39-43.
- [63] B. Slater, C. Richard, A. Catlow, D. H. Gay, D. E. Williams, V. Dusastre, "Study of Surface Segregation of Antimony on SnO₂ Surfaces by Computer Simulation Techniques", *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 10644–10650.
- [64] Y. Liu, E. Koep, M. Liu, "A highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition", *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3997–4000.
- [65] D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik, "Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110)-1x1 surface", *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 20899.
- [66] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, "Surface morphologies of SnO₂(110)", *Surf. Sci.*, 529 (2003) 295–311.
- [67] M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, "Theoretical study of oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces", *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 1–8.
- [68] Y. B. Xue, Z. A. Tang, "Density functional study of the interaction of CO with undoped and Pd doped SnO₂(110) surface", *Sensors Actuators B*, 138 (2009) 108–112.
- [69] T. Bredow, G. Pacchioni, "NO adsorption on the stoichiometric and reduced SnO₂(110) surface", *Theor. Chem. Acc.*, 114 (2005) 52–59.
- [70] M. Melle-Franco, G. Pacchioni, "CO adsorption on SnO₂ (110): Cluster and periodic ab initio calculations", *Surf. Sci.*, 461 (2000) 54–66.
- [71] I. Manassidis, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich, M. J. Gillan, "The structure of the stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surface", *Surf. Sci.*, 339 (1995) 258–271.
- [72] J. Oviedo, M. J. Gillan, "The energetics and structure of oxygen vacancies on the SnO₂ (110) surface," *Surf. Sci.*, 467 (2000) 35–48.
- [73] F. Trani, M. Causà, D. Ninno, G. Cantele, V. Barone, "Density functional study of oxygen

- vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites”, *Phys. Rev. B*, 77 (2008)1–9.
- [74] J. M. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J. M. Gilles, “Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 2460–2466.
- [75] A. Robina, E. Germán, M. E. Pronsato, A. Juan, I. Matolínová, V. Matolín, “Electronic structure and bonding of small Pd clusters on stoichiometric and reduced SnO₂(110) surfaces,” *Vacuum*, 106 (2014) 86–93.
- [76] Y. M. Lu *et al.*, “Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass”, *Vacuum*, 122 (2015) 347–352.
- [77] A. Ammari, M. Trari, N. Zebbar, “Transport properties in Sb-doped SnO₂ thin films: effect of UV illumination and temperature dependence”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 89 (2019) 97–104.
- [78] V. Agrahari, M. C. Mathpal, M. Kumar, A. Agarwal, “Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO₂ nanoparticles”, *J. Alloys Compd.*, 622 (2015) 48–53.
- [79] P. Sangeetha, V. Sasirekha, V. Ramakrishnan, “Micro-Raman investigation of tin dioxide nanostructured material based on annealing effect”, *J. Raman Spectrosc.*, 42 (2011) 1634–1639.
- [80] G. Kozma, Á. Kukovecz, Z. Kónya, “Spectroscopic studies on the formation kinetics of SnO₂ nanoparticles synthesized in a planetary ball mill”, *J. Mol. Struct.*, 834–836 (2007) 430–434.
- [81] L. P. Chikhale *et al.*, “Effect of Bi doping on structural, morphological, optical and ethanol vapor response properties of SnO₂ nanoparticles”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 27 (2014) 121–129.
- [82] D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The structure and properties of water", Oxford University Press, (1969).
- [83] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, “Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides”, *Spec. Lett.*, 12 (1972) 477-487.
- [84] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, “Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides”, *J. Mol. Stru.*, 19 (1973) 579-589.
- [85] D. Kohl, “Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices”, *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 71–113.
- [86] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, “Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂”, *Surf. Sci.*, 86 (1979) 335–344.
- [87] T. Seiyama, "Chemical Sensor Technology", Vol. 1, 1 ed., Elsevier Science, 1988.
- [88] S. R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", 2 ed., Plenum Press, New York, 1977.
- [89] K. D. M. Harris, P. P. Edwards, "Turning points in solid-state, materials and surface science: A Book in Celebration of the life and work of sir John Meurig Thomas", RSC, UK, 2008.
- [90] S. Wicker, M. Guiltat, U. Weimar, A. Hémercyck, “Ambient Humidity Influence on CO Detection with SnO₂ Gas Sensing Materials . A Combined DRIFTS/DFT Investigation”, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2018) 25064-25073 .
- [91] P. Ganesh, P. R. C. Kent, G. M. Veith, “Role of hydroxyl groups on the stability and catalytic activity of Au clusters on a rutile surface”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 2918–2924.

- [92] A. V. Marikutsa, M. N. Rumyantseva, L. V. Yashina, A. M. Gaskov, "Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂", *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 2389–2399.
- [93] P. A. Christensen et al., "An in situ FTIR spectroscopic and thermogravimetric analysis study of the dehydration and dihydroxylation of SnO₂: the contribution of the (100), (110) and (111) facets", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 22990–22998.
- [94] P. G. Harrison, A. Guest, "Tin oxide surfaces", *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. I*, 83 (1987) 3383–3397.
- [95] B. Orel, U. Lavrenčič-Štankgar, Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec, M. Kosec, "Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂:Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route", *J. Non. Cryst. Solids*, 167 (1994) 272–288.
- [96] E. W. Thornton, P. G. Harrison "Tin oxide surfaces. Part 1.—Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide" *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. I*, 71 (1975) 461–472.
- [97] R. T. Presecatan, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, "Drying of SnO₂ hydrogels: effect of the electrolyte", *J. Non-Cryst. Solids*, 148 (1992) 340–345.
- [98] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, D. V. Silva, S. H. Pulcinelli, "Effect of electrolyte on the gelation and aggregation of SnO₂ colloidal suspensions", *J. Non. Cryst. Solids*, 148 (1992) 67–73.
- [99] G. Ghiotti, A. Chiorino, W. X. Pan, "Surface chemistry and electronic effects of H₂ (D₂) on pure SnO₂ and Cr-doped SnO₂", *Sensors Actuators B*, 16 (1993) 367–371.
- [100] S. Emiroglu, N. Bârsan, U. Weimar, V. Hoffmann, "In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂", *Thin Solid Films*, 391 (2001) 176–185.
- [101] Monoxyde de Carbone, Fiche toxicologique n°47, 2020 (www.inrs.fr/fichetox).
- [102] K. P. Huber, G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure VI. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand, Rheinhold, 1979.
- [103] Z. Lu, D. Ma, L. Yang, X. Wang, G. Xu, Z. Yang, "Direct CO oxidation by lattice oxygen on the SnO₂ (110) surface: a DFT study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 12488–12494.
- [104] D. C. Sorescu, D. L. Thompson, M. M. Hurley, C. F. Chabalowski, "First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe (100) surface", *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 354161–3541613.
- [105] N. Sergent, P. Gelin, L. Périer-Camby, H. Praliaud et G. Thomas, "Study of the interactions between carbon monoxide and high specific surface area tin dioxide", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 72 (2003) 1117–1126.
- [106] E. Wigner, "On the interaction of electrons in metals", *Phys. Rev.* 46 (1934) 1002–1011.
- [107] J. C. Slater, G. F. Koster, "Simplified LCAO method for the periodic potential problem", *Phys. Rev.* 94 (1954) 1498–1524.
- [108] W. Heisenberg, "Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik", *Zeitschrift für Phys.*, 38 (1926) 411–426.
- [109] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. theory and methods", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 89–110.

- [110] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Z. Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [111] C. Møller, M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems", *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618-622.
- [112] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [113] M. Born, R. J. Oppenheimer, "On the quantum theory of molecules", *Ann. Phys.*, 84 (1927) 457.
- [114] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (1927) 542-548.
- [115] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", *Zeitschrift für Phys.*, 48 (1928) 73-79.
- [116] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376-385.
- [117] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effect", *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1133-1138.
- [118] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *J. Phys.* 58 (1980) 80-159.
- [119] C. Filippi, D. J. Singh, C. J. Umrigar, "All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors", *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 14947-14951.
- [120] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372-1377.
- [121] J. Muscat, A. Wander, N. M. Harrison, "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory", *Chem. Phys. Lett.*, 342 (2001) 397-401.
- [122] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev.*, 38 (1988) 3098-3100.
- [123] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785-789.
- [124] J. P. Perdew, P. Ziesche, H. Eschrig, "Electronic structure of solids", Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [125] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.
- [126] J. C. Slater, "Atomic shielding constants", *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57-64.
- [127] S. F. Boys, "Electronic wave functions. I. A General method of calculation for the stationary states of any molecular system", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 200 (1950) 542-554.
- [128] C. Pisani, "Quantum-Mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials", University of Torino, Springer, 1996.
- [129] P.J. Hay, W.R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals", *J. Chem. Phys.*, 82(1985)299-310.
- [130] M. T. Dove, "Introduction to the theory of lattice dynamics", University of Cambridge, 12 (2011) 123-159.

- [131] M. A. Stroschio, M. Dutta, "Phonons in nanostructures", Cambridge University Press, (2001).
- [132] S. Kenouche, "Physico-chemie des surfaces et catalyse hétérogène", Université de Biskra, Algérie, 2016.
- [133] P. Bechthold, M. E. Pronsato, C. Pistonesi, "DFT study of CO adsorption on Pd-SnO₂ (110) surfaces", *App. Surf. Sci.*, 347 (2015) 291-298.
- [134] K. R. Hahn, A. Tricoli, G. Santarossa, A. Vargas, A. Baiker, "First Principles Analysis of H₂O Adsorption on the (110) Surfaces of SnO₂, TiO₂ and Their Solid Solutions", *Langmuir*, 28 (2012) 1646-1656.
- [135] J. M. Ziman, "Electrons and phonons, The theory of transport phenomena in solids", Oxford University Press, USA (2001).
- [136] M. Fourier, "Theorie analytique de la chaleur", Chez Firmin didot, père et fils, Paris, 1822.
- [137] J. P. Holman, "Heat transfer", McGraw-Hill, New York, ed 10, 2010.
- [138] F. J. Blatt, "Physics of electronic conduction in solids", McGraw-Hill, New Work, 1968.
- [139] E. Altenkich, "Elektrothermische kälteerzeugung and reversible elektrische heizung", *Physika. Z.*, 12 (1911) 920-924.
- [140] T. J. Seebeck, "Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz", *Ann. Der. Phys.*, 82 (1826) 133-160.
- [141] N. F. Mott, H. Jones, "The theory of the properties of metals and Alloys", Oxford University Press-Dover Publications, New York, 1958.
- [142] G. D. Mahan, J. O. Sofo, "The best thermoelectric", *App. Phys. Sci.*, 93 (1996)7436-7439.
- [143] R. Franz, G. Wiedemann, "Ueber die Wärme leitungs-fähigkeit der metale", *Ann. Der. Phys. Und. Chemie*, 8 (1853) 139.
- [144] C. Kittel, "Introduction to solid state physic", John Wiley & Sons. Inc, United State, 8ed, 2005.
- [145] G. S. Nolas, H. J. Goldsmid, "Thermal conductivity of semiconductors. In: Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications", Springer, 2004.
- [146] www.xcrysden.org.
- [147] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti et al., "CRYSTAL17 user's manual". University of Torino, 2018.
- [148] P. Durand, J. C. Barthelat, "A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids", *Theoret. Chim. Acta*, 38, (1975) 283-302.
- [149] A. Otero-de-la-Roza, G. A. DiLabio, "Transferable tom-centered potentials for the correction of basis set incompleteness errors in density-functional theory", *J. Chem. Theory Comput.*, 13 (2017) 3505-3524.
- [150] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785-789.
- [151] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648-5652.
- [152] V. A. Gercher, D. F. Cox, "Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂ (110) surfaces", *Surf. Sci.*, 322 (1995) 177-184.

- [153] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, J. O. Sofo, "Comparisons of multilayer H₂O adsorption onto the (110) surfaces of r-TiO₂ and SnO₂ as calculated with density functional theory", *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 11616–11624.
- [154] M. Eslamian, A. Salehi, E. Nadimi, "The role of oxygen vacancies on SnO₂ surface in reducing cross-sensitivity between ambient humidity and CO: A first principles investigation", *Surf. Sci.*, 708 (2021) 121817.
- [155] X. Wang, H. Qin, Y. Chen, J. Hu, "Sensing mechanism of SnO₂ (110) surface to CO: density functional theory calculations", *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 28548-28561.
- [156] G. Santarossa, K. Hahn, A. Baiker, "Free energy and electronic properties of water adsorption on the SnO₂ (110) surface", *Langmuir*, 29 (2013) 5487-5499.
- [157] R. G. Egdell, "Oxygen deficiency and V and Sb doping in TiO₂ and SnO₂: influences on surface electronic structure", *Key Engineering Materials*, 111 (1995) 11-38.
- [158] M. Patel, F. F. Sanches, G. Mallia, N. M. Harrison, "A quantum mechanical study of water adsorption on the (110) surfaces of rutile SnO₂ and TiO₂: investigating the effects of intermolecular interactions using hybrid-exchange density functional theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 21002.
- [159] J. Goniakowski, M. J. Gillan, "The adsorption of H₂O on TiO₂ and SnO₂ (110) studied by first-principles calculations", *Surf. Sci.*, 350 (1996) 145-158.
- [160] A. Michaelides, P. Hu, "A density functional theory study of hydroxyl and the intermediate in the water formation reaction on Pt", *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 513-519.
- [161] F. Ciriaco, L. Cassidei, M. Cacciatore, G. Petrella, "First principle study of processes modifying the conductivity of substoichiometric SnO₂ based materials upon adsorption of CO from atmosphere", *Chem. Phys.*, 303 (2004) 55–61.
- [162] A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rérat, H. Belkhir, "Structural and electronic properties of Sb-doped SnO₂ (110) surface: A first principles study", *Appl. Surf. Sci.*, 284 (2013) 581–587.
- [163] M. A. Z. G. Sial, et al., "Synthesis and Time-resolved Photoluminescence of SnO₂ Nanorods", *J. Molecular Structure*, 1144 (2017) 355-359.
- [164] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T. Sinha, "A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 (2015) 751-760.
- [165] L. K. Gaur, "Observations of phonon anharmonicity and microstructure changes by the laser power dependent Raman spectra in Co doped SnO₂ nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, 831 (2020) 154836.
- [166] S. K. Tammina, B. K. Mandal, N. K. Kadiyala, "Photocatalytic degradation of methylene blue dye by nonconventional synthesized SnO₂ nanoparticles", *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10 (2018) 339-350.
- [167] N. Chen, "Enhanced photocatalytic performance of Ce-doped SnO₂ hollow spheres by a one-pot hydrothermal method", *Inorganic Chemistry Communications*, 132 (2021) 108848.
- [168] K. K. Nair et al., "Synthesis and evaluation of optical and antimicrobial properties of Ag-SnO₂ nanocomposites", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 535 (2018) 338-343.

- [169] K. C. Suresh et al., "Green synthesis of SnO₂ nanoparticles using *Delonix elata* leaf extract: Evaluation of its structural, optical, morphological and photocatalytic properties", *Discover Appl. Sci.*, 2 (2020) 1735.
- [170] D. Degler, B. Junker, F. Allmendinger, U. Weimar, N. Barsan, "Investigations on the temperature dependent interaction of water vapor with tin dioxide and its implications on gas sensing", *ACS Sens.*, 5 (2020) 3207-3216.
- [171] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, "SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature", *Catalysis Lett.*, 64 (2000) 125–128.
- [172] N. Sergent et al., "FTIR study of low-temperature CO adsorption on high surface area tin (IV) oxide: Probing Lewis and Brønsted acidity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 4802–4808.
- [173] S. Li, Z. Lu, Z. Yang, X. Chu, "The sensing mechanism of Pt-doped SnO₂ surface toward CO: A first-principle study", *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 83–92.
- [174] A. V. Bandura, J. O. Sofo, J. D. Kubicki, "Derivation of force field parameters for SnO₂-H₂O surface systems from plane-wave density functional theory calculations", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8386-8397.
- [175] N. Bouchelarem, F. Bouamra, M. Derbal, M. Rérat, "Structural, electronic, and thermoelectric properties of hydroxyl groups adsorption on SnO₂ (110) surface: A first principles study", *Surf. Interface Anal.*, 55 (2023) 1–10.

ANNEXE 1

Les bases d'orbitales atomiques (BS) utilisées dans notre calcul :

208 2

BARTHELAT

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

1 1

0 0 3 1. 1.

7.0340630 0.0704520

1.0647560 0.4078260

0.2365590 0.6477520

206 3

DURAND

0 1 2 4. 1

2.927124 -0.146932 0.165474

0.659924 0.416847 0.487652

0 1 1 0. 1

0.20 1.0 1.0

0 3 1 0. 1

0.80 1.0

ANNEXE 2

« INPUT .d3 » utilisée pour le calcul des propriétés thermoélectriques de la surface SnO₂ (110) propre et en présence de VO_{2c} et d'adsorbats.

NEWK

150 150

1 0

BOLTZTRA

TDFRANGE

-9 +9 0.01

MURANGE

-9 +9 0.01

TRANGE

550. 850. 100.

RELAXTIME

10

END

END