

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**

Département de Physique

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Physique des Matériaux et Composants

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET  
ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE COUCHES MINCES  
D'OXYDE D'ETAIN AVEC UN DEFICIT EN OXYGENE ET  
CONTENANT DES IMPURETES D'ANTIMOINE :  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$  ....**

Par

**BOUCHAIB Fatma**

Devant le jury composé de

M. BENTAIBA	Professeur, U. de Blida	Président
A. CHIKOUCHE	Professeur, UDES, Bousmail	Examineur
R. BELAL	Professeur, U. Blida	Examineur
K. FERDJANI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur
A. BOUMEDDIENE	Chargé de Cours, U. de Blida	Co-promoteur

Blida, Juin 2008

## REMERCIEMENTS

Par cette première page, je tiens à dédicacer ce manuscrit à toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue pendant ces quatre dernières années.

Je remercie sincèrement, Pr. K. FERDJANI promoteur et directeur du Laboratoire de Surfaces, interfaces et couches minces (LASICOM), pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour la préparation de mon mémoire.

Je suis très reconnaissante au Pr. M. BENTAIBA d'avoir accepté de présider le Jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

J'adresse des remerciements particuliers au Pr. R.BELAL, professeur à l'Université Saad Dahleb, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Pr. A.CHIKOUCHE, professeur à UDES de Bousmaïl d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire et je l'en remercie.

Merci A. BOUMEDDIENE pour avoir encadré ce mémoire. J'ai pu bénéficier de votre profonde Connaissance du domaine, de vos conseils et commentaires toujours constructifs, qui ont permis de faire avancer le travail plus loin que je ne l'imaginais. Votre patience, votre disponibilité et gentillesse ont largement contribué à me laisser un excellent souvenir de mon passage au LASICOM.

Je remercie vivement M<sup>me</sup> F.BOUAMRA et M<sup>elle</sup> A.ALI MESSAOUD membres de du laboratoire LASICOM pour leur aide et leur disponibilité.

Je remercie également l'équipe des informaticiens : Mr D. MENACER professeur de système à INI, M<sup>elle</sup> M.BAKALEM pour leur aide dans le domaine informatique.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire « LASICOM » ainsi qu'à mes amis thesards, passés et présents.

Je ne peux clore ces lignes sans une pensée pour mes proches, ma Famille. Une attention toute particulière va à mon grand-père, mes parents, Sidali qui m'ont soutenue et m'ont encouragé.

## RESUME

Nous avons présenté dans ce travail une étude théorique de l'évolution en fonction de la teneur en antimoine et en oxygène des propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de l'oxyde d'étain. L'étude entreprise utilise la théorie de la fonctionnelle densité périodique SCF-LCAO-DFT/ B3LYP périodique. La surface (110) est représentée par le modèle slab périodique. Les ions Sb sont incorporés par substitution aux ions Sn de la surface (110) dans un rapport  $0 \leq \text{Sb/Sn} (\%) \leq 25$ . La substitution des ions Sb aux ions Sn entraîne une reconstruction de la surface (110). L'analyse de la population de Mulliken et de la densité de charge montre une similitude entre les effets de la relaxation, de la présence de sites d'oxygène vacants et celui des ions Sb sur la structure électronique en surface. Les trois effets favorisent le caractère ionique de la liaison Sn-O si celle-ci est située dans le plan de la surface (110) et covalent si elle est portée par le plan perpendiculaire à la surface (110). Lorsque la concentration des ions Sb est dans un rapport  $4.34 \leq \text{Sb/Sn} (\%) \leq 14.28$ , la surface (110) présente une conductivité électrique optimale.

## ملخص

قمنا من خلال هذا العمل بدراسة الخصائص الهندسية و الالكترونية و الطاقوية للسطح  $\text{SnO}_2(110):\text{Sb}$  و هذا بتطبيق نظرية دالة الكثافة SCF-LCAO-DFT/ B3LYP الدورية بينا بان وجود الايونات Sb يؤثر على استرخاء السطح و يؤدي إلي إعادة بنائه. يستنتج من خلال تحليل توزيع الشحن ل Mulliken و كثافة الشحن بان تأثير Sb على ميزة الرابطة Sn-O مرتبطا بوضعية الفجوة حيث يوجد الايون O. حساب طاقة السطح يبين أن السطح  $\text{SnO}_2(110)$  يكون اثر استقرار عند احتوائه على الايونات Sb. استنتجنا من دراسة بنية شريط الطاقة أن النسب:  $4.34 \leq \text{Sb/Sn} (\%) \leq 14.28$  تؤدي إلى توصيلية كهربائية مثلي.

## Abstract

We have used the density functional theory at the B3LYP level in order to study SnO<sub>2</sub>/Sb doped (110) surface and have investigated the structural, electronic and energy band properties of these oxides. The substituted Sb lead to a reconstruction of the surface (110). Doping of these oxides surfaces increasing their suitability. The Mulliken population and charge density analysis show a similarity between the effects of relaxation, oxygen vacancies sites and the substituted Sb on the surface structure electronic. The three effects promote the Ionic Sn-O character when it is located in the plane of the surface (110) and covalent character when it is carried by the perpendicular plane to the surface (110). When the Sb concentration is in a ratio  $4.34 \leq \text{Sb/Sn}(\%) \leq 14.28$ , the surface (110) present an optimal electrical conductivity.

# TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES FIGURES

INTRODUCTION .....	14
L'ETAT DE L'ART SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE L'OXYDE D'ETAIN .....	17
1.1 Introduction .....	17
1.2 Propriétés de l'oxyde d'étain en couche mince .....	17
1. 2.1 Structure cristalline .....	17
1.2.2 Électriques .....	18
1.3 Propriétés structurales et électroniques de la surface de l'oxyde d'étain .....	19
1.3.1 Relaxation et distorsion .....	19
1.3.2 Surface (110) de l'oxyde d'étain .....	20
1.4 Applications .....	23
METHODES DE CALCUL .....	24
2.1 Introduction .....	24
2.2 Approximation de Hartree Fock(HF) périodique .....	24
2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité .....	28
2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA – LSDA) .....	30
2.3.2 Approximation de gradient généralisé (GGA): .....	31
2.3.3 Fonctionnelles hybrides .....	32
2.3.4 Méthodes DFT et SCF .....	33
2.3.5 Succès et limites de la DFT .....	33
2.4 Bases de fonctions orbitales atomiques (O.A) .....	34
ETUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES DE LA SURFACE DE L'OXYDE D'ÉTAIN (110) CONTENANT DES IONS D'ANTIMOINE .....	35

3.1 Introduction .....	35
3.2 Détails de calcul .....	35
3.3 Résultats et discussion .....	43
3.3.1 Propriétés structurales.....	43
3.3.1.1 Relaxation.....	43
3.3.1.2 Reconstruction.....	49
3.3.1.3 Géométrie des modèles de phases $\text{SbO}_{2y}$ , $\text{Sb}_2\text{O}_{3\pm x}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_{5\pm x}$ .....	51
3.3.1.4 Stabilité des structures géométriques d'équilibre:.....	53
3.4 Propriétés électroniques .....	58
3.4.1 Liaison Sn-O.....	58
3.4.1.1 Effet de la relaxation .....	58
3.4.1.2 Effet de la présence de sites $\text{O}_{(3c)}$ vacants.....	62
3.4.1.3 Effet de la substitution des ions Sb aux ions Sn .....	64
3.4.2 Liaisons Sb-O.....	72
3.4.3 Structure de bandes d'énergie.....	76
3.4.3.1 Effet de la relaxation .....	76
3.4.3.2 Effet des sites $\text{O}_{(3c)}$ vacants .....	79
3.4.3.3 Effet de la substitution des ions Sb aux ions Sn .....	80
3.4.3.4 Energie de gap.....	96
3.4.3.5 Conclusion : .....	97
CONCLUSION.....	98
REFERENCES .....	100

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain	18
Figure 1.2	Evolution en fonction de la concentration d'antimoine des propriétés électriques de la surface de $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$	22
Figure 3.1	Supercellule orthorhombique $(4 \times 2 \times 3)_p$ du modèle slab périodique de	37
Figure 3.2	Diagramme de phases de l'oxyde d'antimoine	38
Figure 3.3	Modèles slab (a), (b) et (c) de la surface (110) de l'oxyde d'étain Contenant des ions Sb avec des modèles de phases $\text{Sb}_2\text{O}(5 \pm x)(3 \pm x)$ , $\text{SbO}_{2 \pm y}$ et des sites $\text{O}(3c)$ vacants (x) périodiques de périodes $(4 \times 1)_p$ et $(1 \times 1)_p$	40
Figure 3.4	Positions des sites de substitution Sn occupés par l'ion Sb (couleur)	42
Figure 3.5	Relaxation des structures géométriques d'équilibre de la surface (110) de l'oxyde d'étain (A) stoechiométrique (B) contenant des ions Sb ( $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34\%$ ) de la phase $\text{Sb}_2\text{O}(3 \pm x)(5 \pm x)$ (C) avec des sites $\text{O}(3c)$ vacants et contenant des ions Sb ( $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34\%$ ) de la phase $\text{Sb}_2\text{O}(3 \pm x)(5 \pm x)$	45
Figure 3.6	La Surface (110) de l'oxyde d'étain reconstruite $(2 \times 2)_p$ par la présence de sites $\text{O}(3c)$ vacants et la substitution d'ions Sb aux ions Sn ( $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34$ ).	50
Figure 3.7	Paramètres géométriques $a_i$ et $\alpha_i$ de (a) la liaison Sb-O et structures géométriques d'équilibre de la (b) valentinite, (c) senarmentite et (d) des clusters d'oxyde d'antimoine $\text{Sb}_{10}\text{O}_{15 \pm nx}$ (couleur verte).	52
Figure 3.8	Densité de la charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) au voisinage des sites $\text{Sn}(5c)$ et $\text{Sn}(6c)$ des plans réticulaires (110) et $(1\bar{1}0)$ de la surface (110) Stoechiométrique de l'oxyde d'étain non relaxée et relaxée.	61
Figure 3.9	Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) avec des sites $\text{O}(3c)$ vacants (modèles de reconstruction (b) : $(4 \times 1)_p$ et (c) : $(1 \times 1)_p$ ).	63

- Figure 3.10 Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) contenant des ions d'antimoine avec un rapport Sb/Sn =(A)4.34% et (B)25% ( $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)(5\pm x)}$ ). 68
- Figure 3.11 Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) contenant des ions Sb avec un rapport Sb/Sn= 4.34% ( $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) 69
- Figure 3.12 Densité de charge différentielle de la surface (110) contenant des ions Sb dans un rapport Sb/Sn= 4.34% (phases  $\text{SbO}_{2\pm y}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)(5\pm x)}$ ) avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p). 70
- Figure 3.13 Densité de charge différentielle de la surface (110) contenant des ions Sb dans un rapport Sb/Sn= 25% avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p). 71
- Figure 3.13 Evolution de l'ionicité et de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn des ions Sb et O de la surface de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p). 73
- Figure 3.15 Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) dans un rapport Sb/Sn =4.34% des liaisons  $\text{O}_{(3c)}\text{-Sb-O}_{(3c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}\text{-Sb-O}_{s(2c)}$  74
- Figure 3.16 Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) dans un rapport Sb/Sn =25% des liaisons  $\text{O}_{(3c)}\text{-Sb-O}_{(3c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}\text{-Sb-O}_{s(2c)}$ . 75
- Figure 3.17 Structure de bandes d'énergie et densité d'état totale (DOS) de la surface (110) de l'oxyde d'étain (A) relaxée, (B) non relaxée et (C) de l'oxyde d'étain bulk. Table 3.14 : Résumé des paramètres de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique (a) non relaxée, (b) relaxée et de l'oxyde d'étain bulk. 77
- Figure 3.14 Résumé des paramètres de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique (a) non relaxée, (b) relaxée et de l'oxyde d'étain bulk. 78
- Figure 3.18 Densités d'états totale (DOS) et projetée (LDOS) sur les 3 périodes de plan atomique  $L_{1,2,3}$ ,  $L_{4,5,6}$  et  $L_{7,8,9}$  de la surface (110) stoechiométrique (a), relaxée et (b) non relaxée de l'oxyde d'étain 78
- Figure 3.19 Densités d'états projetée sur les ions Sn et O de la période des plans atomiques externe ( $L_{123}$ ) de la surface (110) stoechiométrique, (a) relaxée et (b) non relaxée de l'oxyde d'étain. 79
- Figure 3.20 Structure de bandes d'énergie et densité d'état totale de la surface (110) (a) stoechiométrique et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p). 80
- Figure 3.21 Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn et O de la surface (110) stoechiométrique et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p) 81
- Figure 3.22 Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34 ; 9.09 ; 14.28 ; 20 et 25. La colonne de droite représente la structure de

	bandes d'énergie et la densité d'états correspondante au voisinage de la bande interdite	83
Figure 3.23	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) (a) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase $SbO_{2\pm y}$ ) dans un rapport Sb/Sn=0%,4.34% et 9.09%.	84
Figure 3.24	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn=0%,4.34% et 9.09%.	85
Figure 3.25	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) (a) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn=0%,14.28% et 25% .	86
Figure 3.26	Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) (a) stoechiométrique contenant des ions Sb(phase $SbO_{2\pm y}$ ) dans un rapport reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).	88
Figure 3.27	Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) (a) stoechiométrique contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).	89
Figure 3.28	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) contenant des ions Sb (phase $SbO_{2\pm y}$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34 ; 9.09% et des sites $O_{(3c)}$ vacants (modèle de reconstruction (b) : (4x1)p)	90
Figure 3.29	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34; 9.09% et des sites $O_{(3c)}$ vacants (modèle de reconstruction (b) : (4x1) p)	91
Figure 3.30	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 14.28 ; 25 et des sites $O_{(3c)}$ vacants ( modèle de reconstruction (b) : (4x1)p)	92
Figure 3.31	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) contenant des ions Sb (phase $SbO_{2\pm y}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 4.34 ; 9.09 et des sites $O_{(3c)}$ vacants ( modèle de reconstruction (c) : (1x1)p)	93
Figure 3.32	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 4.34 ; 9.09 et des sites $O_{(3c)}$ vacants ( modèle de reconstruction (c) : (1x1)p)	94
Figure 3.33	Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 14.28; 25 et des sites $O_{(3c)}$ vacants ( modèle de reconstruction (c) : (1x1)p)	95
Figure 3.34	Evolution en fonction du rapport Sb/Sn de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et de L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) de la surface (110) (a) stœchiométrique et avec des sites $O_{(3c)}$ vacants ( modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p)	97

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Résumé des travaux théoriques sur la surface de l'oxyde d'étain	20
Tableau 1.2	Applications	23
Tableau 3.1	Relaxation et reconstruction en fonction du rapport Sb/Sn de la surface (110) de l'oxyde d'étain: (a) stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).	44
Tableau 3.2	Paramètres de relaxation en fonction du rapport Sb/Sn et de la position des sites de substitution Sn des ions de la surface (110) de l'oxyde d'étain.	46
Tableau 3.3	Paramètres de relaxation en fonction du rapport Sb/Sn des ions de La surface (110) (a) stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).	47
Tableau 3.4	Paramètres de relaxation des ions de la surface (110) Stoechiométrique de l'oxyde d'étain.	48
Tableau 3.5	Variation en fonction du rapport Sb/Sn de la longueur de liaison entre les ions Sb(6c) et O(3c) de la surface (110) de l'oxyde d'étain (a) : stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).	49
Tableau 3.6	Paramètres géométriques de la liaison Sb-O en fonction du rapport Sb/Sn des modèles de surface (a), (b) et (c). Le tableau résume également les valeurs références de la longueur de liaison Sb-O.	54
Tableau 3.7	Angles de liaison O-Sb-O en fonction du rapport Sb/Sn des modèles de surface (a), (b) et (c).	55
Tableau 3.8	Phases et clusters de l'oxyde d'antimoine supportés par la surface (110) l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites O (3c) Vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).	

Tableau 3.9	Energie de surface de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain.	56
Tableau 3.10	Energie de surface en fonction de la concentration en ions Sb substitués aux ions Sn de la de l'oxyde d'étain (a)stoechiométrique et des sites <sub>(3c)</sub> vacants(modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).	57
Tableau 3.11	Ionicité et charge recouvrement des ions Sn et O de la surface ( 110 ) stoechiometrique de l'oxyde d'étain	59
Tableau 3.12	Evolution de l'ionicité et de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn des ions Sn et O de la surface (110) de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites O(3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p )	67
Tableau 3.13	Evolution de l'ionicité et de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn des ions Sb et O de la surface de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites O(3c) vacants ( modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) :(1x1)p).	73
Tableau 3.14	: Résumé des paramètres de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique (a) non relaxée, (b) relaxée et de l'oxyde d'étain bulk.	78

## INTRODUCTION

L'oxyde d'étain existe à l'état massif et en faible dimensionnalité sous forme de couches minces ou agrégats supportés. Dans son état massif, l'oxyde d'étain est un matériau cristallin isolant. Lorsqu'il est déposé en couches minces sur un substrat, il devient conducteur [1-8]. La présence d'un déficit en oxygène explique la transition de l'état isolant vers un état conducteur de l'oxyde d'étain. De plus, les couches minces de l'oxyde d'étain sont transparentes et possèdent une surface stable et sensible au contact de réactants. Grâce à cela, l'oxyde d'étain en couches minces trouve un large champ d'application. Électrodes transparentes dans les cellules solaires, dispositifs optoélectroniques, détecteurs de gaz inflammables et toxique, dépollution électrochimique de l'eau. La performance de tels dispositifs est déterminée par les propriétés morphologiques, structurales et électroniques de la surface des couches minces de l'oxyde d'étain [9-16].

La présence de défauts tels que le déficit en oxygène, la largeur des joints de grains et la porosité sont des paramètres microstructuraux de grande importance. De leur contribution dépend le comportement électrique, optique et la sensibilité chimique des oxydes de métaux. De même l'incorporation d'additifs dans les couches minces d'oxyde d'étain permet de modifier les propriétés intrinsèques de celles-ci. Les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain contenant des additifs sont déterminées par la nature des additifs, la technique et les voies d'incorporation des additifs dans la matrice de l'oxyde d'étain. Les travaux publiés portent dans leur majorité sur l'étude de l'influence d'additifs de nature métallique, sur les propriétés électriques, optiques et la sensibilité chimique des couches minces d'oxyde d'étain [16-30].

L'incorporation des additifs par substitution et insertion affecte différemment les propriétés intrinsèques de l'oxyde d'étain. Des travaux expérimentaux récents ont montré que les propriétés électriques, optiques et la sensibilité chimique de la surface

de l'oxyde d'étain en couches minces dopé antimoine (Sb) dépendent non seulement de la quantité du dopant Sb présente dans la couche mince  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  mais également de la nature des sites occupés par les ions Sb. Selon le taux de dopage, les ions Sb occupent des sites différents. Lorsque le taux de dopage est faible, les ions Sb se substituent aux ions Sn [1, 31-34].

A partir d'un taux de dopage équivalent à un rapport  $\text{Sb}/\text{Sn} \approx 0.05$ , les ions Sb se fixent dans les sites interstitiels pour former des phases  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . C'est dans ce contexte que notre travail se situe. Nous avons tenté d'apporter une contribution à la compréhension des relations empiriques qui existent entre les propriétés structurales, électroniques, le comportement électrique et chimique de la surface de l'oxyde d'étain dopée à l'antimoine. Pour interpréter ces relations empiriques, nous avons présenté nos résultats de calcul ab-initio en fonction des variables qu'on utilise dans l'analyse expérimentale à savoir le déficit en oxygène, le mode d'incorporation de l'additif Sb et le taux de dopage en modifiant le rapport  $\text{Sb}/\text{Sn}$ . Réaliser un taux de dopage dans un rapport  $\text{Sb}/\text{Sn}$  proche de celui de l'expérimental ( $0 \leq \text{Sb}/\text{Sn} \leq 0,05$ ) nécessite l'utilisation de matrices surface assez large. A titre d'exemple d'incorporation d'additif Sb dans un rapport  $\text{Sb}/\text{Sn} = 0.05$  nécessite l'emploi d'une matrice surface contenant un nombre d'atome minimale égale à 144 atomes. L'effort de calcul ab-initio est alors considérable. Pour le réduire, l'emploi d'algorithme de calcul parallèle réparti sur plusieurs microprocesseurs devient une nécessité.

Le sujet de mémoire de magister développé dans le présent manuscrit tient compte des motifs exposés précédemment et se présente comme un prolongement de l'étude expérimentale en cours au laboratoire Lasicom sur l'oxyde d'étain dopé Sb déposé en couche mince par la technique APCVD, dans laquelle, les premiers résultats de caractérisation électrique et d'analyse XRD montrent une saturation de la conductivité électrique en surface pour un taux de dopage en impuretés  $\text{Sb}/\text{Sn} = 0.08$ . Ceci est en contradiction avec l'évolution en fonction du taux de dopage et du déficit d'oxygène de la conductivité électrique. Les résultats de calcul ab-initio présentés dans ce mémoire permettent d'expliquer cette évolution.

Nous présentons dans le premier chapitre l'état de l'art sur l'oxyde d'étain en couche mince. Dans lequel nous avons effectué une synthèse de travaux expérimentaux et théoriques récents.

La procédure de calcul avec un nombre de modèles de potentiels d'échange et de corrélation est décrite dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre comprend après les détails de calcul, l'étude des propriétés structurales et électroniques, avec les commentaires nécessaires, de la surface de l'oxyde d'étain.

Enfin les résultats remarquables et perspectifs sont résumés dans une conclusion générale.

## CHAPITRE 1

### L'ETAT DE L'ART SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE L'OXYDE D'ETAIN

#### 1.1 Introduction

La synthèse d'un nombre important de travaux d'analyse expérimentale et de calcul ab-initio des propriétés structurales et électroniques de la surface de l'oxyde d'étain est présentée dans cette partie. Nous avons surtout focalisé notre effort de recherche sur les paramètres microstructuraux et les additifs qui agissent sur les propriétés électriques en surface.

#### 1.2 Propriétés de l'oxyde d'étain en couche mince

##### 1. 2.1 Structure cristalline

La structure cristalline de l'oxyde d'étain est de type rutile. La cellule, élémentaire, tetragonale (P42/mnm  $a=b=4.737\text{Å}$ ,  $c=3.186\text{Å}$ ), contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre d'oxygène. Les atomes d'étain occupent le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène.

un atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle  $(2a, (1/2, 1/2, 1/2), (0, 0, 0))$ . Les atomes d'oxygène occupent les positions :  $(u, u, 0), (1-u, 1-u, 0), ((1/2)+u, (1/2)-u, 1/2)$  et  $((1/2)-u, (1/2)+u, 1/2)$  avec  $u=0.31$  (Figure 1.1).

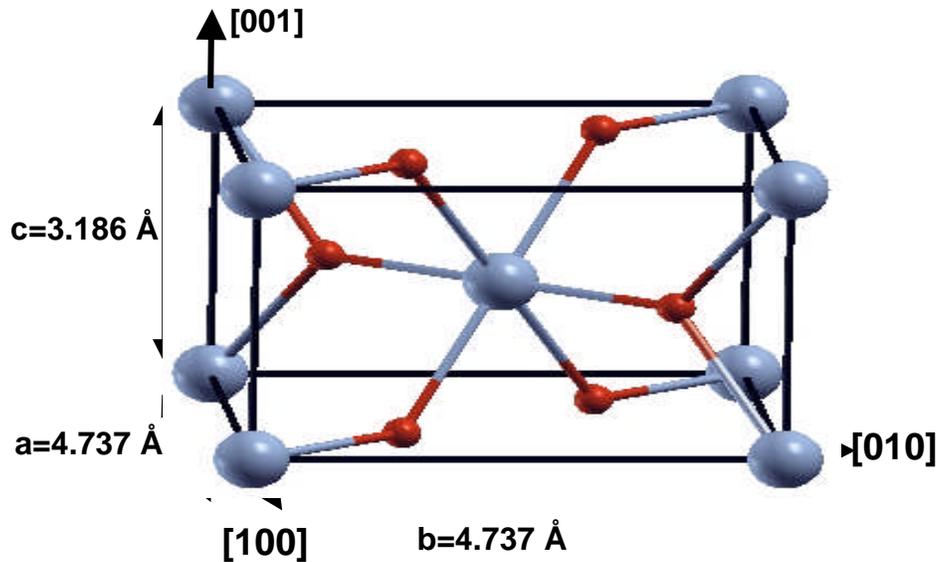


Figure 1. 1 : Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain

### 1.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde d'étain en couche mince est un matériau semi-conducteur de type n. L'existence de sous stœchiométrie en oxygène est à l'origine de son état semi conducteur. La formule cristallographique correspondante est celle d'une structure cristalline non stœchiométrique  $\text{SnO}_{2-x}$  où  $x$  présente l'écart de la stœchiométrie [35-41]. Les lacunes anioniques qui le caractérisent peuvent facilement libérer des électrons de la même façon que l'on introduit des impuretés appelées dopants [41]. Les résultats expérimentaux et théoriques indiquent que son énergie de gap varie entre 2.25eV et 4.3eV. La conductivité électrique et la mobilité des électrons libres sont de l'ordre de  $(80-90) (\Omega\text{cm})^{-1}$  et  $260\text{cm}^2(\text{vs})$ . La mobilité des électrons libres est une fonction décroissante de la température.

En contact avec l'air ambiant, il s'établit à l'interface un équilibre thermodynamique entre l'oxygène gazeux et les ions d'oxygène de l'oxyde d'étain. Dans ces conditions, la concentration en lacunes et donc la conductivité électrique diminuent lorsque la pression partielle d'oxygène augmente [43].

### 1.3 Propriétés structurales et électroniques de la surface de l'oxyde d'étain

#### 1.3.1 Relaxation et distorsion

L'étude des surfaces s'est fortement développée depuis ces dernières années. De nouvelles techniques sont continuellement développées dans le but d'étudier des aspects plus complexes des propriétés de surfaces propres ou avec adsorbât. En effet, dans plusieurs domaines on cherche ainsi à fabriquer des nano structures de manière contrôlée et des arrangements très réguliers et très stables. La surface représente un environnement asymétrique où les atomes ont une coordinance et structure électronique modifiée par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure de la surface peut être différente d'une simple terminaison du cristal cette modification de structure peut se manifester sous la forme d'une relaxation c'est à dire une dilatation ou compression de la distance entre les premières couches atomiques. On peut assister à un changement de structure plus radical où les atomes se déplacent parallèlement ou verticalement à la surface. La maille bidimensionnelle de la couche superficielle est alors différente de celle qu'on obtiendrait pour une terminaison simple du cristal. On parle alors de reconstruction [45]. Dans le cas des métaux, les électrons libres sont délocalisés entre les ions et assurent la neutralité du cristal. On peut de manière formelle attribuer à chaque ion une maille de Wigner-Seitz qui contient la charge électronique correspondante à la surface, on trouve que la densité électronique subit des variations rapides. Cependant les électrons sont libres de réarranger leur distribution dans l'espace pour abaisser leur énergie cinétique [45-46]. Plus la surface est ouverte et plus la relaxation augmente en amplitude relative et en profondeur. En plus d'une relaxation de l'espacement des couches superficielles, certaines surfaces subissent une reconstruction entraînant une perte de symétrie mais sans variation de la densité. Alternativement, une reconstruction peut s'accompagner d'une variation de la densité atomique à la surface. Dans le cas des semi-conducteurs les liaisons chimiques sont dirigées, quand ce type de liaisons est brisé à la suite d'un clivage. La surface créée est métastable ou instable. On s'attend à observer des bouleversements beaucoup plus importants sur la configuration atomique que dans le cas des métaux. La surface tend à se déformer pour saturer les liaisons pendantes en créant de nouvelles liaisons à l'intérieur de la surface. En fait, les reconstructions des surfaces des semi conducteurs sont particulièrement complexes [46].

### 1.3.2 Surface (110) de l'oxyde d'étain

La surface de l'oxyde d'étain parallèle au plan réticulaire (110) est caractérisée par une forte stabilité énergétique et thermodynamique. La stoechiométrie de la surface  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) est une fonction du nombre (n) de couches atomiques :  $n=3$  ; 9(stoechiométrique),  $n= 5 ;7;11$  (non stœchiométrique). La surface stœchiométrique  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110), formée par les ions d'oxygène et d'étain est caractérisée par une forte ionicité. Les ions d'oxygène les plus externes forment des arêtes sous forme de pont perpendiculaire à la direction [001]. Le plan au dessous contient les ions O et Sn [47,50]. Ces derniers occupent deux sortes de sites faisant apparaître un pont d'étain. La surface non stœchiométrique  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) est une structure cristalline lacunaire de l'oxyde d'étain présentant un excès ou un déficit en oxygène [51,60]. La non stoechiométrique  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) est attribuée à la polarisation élevée des ions d'étain et à l'augmentation de la constante diélectrique des couches les plus externes [61-63]. Les résultats théoriques de calcul ab-initio disponibles dans la littérature (Tableau 1.1) montrent que la surface SnO (110) est relaxée mais non reconstruite [64,70]. La structure lacunaire de la surface  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) est caractérisée par une conductivité électrique et une réactivité sensibles à l'environnement gazeux. De ce fait, la surface  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) est le lieu de plusieurs phénomènes physico-chimiques dues aux interactions entre les espèces gazeuses adsorbées et les porteurs de charge en surface.

Tableau 1.1: Résumé des travaux théoriques sur la surface de l'oxyde d'étain

SnO <sub>2</sub>	Non dopé	Dopants
	-	CO, Cu, Zn Ti, Pt, Pb, In...
Propriétés structurales et électroniques étudiées	Structurales : relaxation, reconstruction, stoechiometrie...	
	électroniques : structure de bande, densité d'état, caractère des liaison entre ions, liaisons, énergie du système, énergie de cohésion...	
Propriétés énergétiques	Energies de surface, totale, de cohésion...	
Méthodes de calculs	ab-initio ...	
Modèles géométriques	Slab, Clusters, Bulk, molécules	
Codes de calcul	CRYSTAL98, VASP, CETEP, CASTEP.	

La conductivité électrique de la surface  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110) augmente en contact avec un gaz réducteur (donneurs d'électrons) et elle décroît en contact avec un gaz oxydant (absorbeurs d'électrons) [53-54]. Les paramètres microstructuraux tels que la taille des grains, les joints de grains et les pores contribuent également dans la conductivité électrique et la réactivité en surface  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (110)[33-40].

La surface de l'oxyde d'étain contenant des additifs possède des propriétés extrinsèques différentes. De nombreux travaux expérimentaux ont montré que l'incorporation dans la matrice oxyde d'étain d'une quantité d'additifs appropriée améliore la conductivité et la réactivité en surface (figure1.2). En effet l'incorporation d'impuretés antimoine par substitution augmente la taille des grains et diminue le nombre de joints de grains. Ce qui engendre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge libres. Toutefois, si la teneur en antimoine continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration provoque une diminution de la mobilité [1,8-25].

Ainsi l'augmentation du taux d'impuretés d'antimoine confère à l'oxyde d'étain un comportement diélectrique [10-17] (figure1.2). Ceci est en relation avec la voie d'incorporation suivant laquelle l'additif antimoine est introduit dans la matrice oxyde d'étain. Quand il est en faible quantité, l'additif antimoine s'incorpore dans La matrice oxyde d'étain par substitution et occupe les sites octaédriques de l'étain sous forme  $\text{Sb}^{5+}$ . Lorsque la quantité d'antimoine incorporée augmente, l'excès de charge se localise sur  $\text{Sb}^{5+}$  déjà présent qui est réduit, il s'en suit que les ions  $\text{Sb}^{3+}$  qui apparaissent ne s'incorpore pas par substitution mais se place en position interstitielle. Ce mode d'incorporation s'accompagne de perturbations structurales et la mobilité en surface des porteurs de charge libre chute ce qui engendre une augmentation de la résistivité en surface [1-34].

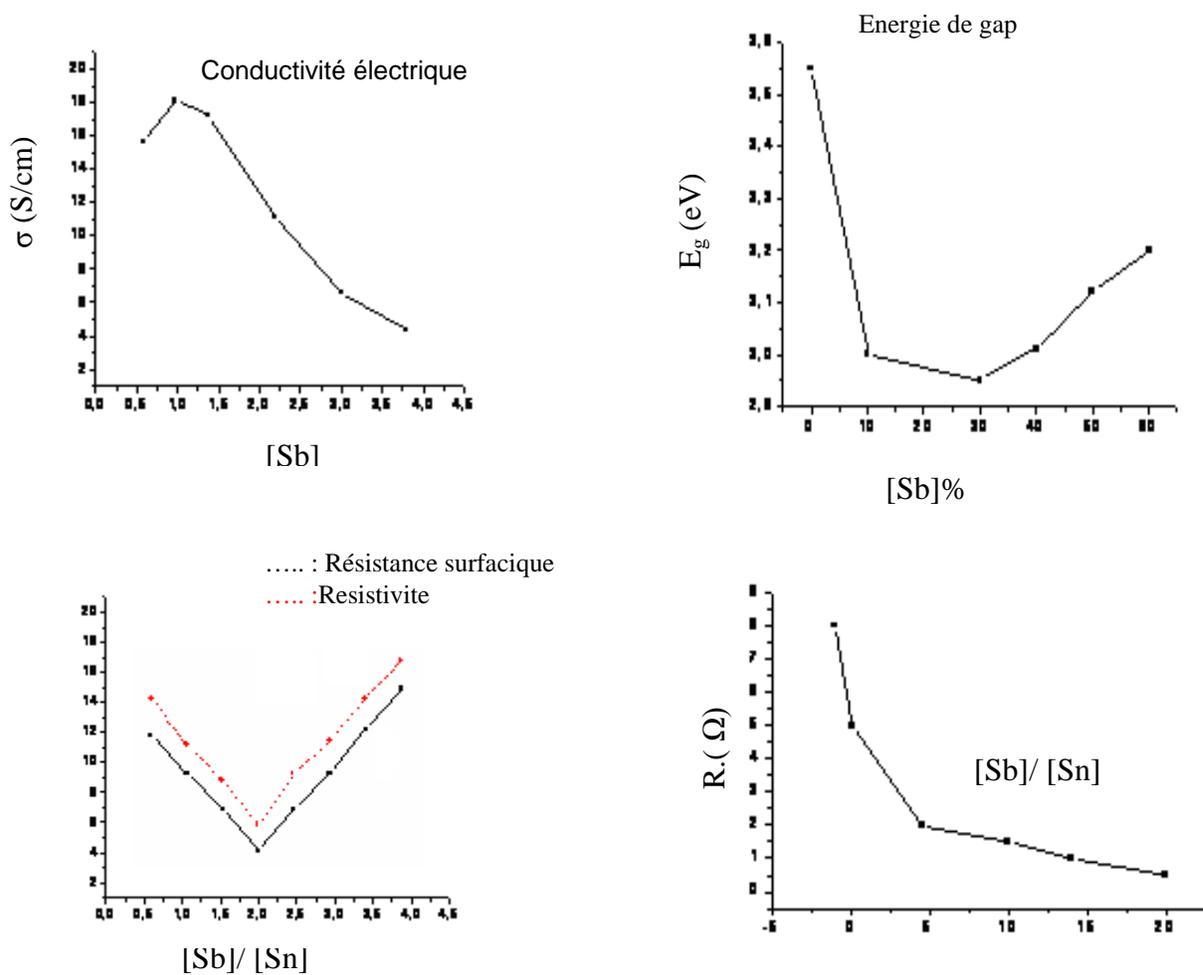


Figure 1. 2 : Evolution en fonction de la concentration d'antimoine des propriétés électriques de la surface de SnO<sub>2</sub> : Sb

## 1.4 Applications

L'oxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques, des couches minces transparentes de l'oxyde d'étain sont déposés sur des substrats afin d'accroître leur résistance mécanique en surface, d'autre fournissent des couches électriquement conductrice qui après un dopage approprié avec l'antimoine ou le fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescent, lampes fluorescentes [1-20]. Enfin, grâce à ces propriétés semi-conductrices l'oxyde d'étain est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz, il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz toxique (CO, H<sub>2</sub>S), et inflammables (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) [51-60]. En outre, le dopage de l'oxyde d'étain par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances, son imprégnation par le platine et du ruthénium diminue sa sensibilité aux variations de température, l'addition du palladium améliore la détection de (CH<sub>4</sub>) à (400-500C°), tout en améliorant la sensibilité, la sélectivité et la stabilité, d'autres applications sont données selon le (tableau 1.2) [1-20], [20-60].

Tableau 1. 2: Applications

<b>Structures</b>	<u>Applications</u>
SnO <sub>2</sub> :Pd SnO <sub>2</sub> :Pt	la détection des gaz polluants (Co, H <sub>2</sub> s), catalyse hétérogène, photo- détecteurs
SnO <sub>2</sub> :Sb SnO <sub>2</sub> :F SnO <sub>2</sub> :In	électrodes transparentes pour cellules solaires, lampes fluorescentes, les céramiques, pare brise chauffante, photo – électrochimie
Sn/SnO <sub>2</sub> Cu/SnO <sub>2</sub>	filtres pour gaz sensor, la détection, cellules photovoltaïques, affichage sur écran plat
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SnO <sub>2</sub>	les céramiques, l'oxydation sélective, l'ammoxydation du propylène en acroléine

## CHAPITRE 2

### METHODES DE CALCUL

#### 2.1 Introduction

Les systèmes physiques à plusieurs particules dont on souhaite souvent étudier les propriétés physico-chimiques sont en général dans une gamme de taille importante. Les méthodes de calcul utilisés sont inspirés de modèles initialement développés en physique moléculaire, physique du solide et en chimie. Une bonne méthode devrait à priori satisfaire certaines conditions : elle doit être conventionnelle, et avoir le bon comportement avec le nombre de particules, le temps de calcul et la mémoire nécessaire ne doivent pas être excessifs avec la taille du système. Cependant, aucune méthode simple ne vérifie tous ces critères suivant la taille du système et les propriétés à étudier [71-72].

Dans ce chapitre, nous présentons deux grandes familles de méthodes de calcul ab-initio (SCF-LCAO) basées sur les approximations de Hartree Fock (HF) et de la fonctionnelle de densité périodique.

#### 2.2 Approximation de Hartree Fock(HF) périodique

L'énergie est une grandeur qui joue un rôle central dans l'étude des systèmes à N corps, des propriétés telles que la stabilité, l'adsorption, la réactivité ...etc. en découlent directement. On l'obtient à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où H,  $\psi$ , E, représentent dans l'ordre l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système à N corps. L'approximation adiabatique permet d'utiliser l'approche qui consiste à traiter séparément les structures électroniques et phononiques d'un système à N corps [73-76]. Le traitement de l'aspect électronique prend en

considération seulement la résolution de l'équation Schrödinger d'un système polyélectronique :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.2)$$

La fonction d'onde et l'Hamiltonien des électrons sont donnés par les expressions :

$$H_e = \sum_{i=1}^n h(r) + \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$h(r) = -\frac{\nabla^2_i}{2} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (2.4)$$

La fonction d'onde  $\Psi_e$  à l'état fondamental est décrite par le déterminant Slater construit par un ensemble de fonctions d'onde O.C ( $\Phi_i$ ) [76] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_n(1) \\ \Phi_1(2)\Phi_2(2)\dots\Phi_n(2) \\ \vdots \\ \Phi_1(n)\Phi_2(n)\dots\Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Où  $r_{ij}$  et  $r_{i\alpha}$  désignent les distances respectives entre les électrons  $i$  et  $j$  et l'électron  $i$  et le noyau  $\alpha$ ,  $Z$  est le nombre atomique du noyau  $\alpha$ .

L'approximation de HF périodique permet de transformer l'équation (2.3) en un système d'équation monoélectronique :

$$F(i)\psi(i) = \varepsilon_i \psi(i) \quad (2.6)$$

Dans laquelle  $F(i)$  et  $\psi(i)$  représentent respectivement l'opérateur de Fock et l'orbitale cristalline (O, C). Les fonctions (O, C) sont décrites par la combinaison linéaire d'O.A (LCAO) [76] :

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_{\mu i} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) \quad (2.7)$$

Où  $\varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g})$  représente une O.A localisée.

$\vec{r}$  désigne le vecteur position d'un électron appartenant à un atome de vecteur position  $\vec{A}_{\mu}$  appartenant à une cellule primitive type W.S de vecteur position  $\vec{g}$ .

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

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.8)$$

Pour réduire l'effort de calcul, Les O.C sont réécrites dans le réseau réciproque sous forme de fonctions de Bloch. Leurs expressions sont établies selon la procédure de Roothan-Pople-Nesbet [75-78] :

$$\psi(\vec{K}_i, \vec{r}) = \sum_{\mu} a_{i\mu}(\vec{K}_i) \varphi_{\mu}(\vec{K}_i, \vec{r}) \quad (2.9)$$

$$\varphi_{\mu}(\vec{K}_i, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{g}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{g}} \quad (2.8)$$

$$\vec{K}_i = S_1 \vec{a}_1^* + S_2 \vec{a}_2^* + S_3 \vec{a}_3^* \quad (2.10)$$

Où  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$  et  $\vec{a}_3^*$  désignent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque et  $\vec{K}_i$  les points spéciaux dans la première zone de Brillouin irréductible (IFBZ) [77]. Les fonctions  $\varphi_i$  sont supposées connues et forment une base d'ordre finie dans laquelle sont projetées les O.C. Les coefficients de linéarité  $a_{i\mu}$  sont calculés à partir des équations Rothaan – Hall :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) a_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.11)$$

$$F(\vec{K}) A(\vec{K}) = S(\vec{K}) A(\vec{K}) E(\vec{K}) \quad (2.12)$$

Avec :

$$F(\vec{K}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{g}} \quad (2.13)$$

Où  $F(\vec{K})$  et  $F(\vec{g})$  représentent respectivement la matrice de Fock dans les réseaux réciproque et direct.

$A(\vec{K})$  et  $S(\vec{K})$  : matrice des vecteurs propres  $a_{i\mu}(\vec{K})$  et de recouvrement entre les fonctions O.A.

$$S(\vec{K}) = \sum_{\vec{g}} S(\vec{g}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{g}} \quad (2.14)$$

Avec :

$$S(\vec{g}) = \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

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

La matrice de Fock dans le réseau direct est la somme des contributions mono -électronique et biélectronique.

$$F_{\mu\nu}(\vec{g}) = H_{\mu\nu}(\vec{g}) + B_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.16)$$

Avec :

$$H_{\mu\nu}(\vec{g}) = T_{\mu\nu}(\vec{g}) + Z_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.17)$$

Dans laquelle les énergies cinétique ( $T_{\mu\nu}$ ) et d'interaction coulombienne entre nucléons

( $Z_{\mu\nu}$ ) sont définies par les intégrales :

$$T_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\frac{1}{2} \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \nabla^2 \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

$$Z_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\sum_{a=1}^N \sum_M \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a - \vec{g}|} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Le terme biélectronique est la somme des termes de coulomb ( $C_{\mu\nu}$ ) et d'échange ( $X_{\mu\nu}$ ).

$$B_{\mu\nu}(\vec{g}) = C_{\mu\nu}(\vec{g}) + X_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.20)$$

Avec:

$$C_{\mu\nu}(\vec{g}) = \sum_{\lambda\rho} \sum_{g'} P_{\lambda\rho}(\vec{g}') \sum_M \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda}(\vec{r}' - \vec{A}_{\lambda} - \vec{M}) \varphi_{\rho}(\vec{r}' - \vec{A}_{\rho} - \vec{M} - \vec{g}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.21)$$

$$X_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\rho} \sum_{g'} P_{\lambda\rho}(\vec{g}') \sum_M \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \varphi_{\lambda}(\vec{r} - \vec{A}_{\lambda} - \vec{M}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\nu}(\vec{r}' - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) \varphi_{\rho}(\vec{r}' - \vec{A}_{\rho} - \vec{M} - \vec{g}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.22)$$

Les indices  $\lambda, \rho$  réfèrent aux O.A de la maille primitive.  $\vec{g}, \vec{g}', \vec{M}$  représentent les vecteurs de translation du réseau direct. Les relations précédentes sont définies en fonction de la matrice densité dont les éléments sont calculés à l'aide de l'intégrale :

$$P_{\lambda\rho}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{\text{ZB}} V_{\text{BZ}}} \int d\vec{K} e^{i\vec{K}\cdot\vec{g}} \sum_{j=1}^2 a_{\lambda j}(\vec{K}) a_{\rho j}(\vec{K}) \theta[\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{K})] \quad (2.23)$$

$\varepsilon_F$  représente l'énergie de Fermi. L'intégration est étendue à tout le volume  $V_{\text{BZ}}$  de la première zone de Brillouin. Le nombre 2 traduit la double occupation des niveaux d'énergie d'un système. L'utilisation de la fonction discrète  $\theta$  indique que seuls les états d'énergie occupés ont une densité non nulle [75-77].

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_g P_{\mu\nu}(\vec{g}) [F_{\mu\nu}(\vec{g}) + T_{\mu\nu}(\vec{g}) + Z_{\mu\nu}(\vec{g})] \quad (2.24)$$

Les équations de HF sont des équations auto-coherentes et sont résolues par la méthode SCF. Un premier choix arbitraire de fonctions (O.C) permet de construire un opérateur de Fock arbitraire, qui une fois diagonalisé donne un nouveau jeu d'O.C. On itère ainsi le processus jusqu'à obtenir une convergence satisfaisante [75].

Il existe deux variantes de l'approximation de HF, l'une contraint les spin orbitales appariées de spin différent à avoir la même partie spatiale (Restricted Hartree-Fock Method). L'autre introduite par Pople et Nesbet [78-79] traite indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$  (Unrestricted Hartree-Fock Method). Très souvent, la fonction d'onde de Hartree-Fock ne permet pas une description satisfaisante des phénomènes physiques, on doit alors tenir compte des termes qui ont été négligés. Cependant, les orbitales monoélectroniques obtenues dans l'approximation Hartree-Fock sont souvent utilisées comme point de départ de calculs plus sophistiqués. La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs [78].

### 2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système polyelectronique (2.2) avec l'approximation de H.F ne prend pas en considération la corrélation entre les électrons. De plus, elle s'applique seulement pour des systèmes polyelectronique de dimensions réduites. Lorsqu'il s'agit de décrire un système polyelectronique assez large ou la corrélation entre les électrons est importante, l'approximation de la fonctionnelle de densité se présente actuellement comme une alternative prometteuse dans le calcul ab-initio.

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) décrit un système polyelectronique de densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  variable. Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas et E. Fermi [78] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle fut amélioré par P.A. Dirac [78] on y ajoutant un terme d'échange. Un peu plus tard J.C. Slater appliqua l'approximation de H.F pour un gaz d'électron uniforme avec un potentiel local [78-79]. Cette approximation attribuée à Hartree-Fock Slater, fut essentiellement utilisée en physique du solide. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [79] qui établissent une relation entre l'énergie de l'état fondamental et la fonctionnelle densité [79-80].

L'énergie d'un système polyelectronique est une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \text{ avec } \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e \quad (2.25)$$

Où  $f_i$  et  $N_{occ}$  représentent les nombres respectifs d'occupation de l'orbitale  $i$ .

La densité électronique des systèmes à spin polarisés est la somme de deux contributions [79-80] :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\Psi_i^{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\Psi_i^{\downarrow}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

$$\text{Avec } N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$$

$\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent les densités respectives associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ).

Les propriétés magnétiques du système polyelectronique sont déterminées par la polarisation locale relative :

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

L'énergie totale du système polyelectronique, exprimée en fonction de la densité électronique par Kohn et Sham, s'écrit sous la forme [79-81] :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F(\rho) \quad (2.28)$$

Où  $F(\rho)$  est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ).

$V_{ext}(\mathbf{r})$  représente le potentiel agissant sur l'électron

L'état fondamental du système polyelectronique est déterminé d'une manière auto cohérente en résolvant les équations aux valeurs propres de Kohn-Sham [79-81] :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

$$\text{Avec : } V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int dr' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.30)$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.31)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.32)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  attribué à une fonction spin ( $\sigma$ ) S'obtient à partir de l'équation :

$$V_{xc}^{\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \quad (2.33)$$

La somme  $V_H + V_{ext} + V_{xc}$  détermine un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$  [79]. Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité en tout points  $r$  et que sa détermination est loin d'être une opération triviale [81].

Le problème connu sous le nom de self interaction qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes est aussi important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons [80-82], l'énergie de Hartree contient des termes en trop, tout se passe comme si chaque électron est en interaction coulombienne avec lui même, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [79].

A ce stade tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, excepté le terme d'échange et corrélation. La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'expression explicite de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . De nombreux modèles de ces expressions existent dans la littérature [79-80]. Les modèles appropriés à nos calculs sont résumés dans ce qui suit.

### 2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA – LSDA)

L'énergie d'échange-corrélation exacte par particule est déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC). L'approximation LDA (LSDA) est à la base des autres modèles de potentiel d'échange-corrélation qui sont proposés dans le cadre de la résolution des équations de Kohn-Sham et s'applique en particulier à un gaz d'électrons homogène [79-82]. C'est une approximation assez radicale car elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation est modélisée par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] \quad (2.34)$$

$$E_{xc}^{LSDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.35)$$

Où  $\varepsilon[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électron uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de HF [79].

Cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ce que n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental [76]. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction.

Puisque mis à part la surestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental. Cependant il est à tout à fait possible d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

### 2.3.2 Approximation de gradient généralisé (GGA):

Pour pallier aux limites du modèle LDA (LSD), l'approximation du gradient généralisé considère la fonction d'échange-corrélation dépendante non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Les parties échange et corrélation sont traitées séparément [80-82].

Correction du terme d'échange :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA, LSDA} - \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (2.36)$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$$

$x_{\sigma}$  représente le gradient de densité réduit de spin  $\sigma$ . La présence de la puissance 4/3 au dénominateur lui attribue un caractère adimensionnel [76], ce paramètre peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité du système. Les fonctions modèles  $F_x(x_{\sigma})$  sont celles proposées par Becke en 1988 (B88) et en 1991 par Perdew et Wang (PW91) [82] :

$$F_x(x_{\sigma})_{b88} = \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad (2.37)$$

$$F_x(x_\sigma)_{pw91} = \frac{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.795x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (2.38)$$

$$\text{Avec} \quad x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (2.39)$$

### Correction du terme de corrélation

L'énergie de corrélation est Plus complexe à formuler que l'énergie d'échange. Elle est décrite d'une manière satisfaisante à l'aide du modèle proposé par Lee, Yang, et Parr (LYP) [79]:

$$E_c^{LYP}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = -a \int dr \frac{\gamma(r)}{1+d\rho^{1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[ 2^{2/3} C_F \rho_\uparrow^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\downarrow^{8/3} - pt_w + \frac{1}{9}(\rho_\uparrow t_w^\alpha + \rho_\downarrow t_w^\beta) + \frac{1}{18}(\rho_\uparrow \nabla^2 \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \nabla^2 \rho_\downarrow) \right] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right\} \quad (2.40)$$

$$\gamma(r) = 2 \left( 1 - \frac{\rho_\uparrow^2(r) + \rho_\downarrow^2(r)}{\rho^2(r)} \right),$$

$$t_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho,$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3},$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad d = 0.349.$$

### 2.3.3 Fonctionnelles hybrides

Ils existent des modèles d'énergie d'échange et de corrélation formés de la combinaison de plusieurs termes d'échange et de corrélation. L'utilisation de ce type de modèles appelés hybrides permet d'améliorer la précision sur l'énergie totale du système à l'état fondamental. Parmi les modèles hybrides on peut citer celui de BECKE à trois paramètres (B3) [79] :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (2.41)$$

Où les coefficients  $a_0, a_x$  et  $a_c$  sont des paramètres semi empiriques.  $E_x^{exact}$  représente l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock.

### 2.3.4 Méthodes DFT et SCF

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. Pour un coût un peu supérieur au SCF. En particulier, la méthode B3LYP est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes [82]. Elles souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes SCF et post SCF. On sait du moins en théorie, ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en SCF augmenter la base et le nombre de configurations, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact [82]. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si les performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes SCF. L'énergie « absolue » n'a plus en DFT le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de Hartree peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua [82].

### 2.3.5 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques [82].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les Potentiels d'ionisation, ...). On pourra par exemple consulter l'article de H. Chermette pour une revue plus détaillée [76]. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts.

Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes [82], et il n'existe aucun véritable

critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus [76]. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournissent une description des états excités [83-84].

#### 2.4 Bases de fonctions orbitales atomiques (O.A)

Le choix de la base d'orbitales atomiques utilisée pour le développement des OM se révèle aussi important que le choix de la méthode de calcul. Théoriquement, le développement des OA sur une base infinie conduirait au résultat le plus précis pour une méthode de calcul donnée. Dans la pratique, seul un développement fini est envisageable [83].

D'un point de vue mathématique, les orbitales de Slater sont bien adaptées pour représenter les OA ( $\phi_i$ ). Cependant le calcul des intégrales multicentriques pose des problèmes en raison de la présence du terme exponentiel [82-83]. Le moyen de contourner cette difficulté est de remplacer les orbitales de Slater par une combinaison de plusieurs fonctions de type « gaussienne ». La précision des résultats dépend évidemment du nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour développer chaque OA.

Les bases les plus couramment employées sont les bases double-zéta 6-31G et triple-zéta 6-311G. Dans le but de mieux décrire les systèmes ioniques ou radicalaires et mieux rendre compte de la dissymétrie du nuage électronique par rapport aux noyaux, on peut inclure des fonctions diffuses (+) ou de polarisation (\*) supplémentaires [83].

## CHAPITRE 3

### ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE L'OXYDE D'ETAIN (110) CONTENANT DES IONS D'ANTIMOINE

#### 3.1 Introduction

Nous présentons dans cette troisième partie l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant de l'antimoine. Nous avons considéré la situation où les ions Sb se substituent aux ions Sn de la matrice surface  $\text{SnO}_2(110)$  (Figure 3.1). Expérimentalement cela correspond au mode d'incorporation d'ions Sb par substitution en faibles quantités. Le mode d'incorporation par substitution est très recherché expérimentalement lorsqu'on désire améliorer la sensibilité électrique et la réactivité en surface de l'oxyde d'étain destiné respectivement à être utilisé comme capteur de gaz ou en catalyse hétérogène.

Nous avons tenu dans la présentation de ce travail au respect de la règle habituellement suivie dans un calcul ab-initio qui consiste à présenter d'abord les détails de calcul. Les résultats avec discussion et comparaison avec d'autres travaux sont présentés à la suite des détails de calcul. En fin les résultats remarquables sont résumés avec les perspectives dans une conclusion générale.

#### 3.2 Détails de calcul

L'étude entreprise dans ce travail utilise la théorie de la fonctionnelle densité périodique. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est représentée par la fonctionnelle d'échange non local à trois paramètres de Becke combinée à la fonctionnelle de corrélation du gradient corrigé de Lee-Yong-Parr (B3LYP). Il a été montré que le modèle hybride de fonctionnelle reproduit fidèlement les paramètres géométriques et l'énergie de gap. Les résultats de calcul DFT/B3LYP sont comparables à ceux qu'on obtient avec des fonctionnelles d'échange et de corrélation plus sophistiquées ou avec la théorie de perturbation [59]. Les bases de fonctions orbitales atomiques (O.A) respectives [Durand]-41G,[Durand]-21G\*et [Durand]-21d1G associées

aux atomes O, Sn et Sb sont sélectionnées à partir de la bibliothèque du code PCRYSTAL03 [84] et celles fournies par la littérature. Leur sélection est effectuée selon les critères de convergence rapide du calcul SCF-LCAO-B3LYP périodique et d'une énergie totale de la surface (110) de l'oxyde d'étain optimale. Les configurations électroniques utilisées dans nos calculs sont les suivantes O ( $2s^2 2p^4$ ), Sn ( $5s^2 5p^2$ ) et Sb ( $5s^2 5p^2 5d^1$ ).

La surface (110) de l'oxyde d'étain est formée d'une succession ordonnée de plans d'oxygène et de plans d'étain et d'oxygène. La période avec laquelle les plans atomiques se succèdent dans la direction [110] se compose de trois plans : deux plans d'oxygène et un plan d'étain et d'oxygène. La surface représentée par une période de plan atomique ou un multiple de celle-ci est stœchiométrique. Quand la périodicité des plans atomiques n'est pas satisfaite, la surface est non stœchiométrique ou celle de la phase SnO quand elle est formée d'un plan d'étain et d'oxygène ou de deux plans : un plan d'oxygène et un plan d'étain et d'oxygène. Le comportement chimique de la surface (110) de l'oxyde d'étain présente deux aspects : l'un oxydant quand la surface se termine par un plan d'oxygène et l'autre aspect réducteur si elle se termine par un plan d'oxygène et d'étain. Pour effectuer nos calculs, nous avons choisi la surface (110) stœchiométrique et oxydante de l'oxyde d'étain dans laquelle nous avons incorporé des ions Sb et créé des sites d'oxygène vacants. Une telle surface est représentée dans nos calculs par le modèle slab périodique. Pour former le modèle slab de la surface (110) de l'oxyde d'étain non dopé, nous avons utilisé des supercellules périodiques orthorhombiques ( $4 \times 2 \times 3$ ) p d'épaisseur égale à trois périodes de plans atomiques cela correspond à une matrice de 144 atomes, de symétrie Pmm2 et dont la formule stœchiométrique est  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110) (figure.3.1).

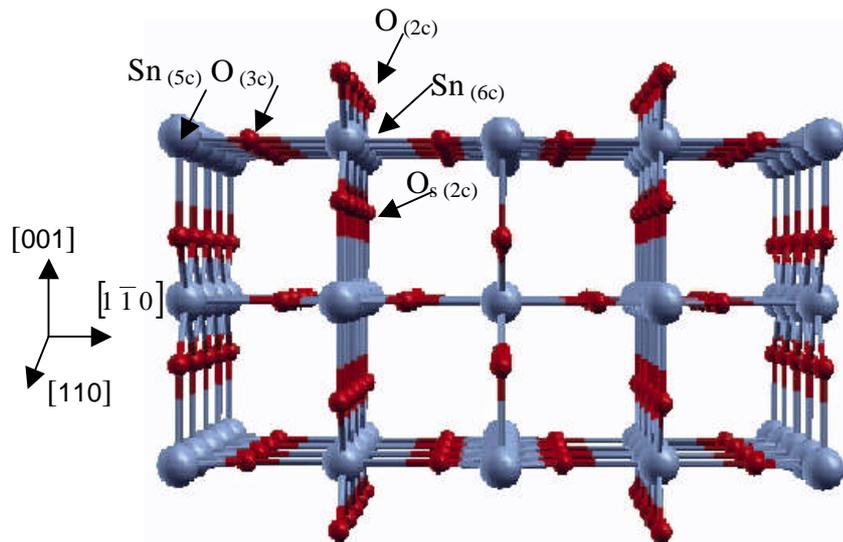


Figure 3.1 : Supercellule orthorhombique ( $4 \times 2 \times 3$ ) p du modèle slab périodique de la surface (110) de l'oxyde d'étain de structure cristalline tétragonale ( $a=b= 3.186 \text{ \AA}$ ,  $c=6.69 \text{ \AA}$ ).

Les ions Sn occupent deux sortes de sites non équivalents dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110). Il en est de même des ions d'oxygène. De ce fait, nous sommes emmené dans une discussion à identifier les sites Sn et O. La terminologie des sites adaptées est la suivante : Aux oxygènes les plus externes formant un pont d'oxygène parallèle à la direction [001] est associé le label  $\text{O}_{(2c)}$ . Les oxygènes situés respectivement dans le plan d'oxygène et d'étain et à la verticale du pont d'oxygène sont identifiés par les labels  $\text{O}_{(3c)}$  et  $\text{O}_{s(2c)}$ . Les ions Sn du plan d'étain et d'oxygène sont identifiés par deux labels :  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)}$  sont associés respectivement aux ions Sn situés au dessous du pont d'oxygène et à mi-distance entre deux plans d'oxygène (figure 3.1). En ce qui concerne les modèles slab de la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions d'antimoine, d'un déficit en oxygène ou des ions d'antimoine avec un déficit d'oxygène, nous avons pris en considération plusieurs facteurs. D'abord tous les modèles sont formés à partir d'une matrice de référence identique, celle de la surface (110) de l'oxyde d'étain non dopé  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$ (110). Puis nous avons tenu dans tous nos modèles à ce qu'il n'y est pas de rupture totale de la symétrie. Tous nos calculs sont réalisés sur des modèles géométriques sous la contrainte de la symétrie. Les calculs préliminaires ont montré qu'ils ne sont convergents que si le nombre d'éléments de symétrie est égal ou supérieur à 2. Ainsi nous disposons d'un nombre restreint de modèles de dispersion des ions Sb, des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants ou les deux à la fois dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110).

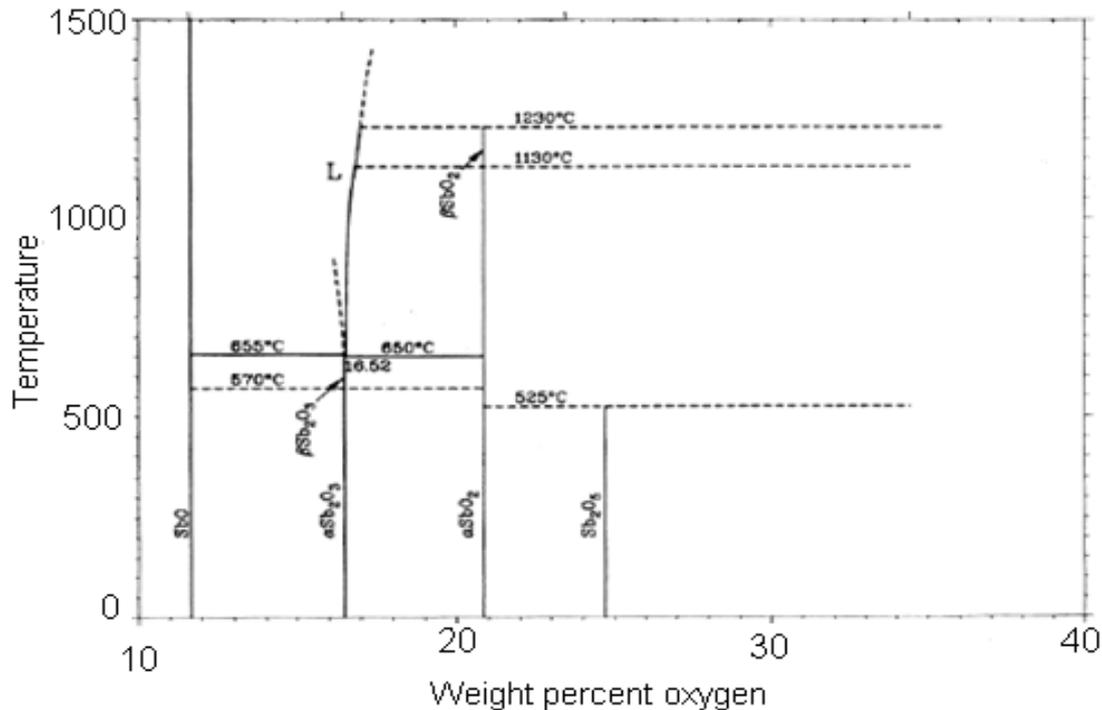


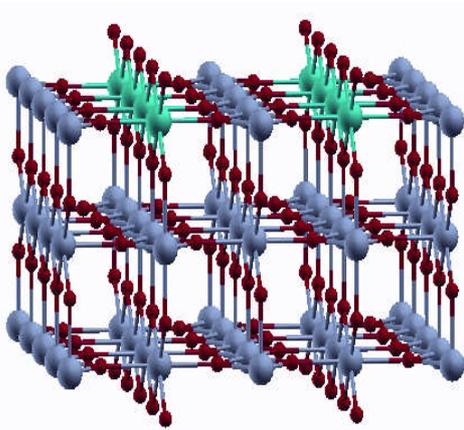
Figure 3.2: Diagramme de phases de l'oxyde d'antimoine

En plus du respect de la contrainte de symétrie, nous avons tenu à ce qu'il soit introduit dans nos modèles slab certaines propriétés physiques déduites de l'analyse expérimentale. Nous citons en particulier le mode d'incorporation des ions Sb dans la matrice oxyde d'étain et la formation dans celle-ci des phases de l'oxyde d'antimoine (figure 3.2) [29]. Lorsque l'antimoine est introduit en faibles quantités dans la matrice d'oxyde d'étain, l'ensemble des techniques d'analyse font référence à un mode d'incorporation de l'antimoine par substitution aux ions Sn qui donne lieu à la formation des phases  $Sb_2O_3$  et  $Sb_2O_5$ . La figure 3.3a-b montre un exemple de modèles slab où les ions Sb sont substitués aux ions Sn pour former les phases  $Sb_2O_{3(5)}$  et  $SbO_2$ . La situation où les ions Sb sont incorporés par substitution aux ions Sn en faible quantité permet d'améliorer la conductivité électrique et la réactivité en surface si celle-ci est destinée à être utilisée dans les détecteurs à gaz ou en catalyse hétérogène. De nombreux travaux ont montré qu'une telle amélioration est possible si la concentration des ions Sb est dans un rapport  $Sb/Sn \leq 10\%$ . Il devient alors intéressant d'établir la relation qui existe entre la concentration des ions Sb substitués aux ions Sn, les propriétés structurales et les propriétés électroniques de la surface de l'oxyde. Pour

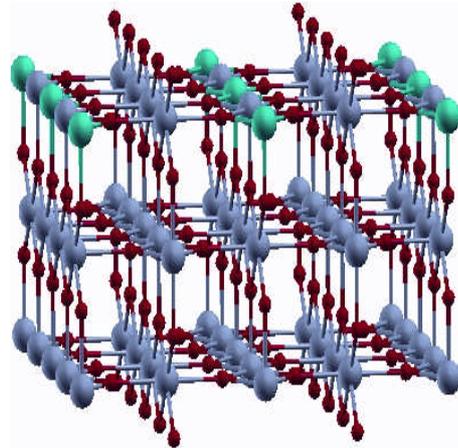
cela, nous avons utilisé des modèles slab dans lesquelles la concentration des ions Sb est dans un rapport Sb/Sn variable entre 0% et 25%.

Ils existent trois plans d'oxygène et d'étain dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110). En conséquence, les ions Sb substitués aux ions Sn peuvent occuper des sites Sn situés dans un, deux ou trois plans différents d'étain et d'oxygène. Nous pouvons ainsi avoir plusieurs modèles de dispersion des phases  $\text{SbO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (5) dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110). Dans notre cas, nous avons limité nos calculs à la dispersion des phases restreinte au dernier plan d'étain et d'oxygène. Pour représenter le déficit en oxygène, nous avons adopté le modèle slab de la surface (110) stœchiométrique mais on y retirant quelques ions d'oxygène sans pour autant créer une surface réductrice. Des sites d'oxygène vacants périodiques sont alors créés dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110) conduisant à une surface (110) de l'oxyde d'étain non-stœchiométrique. Nous avons restreint la vacance des sites d'oxygènes à l'avant dernier plan d'étain et d'oxygène. Les modèles géométriques de la surface (110) de l'oxyde d'étain avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants forment un réseau périodique dans la supercellule orthorhombique (4x2x3) p. Parmi les modèles géométriques possibles, nous avons retenu ceux d'une surface reconstruite de périodes respectives (b) : (4x1) p et c : (1x1) p (figure 3.3).

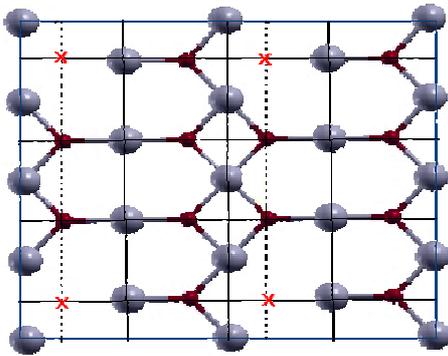
Modèle de surface ( a ) :  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)}(3\pm x)$   
( Sb /Sn= 20%)



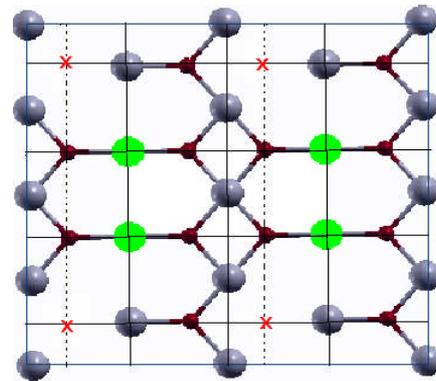
Modèle de surface ( a ) :  $\text{SbO}_{2\pm y}$   
( Sb /Sn= 9.09%)



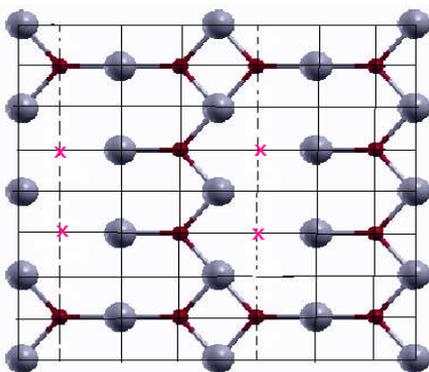
Modèle de surface ( b ) avec des sites  
O(3c) vacants :reconstruction ( 4x1)p



Modèle de surface ( c ) avec des sites  
O(3c) vacants :reconstruction ( 1x1)p



Modèle de surface ( b ) contenant  
des ions Sb ( Sb/Sn = 9.09%)



Modèle de surface ( c ) contenant  
des ions Sb ( Sb/Sn = 4.34%)

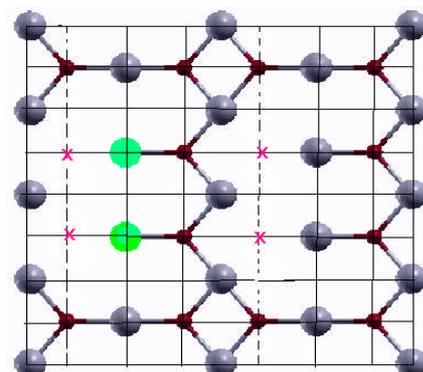


Figure.3.3: Modèles slab (a), (b) et (c) de la surface (110) de l'oxyde d'étain Contenant des ions Sb avec des modèles de phases  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)}(3\pm x)$ ,  $\text{SbO}_{2\pm y}$  et des sites O(3c) vacants (x) périodiques de périodes (4x1)p et (1x1)p

Cela correspond à une concentration de site par cellule plane (4x2) p de 0.5 (figure 3.3). Les modèles de surface reconstruite (1x1)p et (4x1)p sont proposés par d'autres auteurs pour expliquer la reconstruction de la surface de l'oxyde d'étain observé expérimentalement [1-30]. Nous avons réalisé tous nos calculs avec le code Pcrystal03 [84]. En ce qui concerne l'optimisation des structures géométriques modèles de la surface (110) de l'oxyde d'étain (figure 3.1), nous avons utilisé l'algorithme de Berny [84]. Pour cela nous avons supposé que l'état d'équilibre d'une structure géométrique modèle est atteint quand la convergence de son énergie totale est de  $10^{-5}$ (u.a). La structure de bande d'énergie est calculée dans un réseau Monkhost (8 8 1) de points  $k_i$  le long des directions ( $\Delta$ ,  $\Sigma$ , Z) et points ( $\Gamma$ , X, M) de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'un réseau cristallin tétragonal. Le caractère des liaisons Sn-O et Sb-O en surface est établi à partir de l'analyse de la population de Mulliken, de la densité d'états et de la densité de charge. Les structures géométriques et le tracé des courbes sont réalisés avec les programmes XCRYSDEN et ORIGIN. La structure géométrique à l'équilibre de la surface (110) de l'oxyde d'étain non dopé, contenant les ions Sb, avec et sans le déficit en oxygène est établie par une minimisation de l'énergie totale des modèles slab décrit précédemment. La minimisation de l'énergie totale est effectuée dans les conditions de calcul mentionnées au début des détails de calcul et en fonction du site de substitution Sn, des coordonnées ( $x_i, y_i, z_i$ ) des ions de la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}(110)$  et de la densité de spin  $n_\alpha - n_\beta$ . Après le calcul de l'énergie totale, nous avons évalué l'énergie de formation de la surface des structures géométriques à l'équilibre [66] :

$$E_{\text{surf}} = 1/s[E_{\text{tot}} - (n-p)E_1 - pE_2] \quad (3.2.1)$$

Où  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale minimale de la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}(110)$  contenant les ions Sb.  $E_1$  et  $E_2$  représentent les énergies respectives de la cellule primitive isolée(110)p sans et avec les ions Sb. s, n et p désignent dans l'ordre la surface de la supercellule (4x2x3)p, le nombre de cellules primitives (1x1x1)p isolées contenant les ions Sb. (n-p) le nombre total de la cellule primitive (1x1x1)p contenues dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}(110)$ . L'énergie  $E_2$  est fonction de la position du site de substitution Sn occupé par l'ion Sb dans la cellule primitive (1x1x1) p. On distingue trois valeurs différentes de l'énergie  $E_2$  selon que les ions Sb se substituent à  $\text{Sn}_{(5c)}, \text{Sn}_{(6c)}$  ou  $\text{Sn}_{(5c)}$  et  $\text{Sn}_{(6c)}$  (figure 3.4). Le dernier cas correspond à la formation de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{3(5)}$  dans une cellule primitive (1x1x1) p.

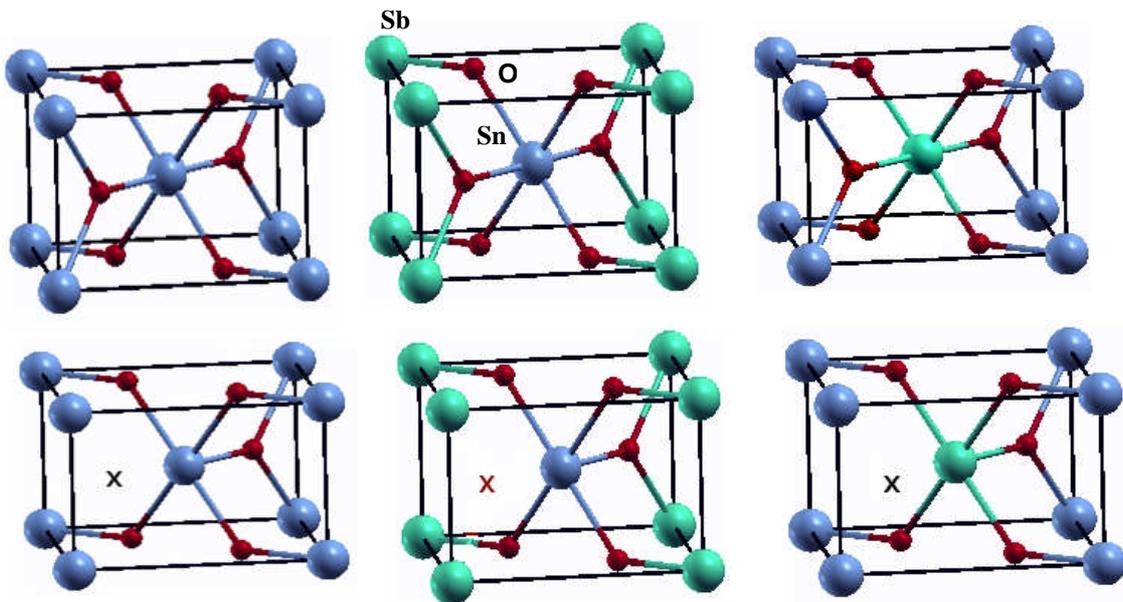


Figure 3.4: Positions des sites de substitution Sn occupés par l'ion Sb (couleur verte) et des sites (x) O(3c)vacants dans la cellule primitive orthorhombique  $(1 \times 1 \times 1) p$ .

Les calculs de structures géométriques et électroniques des systèmes bidimensionnelle de grandes tailles tel que la surface (110) de l'oxyde d'étain représentée par une matrice de 144 atomes, nous a posé de sérieux problèmes de ressources informatiques au niveau du temps CPU. L'emploi d'algorithme de calcul série devient caduc. Pour un système comme le notre cela correspond à un CPU supérieure à 4 semaines. Ainsi l'utilisation d'algorithme de calcul parallèle devient une exigence pour réduire le CPU. Ce dernier est inversement proportionnel au nombre de microprocesseur. A titre d'exemple si le CPU d'un calcul série est de 4 semaines, il est nécessaire d'avoir une station de calcul de 30 microprocesseurs si on veut être rentable. Nous ne pouvons nous permettre cette opportunité au laboratoire LASICOM ou autres instituts nationales. Pour palier a cet handicap et présenter des résultats ayant une valeur scientifique nous avons mis en place un cluster de calcul parallèle sous linux extensible a 8 microprocesseurs seulement. Nous avons ainsi réduit le CPU moyen a 30h. Cependant la mise en place d'une telle station nécessite des connaissances dans l'installation du réseau sous linux, l'interface MPI et de l'exécutable du code Crystal en parallèle. L'effort est considérable pour un étudiant en magister. Cela nous a pris huit mois d'effort pour surmonter un ensemble de difficultés lié a la disponibilité du matériels et la maîtrise de l'ensemble du processus de calcul parallèle.

### 3.3 Résultats et discussion

#### 3.3.1 Propriétés structurales

L'essentiel de l'étude des propriétés structurales porte sur la description de la relaxation et reconstruction de la surface (110) stoechiométrique, avec un déficit en oxygène et contenant des ions Sb. Toutefois la discussion sur le caractère des liaisons entre ions de la surface et la formation de phases de l'oxyde d'antimoine nécessite le calcul des longueurs et angles de liaison entre ions des structures géométriques d'équilibre.

Nos calculs montrent que la structure géométrique d'équilibre de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain est relaxée mais non reconstruite. La relaxation disparaît avec la présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants en surface. La surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions Sb substitués aux ions Sn et une répartition périodique de sites  $O_{(3c)}$  vacants est à la fois relaxée et reconstruite. La reconstruction se manifeste seulement dans les structures géométriques de moindre symétrie (tableau 3.1). Cela concerne les modèles de surface où les ions Sb se substituent aux ions  $Sn_{(6c)}$  ou simultanément aux ions  $Sn_{(5c)}$  et  $Sn_{(6c)}$ . La substitution des ions Sb aux ions  $Sn_{(5c)}$  ne provoque pas de reconstruction. La reconstruction de la surface (110) est une conséquence de l'incorporation d'ions Sb par substitution aux ions  $Sn_{(6c)}$  y compris quand la surface (110) est caractérisée par une reconstruction initiale qui provient de la présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants.

##### 3.3.1.1 Relaxation

La relaxation est décrite à partir des paramètres géométriques  $\Delta z_i$  représentés en figure 3.5. Le tableau 3.2 résume les valeurs des paramètres  $\Delta z_i$ . La figure 3.5 montre que le phénomène de relaxation se manifeste seulement dans les plans atomiques les plus externes. Pratiquement, la relaxation est amortie sur une profondeur égale à une période de plans atomiques (deux plans d'oxygène et un plan d'étain et d'oxygène). Ceux sont les ions du plan d'étain et d'oxygène qui subissent la plus forte relaxation. Les ions d'étain  $Sn_{(6c)}$  ainsi que les ions d'oxygène, quelque soit le site occupé par ces derniers, sont relaxés vers l'extérieur de la surface tandis que la relaxation des ions  $Sn_{(5c)}$  est orientée vers l'intérieur de la surface (tableau.3.2).

Tableau 3.1 : Relaxation et reconstruction en fonction du rapport Sb/Sn de la surface (110) de l'oxyde d'étain: (a) stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b)  $:(4 \times 1) p$  et (c)  $:(1 \times 1) p$ ).

Modèles de phases	Sb/sn (%)	Modèles de sites O <sub>(3c)</sub> vacants	relaxation	reconstruction	Symétrie de la structure d'équilibre	
En abs. de phases	0.00	(a)	oui	non	4	
		(b)				
		(c)	oui	non	2	
SbO <sub>2±y</sub>	2.12	(a)	oui	non	4	
		(b)				
		(c)	oui	oui	2	
	4.34	(a)				
		(b)	oui	oui	2	
		(c)				
	6.66	(a)				
		(b)	oui	oui	2	
		(c)				
	9.09	(a)	oui	non	4	
		(b)				
		(c)	oui	oui	2	
Sb <sub>2</sub> O <sub>(3±x)(5±x)</sub>	4.34	(a)				
		(b)	oui	oui	2	
		(c)				
	9.09	(a)	oui	non	4	
		(b)				
		(c)	oui	oui	2	
	14.28	(a)				
		(b)	oui	oui	2	
		(c)				
	20	(a)			non	4
		(b)	oui			
		(c)		oui	2	
	25	(a)			non	4
		(b)	oui		oui	2
		(c)		oui		

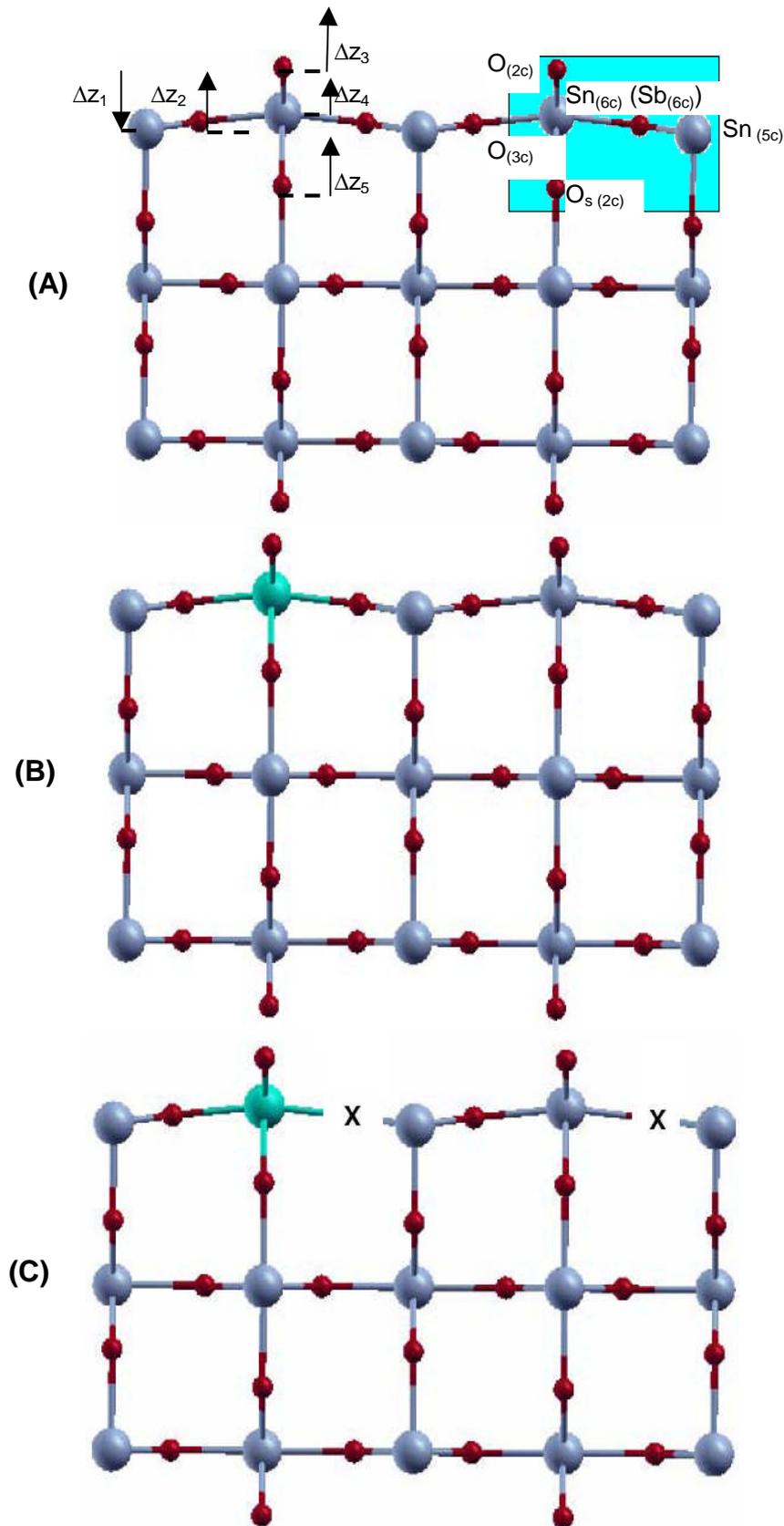


Figure 3.5 : Relaxation des structures géométriques d'équilibre de la surface (110) de l'oxyde d'étain (A) stoechiométrique (B) contenant des ions Sb ( $Sb/Sn = 4.34\%$ ) de la phase  $Sb_2O(3\pm x)(5\pm x)$  (C) avec des sites O (3c) vacants et contenant des ions Sb ( $Sb/Sn = 4.34\%$ ) de la phase  $Sb_2O(3\pm x)(5\pm x)$

Tableau 3.2 : Paramètres de relaxation en fonction du rapport Sb/Sn et de la position des sites de substitution Sn des ions de la surface (110) de l'oxyde d'étain.

Modèles de phases	Sb/sn (%)	Sites de substitution Sn	Sn <sub>(5c)</sub>	Sb <sub>(5c)</sub>	Sn <sub>(6c)</sub>	Sb <sub>(6c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	O <sub>s (2c)</sub>	
En abs. de phases	0.00	-	-0.08	-	0.11	-	0.07	0.02	0.01	
SbO <sub>2±y</sub>	2.12	5c <sub>1</sub>	-0.082	-0.005	0.068	-	0.045	-0.043	0.002	
		6c <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	
	4.34	5c <sub>1</sub>	-0.054	-	0.011	0.08	0.017	-0.045	-0.017	
		5c <sub>2</sub>	-0.054	-0.007	0.065	-	0.017	-0.04	-0.028	
		6c <sub>1</sub>	-0.084	-	0.059	0.126	0.024	-0.026	-0.005	
		6c <sub>2</sub>	-0.028	-	0.09	0.047	0.007	-0.025	-0.02	
		(5c, 6c)	-	-	-	-	-	-	-	
	6.66	5c <sub>1</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
		6c <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	
		(5c.6c)	-0.051	-0.008	0.0234	0.135	0.030	-0.0067	-0.006	
	9.09	5c <sub>1</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
		6c <sub>1</sub>	0.015	-	0.089	0.094	0.01	0.018	-0.001	
		(5c, 6c)	-	-	-	-	-	-	-	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>(3±x)(5±x)</sub>	4.34	5c <sub>1</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
			6c <sub>1</sub>	-0.05	-	0.087	0.105	0.017	-0.044	0.007
9.09		5c <sub>1</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
		5c <sub>2</sub>	-0.065	0.012	0.080	0.125	0.022	-0.020	-0.007	
		6c <sub>1</sub>	-0.07	-	0.058	0.103	0.020	-0.019	-0.008	
		6c <sub>2</sub>	-0.029	-	0.068	0.085	0.0061	-0.032	0.0013	
		(5c, 6c)	-0.0048	0.01	0.087	0.127	0.010	-0.044	-0.018	
14.28		5c <sub>1</sub>	-0.0092	0.008	0.109	-	0.034	-0.07	-0.028	
		6c <sub>1</sub>	-0.031	-	0.072	0.065	0.0042	-0.026	0.008	
		(5c.6c)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
20		5c <sub>1</sub>	-0.008	0.009	-	0.083	0.014	-0.048	-0.028	
		6c <sub>1</sub>	-0.001	-	-	0.096	0.005	-0.078	0.024	
		(5c, 6c)	-0.018	0.058	0.06	0.075	0.006	-0.032	-0.0063	
25		(5c.6c)	-0.016	0.009	-	0.089	0.018	-0.063	-0.01	

Tableau 3.3 : Paramètres de relaxation en fonction du rapport Sb/Sn des ions de La surface (110) (a) stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).

Modèles de phases	Sb/sn (%)	Modèles de sites O <sub>(3c)</sub> vacants	Sn <sub>(5c)</sub>	Sb <sub>(5c)</sub>	Sn <sub>(6c)</sub>	Sb <sub>(6c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	O <sub>s(2c)</sub>
En abs. de phases	0.00	(a)	-0.08	-	0.11	-	0.07	0.02	0.010
		(b)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		(c)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SbO <sub>2±y</sub>	2.12	(a)	-0.082	-0.0058	0.068	-	0.045	-0.043	0.002
		(b)	-0.050	-0.0055	0.075	-	0.035	-0.040	0.002
		(c)	-0.044	-0.0044	0.084	-	0.030	-0.040	-0.001
	4.34	(a)	-0.084	-	0.059	0.126	0.024	-0.026	-0.005
		(b)	-0.065	-	0.076	0.083	0.016	-0.036	-0.009
		(c)	-0.069	-	0.089	0.108	0.018	-0.045	-0.010
	6.66	(a)	-0.051	-0.0085	0.023	0.135	0.030	-0.0067	-0.006
		(b)	-0.048	-0.0050	0.035	0.105	0.028	-0.043	-0.004
		(c)	-0.046	-0.0103	0.030	0.101	0.040	-0.0281	-0.005
	9.09	(a)	-0.038	-0.014	0.089	0.094	0.01	0.018	-0.001
		(b)	-0.043	-0.012	0.068	0.063	0.020	-0.033	-0.004
		(c)	-0.045	-0.010	0.086	0.101	0.025	-0.030	-0.004
Sb <sub>2</sub> O <sub>(3±x)(5±x)</sub>	4.34	(a)	-0.050	-	0.087	0.105	0.017	-0.044	-0.007
		(b)	-0.041	-	0.082	0.100	0.031	-0.038	-0.009
		(c)	-0.025	-	0.060	0.071	0.005	-0.033	-0.004
	9.09	(a)	-0.070	-	0.058	0.103	0.020	-0.037	-0.008
		(b)	-0.024	-	0.063	0.083	0.018	-0.037	-0.022
		(c)	-0.021	-	0.070	0.102	0.025	-0.040	-0.005
	14.28	(a)	-0.031	-	0.072	0.065	0.024	-0.026	-0.008
		(b)	-0.025	-	0.071	0.090	0.030	-0.037	-0.007
		(c)	-0.052	-	0.073	0.087	0.011	-0.036	-0.005
	20	(a)	-0.001	-	-	0.096	0.005	-0.078	0.024
		(b)	-0.089	-	-	0.104	0.047	-0.037	0.011
		(c)	-0.026	-	-	0.089	0.038	-0.045	0.014
	25	(a)	-0.016	0.0090	-	0.089	0.018	-0.063	-0.010
		(b)	-0.015	0.0052	-	0.084	0.024	-0.075	-0.018
		(c)	-0.009	0.004	-	0.065	0.020	-0.055	-0.015

Les ions relaxés sont caractérisés par des paramètres de relaxation différents. Ceux des ions d'étain  $\text{Sn}_{(6c)}$ ,  $\text{Sn}_{(5c)}$  et d'oxygène  $\text{O}_{(3c)}$  sont dans l'ordre les plus importants en valeur absolue. La comparaison montre que les valeurs des paramètres géométriques  $\Delta z_i$  de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain dépendent du modèle de potentiel d'échange et de corrélation et de la taille de la cellule élémentaire du slab périodique (tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Paramètres de relaxation des ions de la surface (110) Stoechiométrique de l'oxyde d'étain.

Modèles de potentiels d'échange et de corrélation	$\text{Sn}_{(5c)}$ (Å)	$\text{Sn}_{(6c)}$ (Å)	$\text{O}_{(3c)}$ (Å)	$\text{O}_{(2c)}$ (Å)	$\text{O}_{s(2c)}$ (Å)	Nombre de couches	Taille de la cellule
Nos calculs (B3LYP)	-0.08	0.11	0.07	0.02	0.01	09	(4x2) p
(B3LYP) [49-50]	-0.07	0.12	0.11	0.00	-	09	(2x2) p
(LDA-CA) [54][60]	-0.15	0.15	0.07	0.02	-	09	(2x2) p
(GGA-PW) [61-64]	-0.11	0.22	0.18	0.09	-	09	(2x2) p
(LDA) [60]	-0.15	0.15	0.07	0.02	-	04	(2x2) p
(LDA)[64]	-0.09	0.12	0.13	0.03	-0.02	03	(2x2) p
(GGA) [26]	-0.06	0.17	0.21	0.012	0.03	03	(2x2) p
(PW-GGA) [64]	-0.10	0.14	0.07	0.09	-	06	(3x2) p

La relaxation des ions de la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions Sb incorporés par substitution aux ions Sn dépend du rapport Sb/Sn, du site de substitution Sn et de la formation de phase de l'oxyde d'antimoine dans la matrice surface  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110) (tableau 3.1). Quelque soit le site de substitution qu'ils occupent dans la matrice surface  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110), les ions Sb n'ont aucun effet sur l'orientation de la relaxation des ions situés dans le plan d'étain et d'oxygène de la surface (110) stoechiométrique. Lorsque les ions Sb se substituent aux ions  $\text{Sn}_{(5c)}$ , on assiste à une inversion de l'orientation de la relaxation des ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{s(2c)}$ .

L'effet remarquable de la présence des ions Sb dans la matrice surface  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110) sur la relaxation est l'atténuation importante des paramètres de relaxation. En particulier quand les ions Sb sont incorporés dans les sites  $\text{Sn}_{(5c)}$ , l'atténuation de la relaxation est totale. Lorsque les ions Sb occupent les sites  $\text{Sn}_{(6c)}$ , les paramètres de relaxation sont de même ordre de grandeur que ceux de la surface (110) stoechiométrique. En présence des phases respectives de l'oxyde d'antimoine  $\text{SbO}_{2+y}$

et  $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)} (5\pm x)$ , l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn des paramètres de relaxation est aléatoire (tableau 3.2).

### 3.3.1.2 Reconstruction

La présence d'ions Sb dans la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110) entourés d'ions d'oxygène favorise la formation de structures géométriques d'équilibre  $\text{SbO}_{2\pm x}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)} (5\pm x)$  stables. Du fait que les ions Sb soient soumis au champ cristallin tétragonale de la matrice  $\text{Sn}_{48}\text{O}_{96}$  (110), cet état d'équilibre ne peut être atteint sans qu'il y est des modifications structurales autour des ions Sb. Lorsque la symétrie est amoindrie au voisinage des ions Sb, cela conduit à des distorsions des liaisons Sb-O et Sn-O. Quand les deux liaisons de l'ion d'oxygène  $\text{O}_{(3c)}$  sont partagées entre les ions Sb et  $\text{Sn}_{(5c)}$ , on assiste à un rétrécissement de la longueur de liaison Sb- $\text{O}_{(3c)}$  au détriment de la longueur de liaison  $\text{Sn}_{(5c)}$ - $\text{O}_{(3c)}$  ( tableau 3.5). Ainsi des sites réguliers  $\text{O}_{(3c)}$  deviennent vacants au voisinage des ions Sn y compris dans les modèles de surface (110) reconstruite b : (4x1) p et c (1x1) p.

Tableau 3.5 : Variation en fonction du rapport Sb/Sn de la longueur de liaison entre les ions  $\text{Sb}_{(6c)}$  et  $\text{O}_{(3c)}$  de la surface (110) de l'oxyde d'étain (a) : stoechiométrique et avec des Sites O (3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1) p et (c) : (1x1) p).

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	$\Delta (\text{Sb}_{(6c)}-\text{O}_{(3c)}) (\text{Å})$		
		(a)	(b)	(c)
$\text{SbO}_{2\pm y}$	0	-	-	-
	2.12	-	-	-
	4.34	0.000	-0,027	-0,068
	6.66	-0,007	-0,014	-0,057
	9.09	-	-0,024	-0,043
$\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)} (5\pm x)$	4.34	-0,014	-0,026	-0,057
	9.09	-	-0,024	-0,043
	14.28	-0,037	-0,002	-0,042
	20	-	-0,001	-0,012
	25	-	-0.002	-0.010

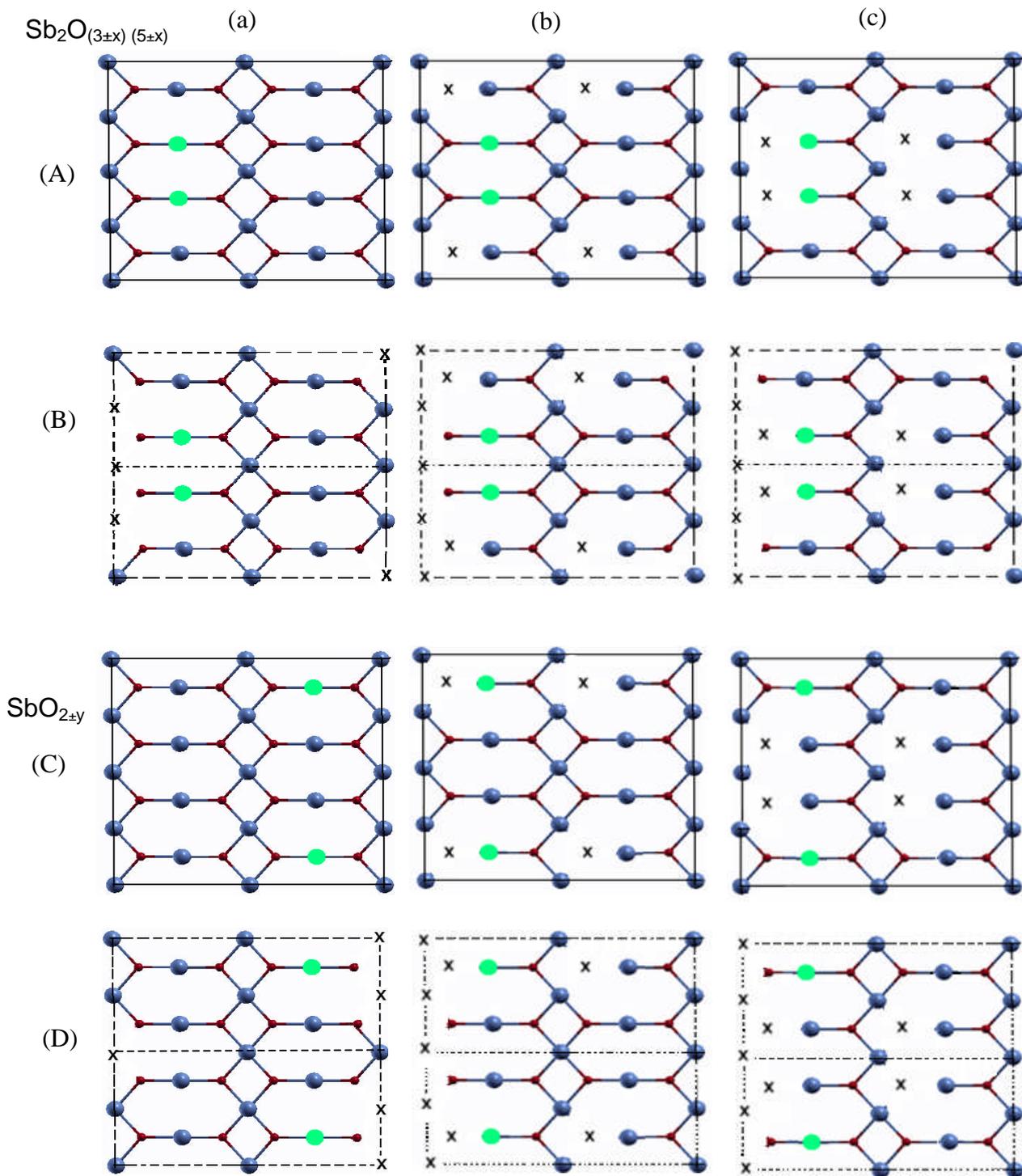


Figure 3.6: La Surface (110) de l'oxyde d'étain reconstruite (2 x 2) p par la présence de sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants et la substitution d'ions Sb aux ions Sn ( $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34$ ). Les structures géométriques (A) et (C) représentent les modèles respectifs de surfaces (110) contenant des ions Sb et des ions Sb avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants(modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p). Les structures géométriques (B) et (D) désignent dans l'ordre leurs structures géométriques d'équilibre.

La présence de sites réguliers  $O_{(3c)}$  vacants détermine une surface (110) reconstruite de période (2x2) p (figure.3.6a-b : rectangle en trait discontinu). On retrouve la même période dans les modèles de surfaces reconstruites b : (4x1) p et c : (1x1)p. D'autre part nos calculs montrent que la reconstruction se manifeste davantage dans les modèles de surfaces reconstruites b : (4x1)p et c : (1x1)p. Lorsqu'on augmente le rapport Sb/Sn, la reconstruction provoquée par le rétrécissement de la liaison Sb-O tend à disparaître (tableau.3.5: colonne (a) et (b)).

### 3.3.1.3 Géométrie des modèles de phases $SbO_{2\pm y}$ , $Sb_2O_{3\pm x}$ et $Sb_2O_{5\pm x}$

Nous avons expliqué au paragraphe précédent que la reconstruction en surface est une conséquence de la formation des structures géométriques d'équilibre  $SbO_{2\pm y}$ ,  $Sb_2O_{3\pm x}$  et  $Sb_2O_{5\pm x}$  à la surface (110) de l'oxyde d'étain. Si les trois phases existent, leurs paramètres géométriques d'équilibre ne peuvent être que très proches de ceux des phases libres de l'oxyde d'antimoine  $SbO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  ou autres clusters d'oxyde d'antimoine. Cependant la contrainte liée au mode d'incorporation par substitution dans la matrice stoechiométrique  $Sn_{48}O_{96}$  (110) n'explique pas la formation des phases  $Sb_2O_{3\pm x}$  et  $Sb_2O_{5\pm x}$  mais seulement la formation de la phase  $SbO_{2\pm y}$  ou de clusters d'oxyde d'antimoine. Expérimentalement, ceux sont les phases  $Sb_2O_3$  et  $Sb_2O_5$  qui sont détectées par la plupart des techniques d'analyses et non la phase  $SbO_2$ . On attribue l'existence des phases  $Sb_2O_3$  et  $Sb_2O_5$  à l'évolution du mode d'incorporation par substitution au mode d'incorporation par insertion des ions Sb et au déficit en oxygène présent à la surface de l'oxyde d'étain. Nos calculs ont montré que le déficit en oxygène n'est pas le seul responsable de la formation des phases  $SbO_{2\pm y}$ ,  $Sb_2O_{3\pm x}$  et  $Sb_2O_{5\pm x}$ . Les déformations structurales créées par l'incorporation des ions Sb à la surface de l'oxyde d'étain peuvent induire des effets similaires à ceux provoqués par le déficit en oxygène. Le mode d'incorporation par substitution fait apparaître des liaisons Sb-O-Sn non symétriques avec une liaison Sb-O non saturée en raison de la valence +3(+5) de l'ion Sb. Le déséquilibre entre les liaisons Sb-O et Sn-O favorise la formation des phases  $SbO_{2\pm y}$ ,  $Sb_2O_{3\pm x}$ ,  $Sb_2O_{5\pm x}$  ou de clusters d'oxyde d'antimoine. Pour comprendre ce mécanisme, nous avons effectué une comparaison des paramètres géométriques  $a_i$  ( $i = 1-6$ ) et  $\alpha_j$  ( $j = 1, 2$ ) de la Figure 3.7a avec ceux des phases valentinite, sénarmontite et de clusters d'oxyde d'antimoine (figure 3.7b-d).

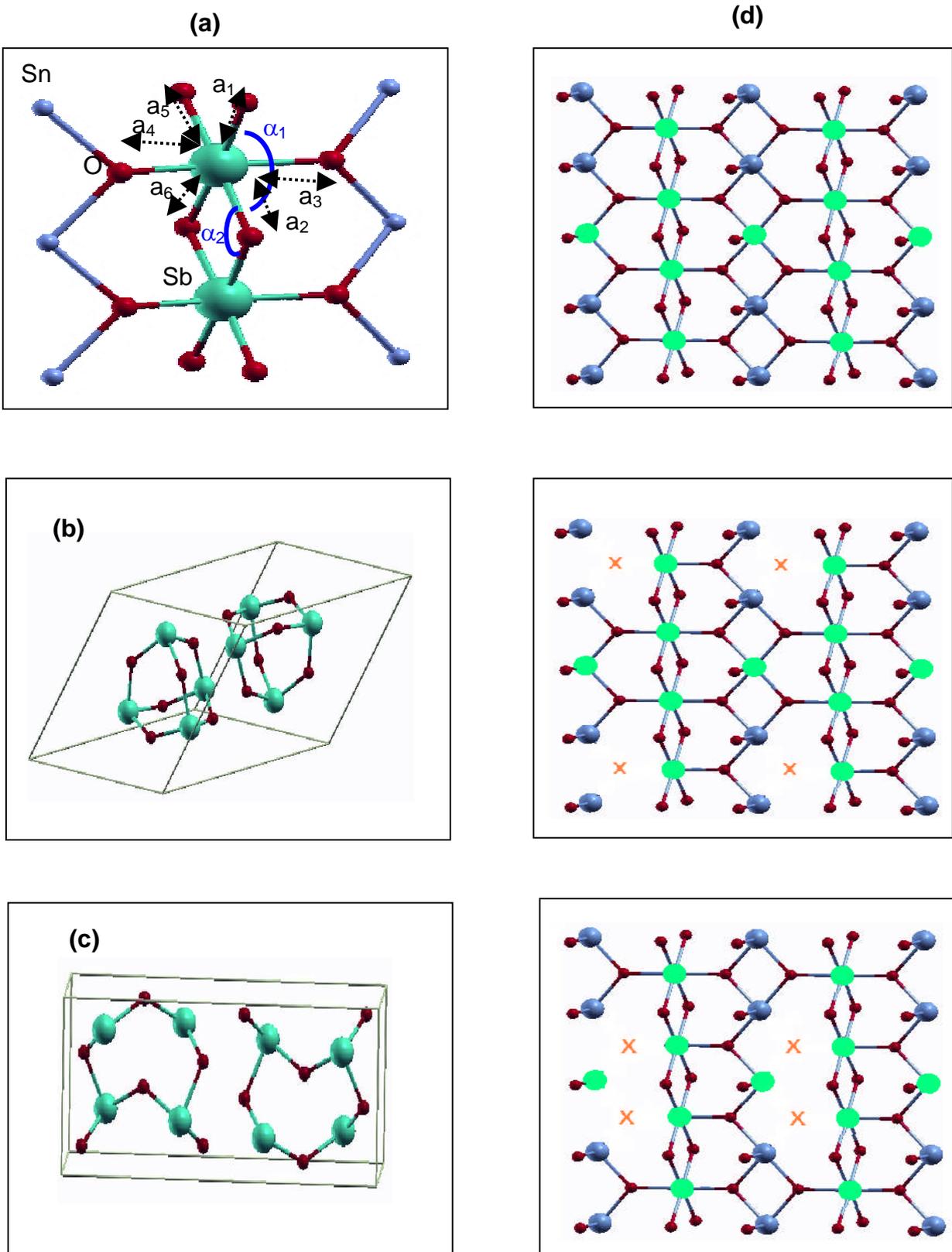


Figure 3.7 : Paramètres géométriques  $a_i$  et  $\alpha_i$  de (a) la liaison Sb-O et structures géométriques d'équilibre de la (b) valentinite, (c) senarmentite et (d) des clusters d'oxyde d'antimoine  $Sb_{10}O_{15\pm nx}$  (couleur verte).

Les paramètres  $a_i$  désignent les longueurs de liaison Sb-O entre l'ion Sb et les six ions d'oxygène proches voisins. Les angles de liaison  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont dans l'ordre les angles de liaison O-Sb-O et Sb-O-Sb. La comparaison montre que les paramètres  $a_i$  ( $i \leq 2$ ) de la structure géométrique d'équilibre de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)(5\pm x)}$  sont de même ordre de grandeur que la longueur de liaison Sb-O des structures cristallines sénarmontite, valentinite et des clusters d'oxyde d'antimoine (figure.3.7 b-d). Les paramètres  $a_i$  d'indice  $i \geq 4$ , en particulier ceux des modèles de surface (b) et (c), sont comparables à la distance de valence Sb-O et à la valeur expérimentale Sb-O des clusters d'oxyde d'antimoine (tableau 3.6). Pour la comparaison des angles de liaison, nous avons considéré les intervalles de référence  $95^\circ \leq \alpha_1 \leq 100^\circ$  et  $130^\circ \leq \alpha_2 \leq 180^\circ$  [29]. On distingue deux situations pour l'angle  $\alpha_1$ . La première situation concerne le modèle de surface (a) où les valeurs de  $\alpha_1$  sont toutes situées à l'extérieur de l'intervalle de référence  $\alpha_1$ . La seconde situation concerne les modèles de surface (b) et (c) où les valeurs de  $\alpha_1$  appartiennent toutes à l'intervalle de référence  $\alpha_1$  cité précédemment. Les valeurs de  $\alpha_2$  sont très faibles par rapport à la limite inférieure de l'intervalle de référence  $\alpha_2$  (tableau 3.7). La variation en fonction du rapport Sb/Sn des paramètres  $a_i$  est aléatoire (tableau 3.6). Le mode d'incorporation des ions Sb par substitution aux ions Sn restreint à un seul plan atomique ne permet pas d'identifier la structure géométrique d'équilibre de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)(5\pm x)}$  aux structures valentinite et sermentite. Le tableau 3.8 résume l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de phases de l'oxyde d'antimoine dans la matrice surface (110) de l'oxyde d'étain. Lorsque la concentration en antimoine est dans un rapport Sb/Sn = 25%, cette évolution indique la présence d'un changement de phase commun aux modèles de surface (a), (b) et (c).

#### 3.3.1.4 Stabilité des structures géométriques d'équilibre:

La surface (110) de l'oxyde d'étain est supposée stable si elle est caractérisée par une énergie de surface optimale. Ainsi l'étude de l'évolution en fonction du rapport Sn/Sn de l'énergie de surface permet d'établir la contribution de la présence des ions Sb dans la stabilité de la surface (110) de l'oxyde d'étain. Pour effectuer cette étude nous disposons seulement de la valeur théorique de l'énergie de surface de la surface (110) stoechiométrique.

Tableau 3.6 : Paramètres géométriques de la liaison Sb-O en fonction du rapport Sb/Sn des modèles de surface (a), (b) et (c). Le tableau résume également les valeurs références de la longueur de liaison Sb-O.

Modèles de phases	Sb/sn (%)	a <sub>1</sub>			a <sub>2</sub>			a <sub>3</sub>		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
SbO <sub>2±y</sub>	2.12									
	4.34	1.902	1.883	1.978	1.902	1.972	1.990	2.041	1.997	1.998
	6.66	1.853	1.917	1.914	1.870	1.938	1.960	2.016	1.977	2.025
	9.09	1.937	1.983	1.950	1.981	2.038	1.980	2.003	2.063	2.012
Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> )	4.34	1.887	1.966	1.926	1.956	1.995	1.999	2.026	2.015	2.024
	9.09	1.901	1.908	1.956	1.960	1.997	1.999	2.015	2.020	2.021
	14.28	1.982	1.950	1.951	1.983	1.976	1.972	2.003	2.008	2.005
	20	1.953	1.945	1.950	1.954	1.973	1.973	1.979	1.995	1.987
	25	1.958	1.926	2.000	1.968	1.974	2.007	2.014	2.034	2.021

Modèles de phases	Sb/sn (%)	a <sub>4</sub>			a <sub>5</sub>			a <sub>6</sub>		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
SbO <sub>2±y</sub>	2.12									
	4.34	2.041	2.093	2.113	2.126	2.168	2.124	2.126	3.181	3.190
	6.66	2.034	2.093	2.027	2.103	2.141	2.082	2.114	3.179	2.098
	9.09	2.003	2.077	2.042	2.099	2.095	2.091	2.139	2.133	2.114
Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> )	4.34	2.026	2.029	2.121	2.086	2.092	2.164	2.121	2.109	3.184
	9.09	2.030	2.091	2.120	2.085	2.132	2.142	2.122	2.132	3.194
	14.28	2.003	2.043	2.115	2.098	2.074	2.149	2.100	2.108	3.186
	20	1.981	2.041	2.159	2.104	2.081	2.216	2.104	2.114	3.175
	25	2.014	2.035	2.121	2.101	2.073	2.129	2.111	2.119	3.182
Longueurs de la liaison Sb-O (Å°)	d <sub>valence</sub>	d <sub>atomique</sub>	d <sub>ionique</sub>	d <sub>cristalline</sub>	Clusters d'oxyde d'antimoine					
	2.130	2.180	2.160	1.978	1.950 ≤ d <sub>valence</sub> ≤ 2.200					

Tableau3.7 : Angles de liaison O-Sb-O en fonction du rapport Sb/Sn des modèles de surface (a), (b) et (c).

Modèles de phases	Sb/sn (%)	$\alpha_1$ (°)			$\alpha_2$ (°)		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
$SbO_{2\pm y}$	2.12						
	4.34	94.79	97.60	97.6	-	-	-
	6.66	101.47	96.47	96.40	-	-	-
	9.09	101.47	96.50	96.00	-	-	-
$Sb_2O_{(3\pm x)(5\pm x)}$	4.34	90.97	95.38	95.28	108.02	108.50	108.20
	9.09	87.65	98.57	98.50	109.53	109.02	108.50
	14.28	91.26	97.48	97.43	108.80	108.45	108.60
	20	86.60	97.49	97.49	109.45	107.56	107.30
	25	95.23	98.30	97.56	108.14	108.30	108.54

Tableau 3.8: Phases et clusters de l'oxyde d'antimoine supportés par la surface (110) de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites  $O_{(3c)}$  Vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).

Sb/Sn (%)	Modèles de surface			
	(a)	(b)	(c)	
2.12	$SbO_{2-y}$	$SbO_{2-y}$	$SbO_{2+y}$	
4.34				
6.66				
9.09				
4.34	$Sb_2O_{5-x}$	$Sb_2O_{5-x}$	$Sb_2O_{3+x}$	
9.06				
14.28		$Sb_2O_{6-x}$	$Sb_{10}O_{20\pm nx}$	$Sb_2O_{5-x}$
20				
25	$Sb_2O_{3-x}$ $Sb_{10}O_{15\pm nx}$			

Les valeurs empiriques ou semi empiriques de l'énergie de surface ne sont pas disponibles dans la littérature. Le tableau (3.9) résume les valeurs de l'énergie de surface des autres travaux. Nous constatons que celles-ci dépendent du modèle de potentiel d'échange et de corrélation et de la taille de la cellule. Toutefois les valeurs optimales de même ordre de grandeur de l'énergie de surface, indépendamment de la taille de la cellule, sont obtenues avec les modèles de potentiels hybrides B3LYP et PW-GGA . L'état stable associé à la valeur de l'énergie de surface de la surface (110) stoechiométrique peut être ainsi considéré comme une état de référence convenable à partir duquel évolue la stabilité en fonction de la concentration en antimoine de la surface (110) de l'oxyde d'étain.

Tableau 3.9 : Energie de surface de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain.

Méthodes de calculs	Energie de surface (eV.Å <sup>-2</sup> )	Nombres de couches atomiques	(nxn')p
DFT (B3LYP) (Nos calculs)	1.415	9	(4x2)
DFT (B3LYP) [49-50]	1.490	9	(2x2)
DFT (LDA) [54]	0.844	2	(2x2)
DFT (GGA) [60]	0.725	4	(2x1)
DFT (PW-GGA) [26]	1.354	6	(2x1)

La substitution des ions Sb aux ions Sn affecte l'énergie de surface de la surface (110) de l'oxyde d'étain. L'incorporation d'ions Sb dans un rapport Sb/Sn croissant entraîne une augmentation de l'énergie de surface (3.2.1) des structures géométriques d'équilibre SnO<sub>2</sub> (110) : Sb<sub>2</sub>O<sub>(5±x)(3±x)</sub> . En revanche l'augmentation du rapport Sb/Sn se manifeste par une variation aléatoire de l'énergie de surface des structures géométriques d'équilibre SnO<sub>2</sub> (110):SbO<sub>2±y</sub> (tableau3.10). Nos calculs montrent que pour un même rapport Sb/Sn, l'énergie de surface des modèles de surface SnO<sub>2</sub> (110) : Sb<sub>2</sub>O<sub>(5±x)(3±x)</sub> est supérieure à celle des modèles de surface SnO<sub>2</sub>(110):SbO<sub>2±y</sub> . Ainsi le mode d'incorporation par substitution qui donne lieu à la formation de la phase Sb<sub>2</sub>O<sub>(5±x)(3±x)</sub> favorise la stabilité de la surface (110) de l'oxyde d'étain. D'autre part la comparaison de l'énergie de surface montre qu'en présence de sites O<sub>(3c)</sub> vacants, la surface (110) contenant des ions Sb est moins stable.

Tableau 3.10 : Energie de surface en fonction de la concentration en ions Sb substitués aux ions Sn de la surface (110) de l'oxyde d'étain (a) stoechiométrique et avec des sites O(3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).

		Energies de surface (ev)		
Structures d'équilibre	Sb/Sn (%)	(a)	(b)	(c)
SnO <sub>2</sub> (110):SbO <sub>2±y</sub>	0	-1.415	-1.373	-1.374
	2.12	-1.436	-1.394	-1.403
	4.34	-1.434	-1.426	-1.424
	6.66	-1.420	-1.422	-1.419
	9.09	-1.403	-1.452	-1.447
SnO <sub>2</sub> (110) : Sb <sub>2</sub> O <sub>(5 ±x)(3 ±x)</sub>	4.34	-1.438	-1.391	-1.404
	9.09	-1.473	-1.435	-1.417
	14.28	-1.493	-1.477	-1.475
	20	-1.520	-1.504	-1.477
	25	-1.524	-1.509	-1.489

### 3.4 Propriétés électroniques

Contrairement au nombre important des résultats expérimentaux publiés sur l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, les résultats de calcul ab-initio traitant le même sujet sont rares. La plupart des résultats expérimentaux disponibles concernent les propriétés physiques macroscopiques de l'oxyde d'étain non dopé et dopé avec des éléments métalliques dont l'antimoine. Les différentes interprétations de ces résultats attribuent un rôle important au déficit en oxygène présent en surface dans le comportement de ces propriétés. A l'échelle atomique et à titre d'exemple les discussions sur la structure électronique des liaisons en surface sont loin de faire l'unanimité.

Lorsqu'on fait varier la composition chimique de la surface (110) stoechiométrique par l'incorporation d'ions Sb, on peut s'attendre à des modifications de la structure électronique en surface. Cet aspect est celui que nous développons dans cette partie. Nous avons tenté à partir de l'analyse de la population de Mulliken, de la densité de charge, de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états de mettre en évidence ces modifications et d'en déduire le caractère des liaisons entre ions et les propriétés électroniques en surface.

#### 3.4.1 Liaison Sn-O

##### 3.4.1.1 Effet de la relaxation

L'analyse de la population de Mulliken montre que la relaxation affecte la charge de valence des ions relaxés de la surface (110) stoechiométrique. La charge de valence  $q(5sp)$  des ions relaxés  $Sn_{(6c)}$  et  $Sn_{(5c)}$  diminue d'une quantité de charge respective de  $-0.032|e|$  et de  $-0.117|e|$  tandis que la charge de valence  $q(2sp)$  des ions  $O_{(2c)}$  et  $O_{(3c)}$  relaxés augmente d'une quantité de charge respective de  $+0.102|e|$  et de  $+0.026|e|$ . Le transfert de charge qui accompagne la relaxation concernent principalement les O.A  $O(2p_y, 2p_z)$  et  $Sn(5s, 5p)$ . Les quantités de charge transférées à partir des O.A  $5s(Sn)$   $5p(Sn)$  sont presque égales. Ceci indique que la contribution des électrons  $5s(Sn)$  dans la liaison Sn-O est équivalente à celle des électrons  $5p(Sn)$ . La participation des électrons  $5p(Sn)$  à la liaison Sn-O est mentionnée par d'autres travaux d'analyse expérimentale. Le transfert de charge entre les O.A de valence entraîne une augmentation de la charge de recouvrement et de l'ionicité des ions Sn et O relaxés

(tableau 3.11). Le caractère ionocovalent de la liaison Sn-O est préservé par cette augmentation. Par contre nous constatons que le passage du bulk à la surface entraîne une diminution de l'ionocité et une augmentation de la charge de recouvrement (tableau 3.11). En conséquence, le passage à la surface favorise le caractère covalent de la liaison Sn-O. Ceci est en bon accord avec d'autres résultats. Pour obtenir plus d'informations sur la liaison Sn-O, nous avons effectué un tracé au voisinage de l'ion Sn de la densité de charge totale et différentielle de la surface (110) stoechiométrique non relaxée et relaxée de l'oxyde d'étain (figure 3.8).

Tableau 3.11 : Ionocité et charge recouvrement des ions Sn et O de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain

Couches atomiques	ions	Ionocité	
		Avant relaxation	Après relaxation
01	O <sub>(2c)</sub>	-0.942	-1.042
02	O <sub>(3c)</sub>	-1.194	-1.220
	Sn <sub>(5c)</sub>	+2.327	+2.444
	Sn <sub>(6c)</sub>	+2.290	+2.322
03	O <sub>s(2c)</sub>	-1.247	-1.232
04	O <sub>(4c)</sub>	-1.268	-1.290
05	O <sub>(3c)</sub>	-1.258	-1.259
	Sn <sub>(5c)</sub>	+2.488	+2.492
	Sn <sub>(6c)</sub>	+2.492	+2.500
06	O <sub>s(2c)</sub>	-1.268	-1.264
Bulk	O <sub>(3c)</sub>	-1.214	-
	Sn <sub>(5c)</sub>	+2.425	-

Couches atomiques	ions	Charge de recouvrement							
		O <sub>(2c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>	O <sub>(4c)</sub>	O <sub>s(2c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>	O <sub>(4c)</sub>	O <sub>s(2c)</sub>
02	Sn <sub>(6c)</sub>		0.000						0.077
		0.235				0.252			
04	Sn <sub>(5c)</sub>			0.122			0.123		
			0.148					0.123	
04	Sn <sub>(6c)</sub>		0.130					0.123	
			0.139					0.115	
04	Sn <sub>(6c)</sub>				0.139		0.130		
					0.137		0.109		
bulk	Sn <sub>(5c),(6c)</sub>	0.078	0.111						

La présence de liaisons pendantes en surface, celles des ions O<sub>(2c)</sub>, fait que les liaisons Sn-O ne sont pas toutes équivalentes. Le tracé de la densité de charge des plans atomiques (110) et (1 $\bar{1}$ 0) de la figure 3.8 donne une description détaillée de la structure électronique de la liaison Sn-O. Au voisinage de l'ion Sn, la densité de charge totale indique un excès de charge significatif aux sites d'oxygène O<sub>(2c)</sub>, O<sub>(3c)</sub> et O<sub>s(2c)</sub> et une accumulation de charge moins importante dans les régions comprises entre les ions Sn et O. La charge de cœur des ions Sn et O reste constante. L'effet de la relaxation sur

la densité de charge totale et différentielle n'est visible que par une faible interpénétration des couches électroniques de valence des ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}$ . La relaxation n'a aucun effet sur la structure électronique de la liaison  $\text{Sn}_{(6c)}\text{-O}_{(3c)}$  (figure 3.8). L'analyse de la densité de charge électronique montre une interpénétration plus prononcée des couches électroniques de valence des ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}$  relaxés. Les couches électroniques de valence de l'ion  $\text{Sn}_{(6c)}$  sont alors plus étalées et occupent plus d'espace dans les régions comprises entre les ions d'oxygène. L'étalement est remarquable seulement dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . Il y a moins de charge sur les couches électroniques de valence de l'ion  $\text{Sn}_{(6c)}$  et un apport de charge sur les couches de valence des ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{s(2c)}$ . L'excès de charge dans ces dernières est plus important dans les régions localisées le long des axes passant par les centres de l'ion Sn,  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{s(2c)}$ . Quand les ions Sn et O sont relaxés, l'excès de charge des régions localisées sur l'axe passant par le centre des ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}$  est réduit avec une accumulation de charge plus prononcée le long de l'axe principal de la liaison pendante de l'ion d'oxygène  $\text{O}_{(2c)}$ . Les couches électroniques de valence des ions Sn et O sont séparées par une région centrée sur les ions O étroite dans laquelle la charge est nulle. Il en résulte de cette analyse que la structure électronique de la liaison Sn-O dans le plan  $(110)$  est différente de celle qui existe dans le plan  $(1\bar{1}0)$ , et que la relaxation affecte seulement la liaison Sn-O située dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . En ce qui concerne la liaison Sn-O, nous retenons que dans le plan de la surface celui-ci est plus ionique que covalente, et que le caractère de celle-ci n'est pas affecté par la relaxation. Pour ce qui est de la liaison Sn-O située dans le plan perpendiculaire à la surface, elle est plus covalente que ionique. La relaxation favorise davantage le caractère covalent de celle-ci.

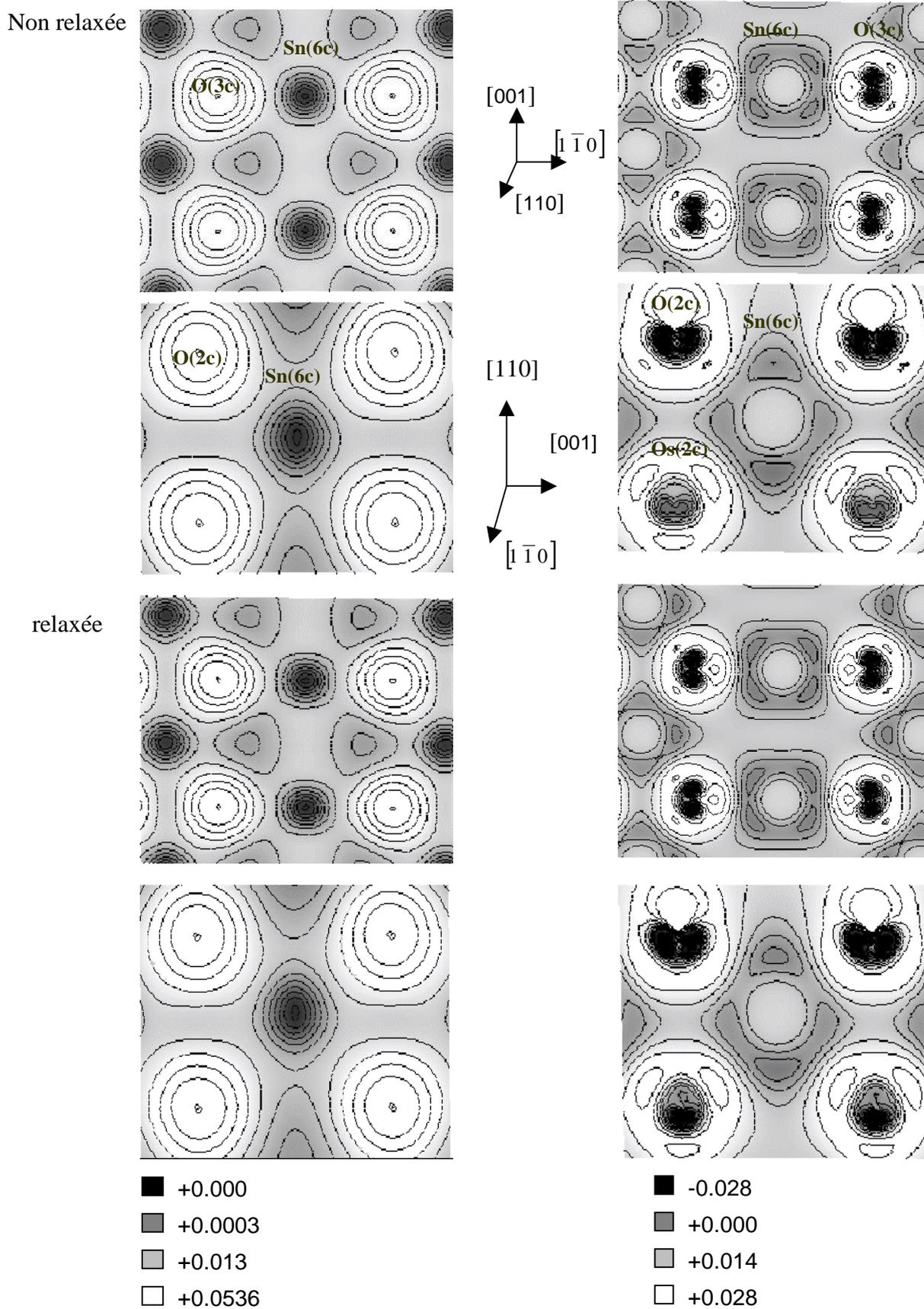


Figure 3.8: Densité de la charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) au voisinage des sites  $\text{Sn}_{(5c)}$  et  $\text{Sn}_{(6c)}$  des plans réticulaires  $(110)$  et  $(1\bar{1}0)$  de la surface  $(110)$  Stœchiométrique de l'oxyde d'étain non relaxée et relaxée.

### 3.4.1.2 Effet de la présence de sites $O_{(3c)}$ vacants

Lorsque des sites  $O_{(3c)}$  vacants existent en surface, les ions Sn et O relaxés présentent une ionicité différente de celle qui les caractérise dans une surface (110) stoechiométrique. Il en est de même de la charge de recouvrement entre les ions Sn et O proches voisins. En présence d'un déficit en oxygène, la charge de recouvrement est déterminée par la position du site occupé par les ions Sn, la distance qui sépare l'ion Sn aux ions O proches voisins et de la dispersion des sites  $O_{(3c)}$  vacants ( tableau 3.12 ). Si on tient compte seulement du dernier paramètre, nous constatons que celui-ci est sans effet sur la charge de recouvrement entre l'ion  $Sn_{(6c)}$  et les ions  $O_{(2c)}$  premier et second proches voisins. A l'inverse, il est à l'origine d'un apport de charge significatif dans la charge de recouvrement entre l'ion  $Sn_{(5c)}$  et les ions  $O_{(3c)}$  premiers proches voisins. L'utilisation dans nos calculs d'un nombre réduit de modèles de surface (figure 3.3) ne permet pas d'établir une quelconque évolution de l'ionicité et de la charge de recouvrement en fonction de la dispersion des sites  $O_{(3c)}$  vacants. Toutefois la comparaison montre qu'en présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants et indépendamment de leur dispersion en surface, l'ionicité des ions  $Sn_{(6c)}$  et  $O_{(2c)}$  est plus faible que celle des ions  $Sn_{(6c)}$  et  $O_{(2c)}$  relaxés de la surface (110) stoechiométrique. La situation est inversée dans le cas des ions  $Sn_{(5c)}$  et  $O_{(3c)}$ . La figure 3.9 représente la densité de charge au voisinage des sites  $Sn_{(6c)}$  et  $Sn_{(5c)}$  avec des sites  $O_{(3c)}$  vacants. La comparaison avec la distribution de charge de la figure 3.9 montre l'apparition de déformations des couches électroniques de valence des ions  $Sn_{(6c)}$ ,  $Sn_{(5c)}$  et  $O_{(3c)}$  situées au voisinage des sites  $O_{(3c)}$  vacants. Les déformations des couches électroniques de valence sont à l'origine d'une redistribution non symétrique de la charge de valence. En particulier celle qui assure la liaison  $Sn_{(5c)}-O_{(3c)}$ . Le manque d'ions  $O_{(3c)}$  est à l'origine de l'apparition d'une région non chargée, étalée le long de l'axe parallèle à la direction [001] et passant par le centre des sites  $O_{(3c)}$  vacants voisins. La largeur de la région centrée sur les ions  $O_{(3c)}$  non chargée qui les sépare des ions  $Sn_{(5c)}$  et  $Sn_{(6c)}$  ne change pas. Entre les ions  $O_{(3c)}$  et les sites  $O_{(3c)}$  vacants les régions non chargées se rejoignent pour former une région non chargée unique dans laquelle une accumulation de charge se localise à mi distance entre les sites  $O_{(3c)}$  vacants.

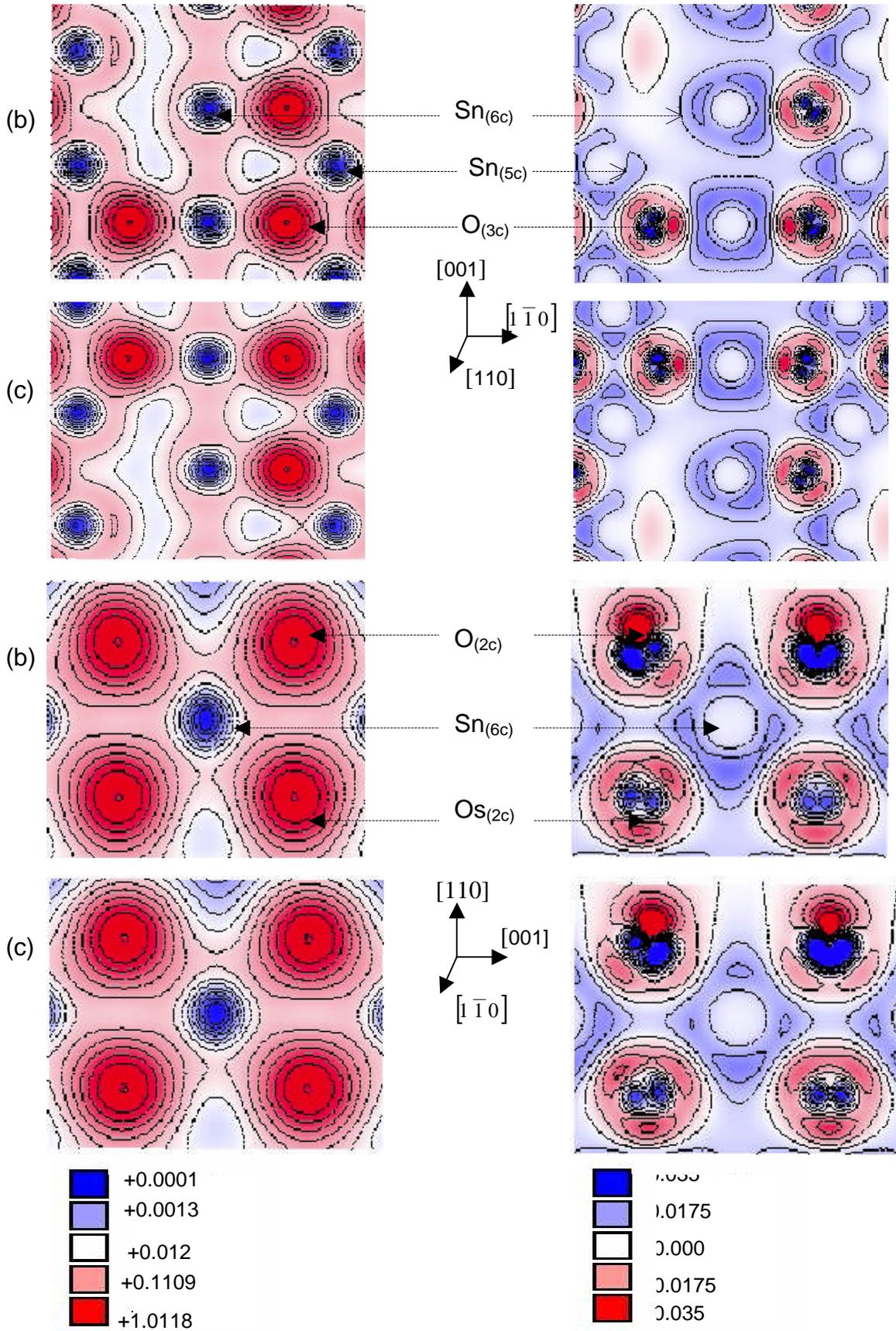


Figure 3.9 : Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) avec des sites  $O_{(3c)}$  vacants ( modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ ).

La charge accumulée représente le transfert de charge à partir des couches électroniques de valence de  $\text{Sn}_{(5c)}$  destinée à assurer la liaison entre  $\text{Sn}_{(5c)}$  et les ions  $\text{O}_{(3c)}$ . L'excès de la charge de valence de l'ion  $\text{O}_{(3c)}$  localisé sur l'axe passant par le centre des ions  $\text{O}_{(3c)}$ ,  $\text{Sn}_{(6c)}$  et celui du site  $\text{O}_{(3c)}$  vacant est plus faible. La figure 3.9 montre l'absence de symétrie dans la distribution de charge des liaisons  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$  équivalentes comme dans le cas des liaisons  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$  de la surface (110) stoechiométrique (figure 3.8). L'accumulation et le transfert de charge change très peu. En revanche les régions non chargées qui séparent les ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{Sn}_{(6c)}$  sont réduites à des largeurs plus faibles. La distribution de charge au sites  $\text{O}_{(3c)}$  est similaire dans les modèles de surface (b) et (c). Ceux sont là des propriétés caractéristiques de caractère covalent prédominant de la liaison  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$

#### 3.4.1.3 Effet de la substitution des ions Sb aux ions Sn

La substitution d'ions Sb aux ions Sn dans un rapport Sb/Sn approprié affecte l'ionicté et la charge de recouvrement des ions Sn et O relaxés de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain. Dans le tableau 3.12, nous avons reporté en fonction du rapport Sb/Sn les valeurs de l'ionicté et de la charge de recouvrement des ions Sn et O. La comparaison montre que l'ionicté est déterminée par la valeur du rapport Sb/Sn et la position du site géométrique occupé par les ions Sn et O. Quand on augmente le rapport Sb/Sn entre 0% et 25%, l'ionicté des ions  $\text{O}_{(3c)}$ ,  $\text{Sn}_{(5c)}$  et  $\text{Sn}_{(6c)}$  évolue différemment. Celle de  $\text{Sn}_{(5c)}$  augmente rapidement puis décroît vers une valeur minimale légèrement supérieure à sa valeur initiale, la valeur maximale correspond au rapport Sb/Sn = 4.34%. Nous constatons qu'en présence d'ions Sb, le changement de l'ionicté de  $\text{Sn}_{(5c)}$  est appréciable. Ce qui n'est pas le cas de  $\text{Sn}_{(6c)}$ . L'ionicté de celui-ci tend également vers une valeur minimale. Toutefois l'écart entre les valeurs extrêmes est trop faible pour confirmer une telle tendance. L'ionicté des ions O est différente selon que les ions O partagent ou non une liaison avec l'ion Sb. Quand à l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de l'ionicté des ions O, nous constatons que celle-ci n'est appréciable que pour les ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{(3c)}$ . L'ionicté des ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{(3c)}$  évolue comme dans le cas des ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)}$  vers une valeur plus faible. Ceci s'explique par le fait que les ions  $\text{O}_{(2c)}$  et  $\text{O}_{(3c)}$  sont dans l'ordre les premiers proches voisins des ions respectifs  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)}$ . La présence d'ions Sb entraîne une diminution non négligeable de la charge de recouvrement entre les ions

$\text{Sn}_{(5c)}$  et  $\text{O}_{(3c)}$ . La charge de recouvrement entre les ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}$  est affectée différemment. Quand l'ion  $\text{O}_{(2c)}$  partage une liaison avec Sb, celle-ci n'est pas sensible à la présence des ions Sb. Dans le cas contraire, nous enregistrons une diminution de charge très faible. On notera que la présence des ions Sb accentue l'écart qui existe entre les charges de recouvrement des liaisons respectives  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)} - \text{O}_{(3c)}$ . D'autre part nous remarquons que pour un même rapport Sb/Sn, la dispersion des ions Sb dans les sites Sn équivalents a une faible influence sur l'ionicté et la charge de recouvrement des ions Sn et O de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain. Cette analyse de l'ionicté et de la charge de recouvrement montre que la substitution d'ions Sb aux ions Sn favorise davantage le caractère covalent de la liaison  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$  et ionique de la liaison  $\text{Sn}_{(5c)} - \text{O}_{(3c)}$ . Lorsque la surface (110) présente des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants, l'ionicté et la charge de recouvrement des ions Sn et O en présence des ions Sb est différente de celle décrite précédemment. L'ionicté et la charge de recouvrement d'un ion Sn ou O changent en fonction du modèle de dispersion des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants. Pour un rapport Sb/Sn fixe, nous obtenons avec les modèles de surface (b) et (c) un écart significatif de l'ionicté d'un même ion. La variation en fonction du rapport Sb/Sn de l'ionicté des ions  $\text{Sn}_{(6c)}$  est aléatoire. L'ionicté maximale de  $\text{Sn}_{(6c)}$  est obtenue avec un rapport Sb/Sn = 4.34% jusqu'à un rapport Sb/Sn=20%, l'ionicté de  $\text{Sn}_{(5c)}$  est une fonction croissante et uniforme du rapport Sb/Sn. Quand le rapport Sb/Sn est supérieur à 20%, l'ionicté de  $\text{Sn}_{(5c)}$  chute brusquement. Les ions  $\text{O}_{(3c)}$  ont une ionicté qui varie en sens inverse de celle des ions  $\text{Sn}_{(5c)}$  mais seulement dans un rapport Sb/Sn inférieure ou égale à 20%. Il en est de même de l'ionicté des ions  $\text{O}_{(2c)}$  qui partagent une liaison avec Sb

En ce qui concerne les ions  $\text{O}_{(2c)}$  qui ne partagent pas de liaison avec Sb, leur ionicté est une fonction croissante du rapport Sb/Sn. L'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la charge de recouvrement des liaisons respectives  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(2c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)} - \text{O}_{(3c)}$  change en fonction de la dispersion des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants. Dans le modèle de surface (b), la variation de la charge de recouvrement est une fonction aléatoire du rapport Sb/Sn. Par contre la même variation en fonction du rapport Sb/Sn est uniformément décroissante dans le modèle de surface (c) (tableau 3.12). Les figures 3.10-11 représentent la structure électronique des liaisons  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(3c)}$  et  $\text{Sn}_{(5c)} - \text{O}_{(3c)}$  au voisinage de l'ion Sb. Par comparaison avec la figure 3.8 nous remarquons que la charge de valence de l'ion  $\text{Sn}_{(6c)}$  et des ions  $\text{O}_{(3c)}$ , premiers proches voisins de  $\text{Sn}_{(6c)}$  est sensiblement la même. En conséquence la présence d'ions Sb n'affecte pas la liaison  $\text{Sn}_{(6c)} - \text{O}_{(3c)}$ . La répartition de la charge de valence de l'ion  $\text{Sn}_{(5c)}$  et des ions

$O_{(3c)}$  qui partagent une liaison avec l'ion Sb n'est pas uniforme. Les couches électroniques de valence de  $O_{(3c)}$  présentent une accumulation de charge plus importante dans la région située entre  $O_{(3c)}$  et Sb. La largeur de la région non chargée qui sépare  $O_{(3c)}$  des ions  $Sn_{(5c)}$  et Sb est très étroite entre Sb et  $O_{(3c)}$ . Quand on augmente le rapport Sb/Sn, l'excès de charge localisé entre  $O_{(3c)}$  et Sb dans les couches électroniques de valence de  $O_{(3c)}$  diminue fortement. La région non chargée qui sépare  $O_{(3c)}$  et Sb s'élargit et l'accumulation de charge augmente entre  $O_{(3c)}$  et  $Sn_{(5c)}$ . En ce qui concerne la distribution de charge de la liaison  $Sn_{(6c)} - O_{(2c)}$ , nous constatons que celle-ci change très peu en présence de Sb. Les changements remarquables se situent entre  $O_{(2c)}$  et Sb ( cf.3.4.2) .

Les liaisons  $Sn_{(6c)} - O_{(3c)}$ ,  $Sn_{(5c)} - O_{(3c)}$  et  $Sn_{(6c)} - O_{(2c)}$  en présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants et d'ions Sb ont une structure électronique presque identique à celle décrite dans les paragraphes (3.4.1-2). Les changements remarquables se situent au voisinage des sites  $O_{(3c)}$  vacants et non au niveau des liaisons Sn – O. Contrairement à la situation précédente (3.4.1.2), le manque d'ions  $O_{(3c)}$  fait apparaître le long de l'axe parallèle à la direction [001] et passant par le centre des sites  $O_{(3c)}$  vacants une accumulation de charge uniforme qui provient des couches électroniques de valence de Sb et  $Sn_{(5c)}$ . L'uniformité de la charge accumulée est fonction du rapport Sb/Sn. Quand on augmente celui-ci, l'accumulation de charge se concentre au voisinage des sites géométriques occupés par les ions Sb et  $Sn_{(5c)}$  ( figures 3.12-13)

Tableau 3.12 : Evolution de l'ionicté et de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn des ions Sn et O de la surface (110) de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites O(3c) vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p )

Modeles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(a) : SbO <sub>2±y</sub>	0	+2.319	-1.044	-1.044	0.250	0.250	+1.424	-1.219	-	0.148	-
	2.12	+2.291	-1.030	-	0.249	-	+2.416	-1.217	-	0.140	-
	4.34	+2.301	-0.892	-0.861	0.204	0.224	+2.214	-1.215	-1.106	0.072	0.062
	6.66	+2.307	-0.978	-0.885	0.217	0.241	+2.248	-1.214	-1.108	0.076	0.083
	9.09	+2.296	-0.734	-0.586	0.112	0.237	+2.085	-1.214	-1.097	0.032	0.041

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(a) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	0	2.319	-1.044	-1.044	0.250	0.250	+1.424	-1.219	-1.219	0.148	0.148
	4.34	2.294	-1.030	-0.849	0.249	0.231	+2.229	-1.205	-1.108	0.081	0.060
	9.09	2.296	-1.007	-0.836	0.257	0.215	+2.111	-1.223	-1.102	0.061	0.011
	14.28	2.283	-1.007	-0.849	0.252	0.220	+2.124	-1.214	-1.118	0.045	0.053
	20	-	-	-	-	-	+1.999	-1.089	-1.090	0.026	0.024
	25	-	-	-	-	-	+1.968	-1.097	-0.986	0.029	0.013

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(b) : SbO <sub>2±y</sub>	0	+1.954	-0.889	-0.889	0.207	0.207	+1.424	-1.169	-1.169	0.059	0.059
	2.12	+2.089	-0.989	-	0.237	-	+1.444	-1.221	-	0.045	-
	4.34	+2.057	-1.002	-0.802	0.232	0.213	+1.803	-1.199	-1.235	0.041	0.146
	6.66	+2.075	-0.999	-0.811	0.253	0.203	+2.386	-1.218	-1.242	0.051	0.148
	9.09	+2.297	-0.821	-0.797	0.215	0.125	+1.748	-1.219	-1.239	0.049	0.136

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(c) : SbO <sub>2±y</sub>	0	+1.954	-0.900	-0.900	0.223	0.223	+1.424	-1.222	-1.222	0.059	0.059
	2.12	+2.016	-1.038	-	0.251	-	+2.500	-1.243	-	0.141	-
	4.34	+2.028	-0.963	-0.976	0.207	0.187	+2.401	-1.201	-1.228	0.150	0.120
	6.66	+2.323	-1.039	-1.000	0.252	0.227	+2.393	-1.231	-1.109	0.151	0.122
	9.09	+2.027	-0.954	-0.732	0.212	0.187	+2.278	-1.128	-1.082	0.112	0.109

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(b) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	0	+1.954	-0.889	-0.889	0.207	0.207	+1.424	-1.169	-1.169	0.059	0.059
	4.34	+2.308	-1.011	-0.952	0.211	0.254	+1.799	-1.205	-1.124	0.067	0.101
	9.09	+1.936	-0.963	-0.830	0.158	0.166	+1.938	-1.128	-1.089	0.025	0.008
	14.28	+2.030	-0.951	-0.826	0.211	0.185	+1.571	-1.131	-1.095	0.034	0.105
	20	-	-	-	-	-	+2.198	-1.084	-1.117	0.083	0.092
	25	-	-	-	-	-	+1.622	-1.081	-1.265	0.080	0.105

Modèles de phases	Sb/Sn (%)	Sn <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>		OVPOP [Sn <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]		Sn <sub>(5c)</sub>	O <sub>(3c)</sub>		OVPOP[Sn <sub>(5c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]	
			(NL)	(L)	(NL)	(L)		(NL)	(L)	(NL)	(L)
(c) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	0	+1.954	-0.900	-0.900	0.223	0.223	+1.424	-1.222	-1.222	0.059	0.059
	4.34	+2.304	-1.023	-0.833	0.253	0.214	+1.426	-1.034	-1.067	0.036	0.057
	9.09	+2.300	-1.022	-0.835	0.250	0.215	+1.422	-1.030	-1.068	0.024	0.050
	14.28	+2.314	-1.030	-0.789	0.251	0.209	+1.663	-1.022	-1.109	0.022	0.033
	20	-	-	-	-	-	+2.388	-1.020	-1.107	0.020	0.035
	25	-	-	-	-	-	+2.016	-1.122	-1.106	0.015	0.022

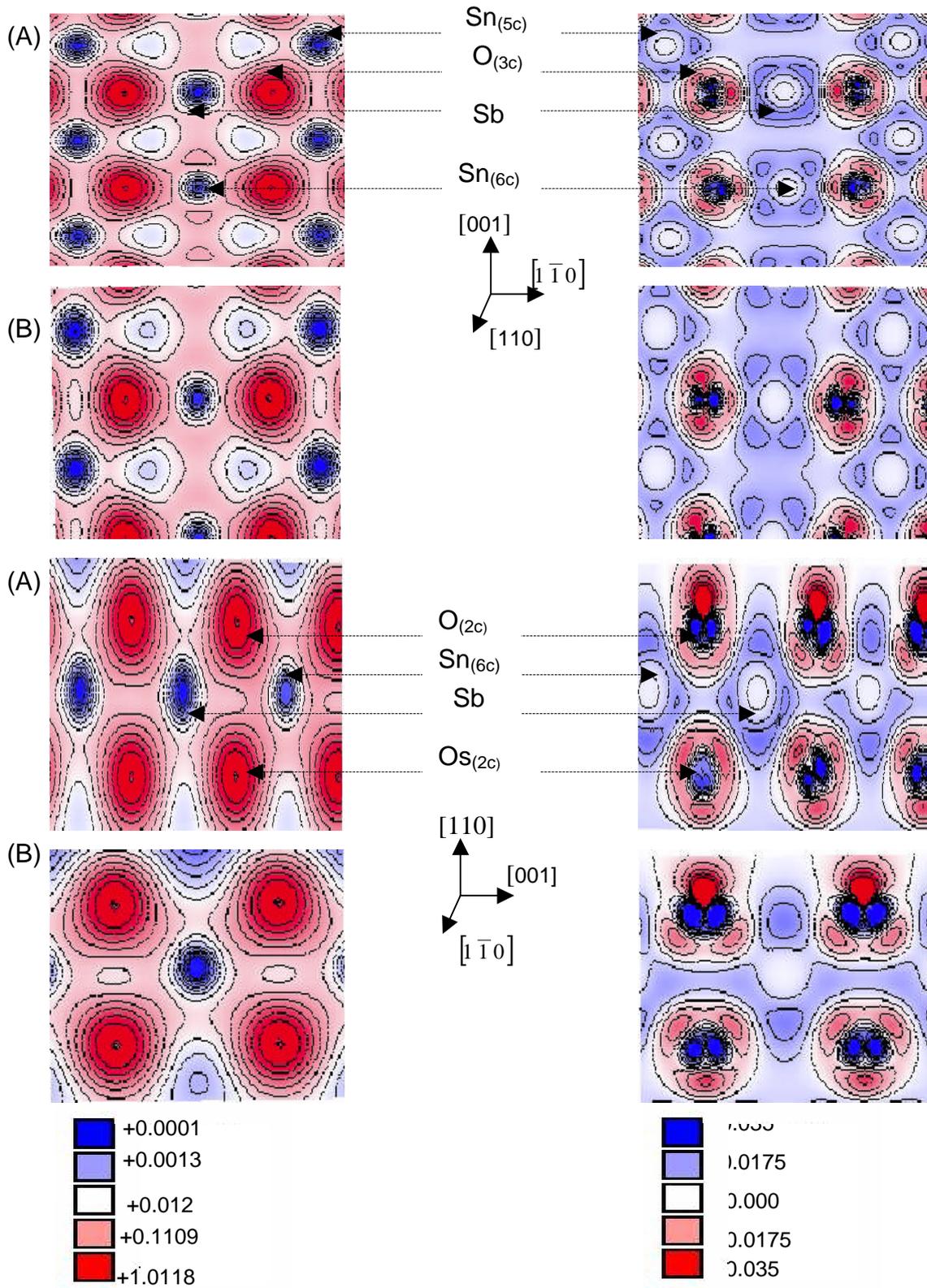


Figure 3.10 : Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) contenant des ions d'antimoine avec un rapport Sb/Sn =(A)4.34% et (B)25% ( $\text{Sb}_2\text{O}_{(3\pm x)(5\pm x)}$ ).

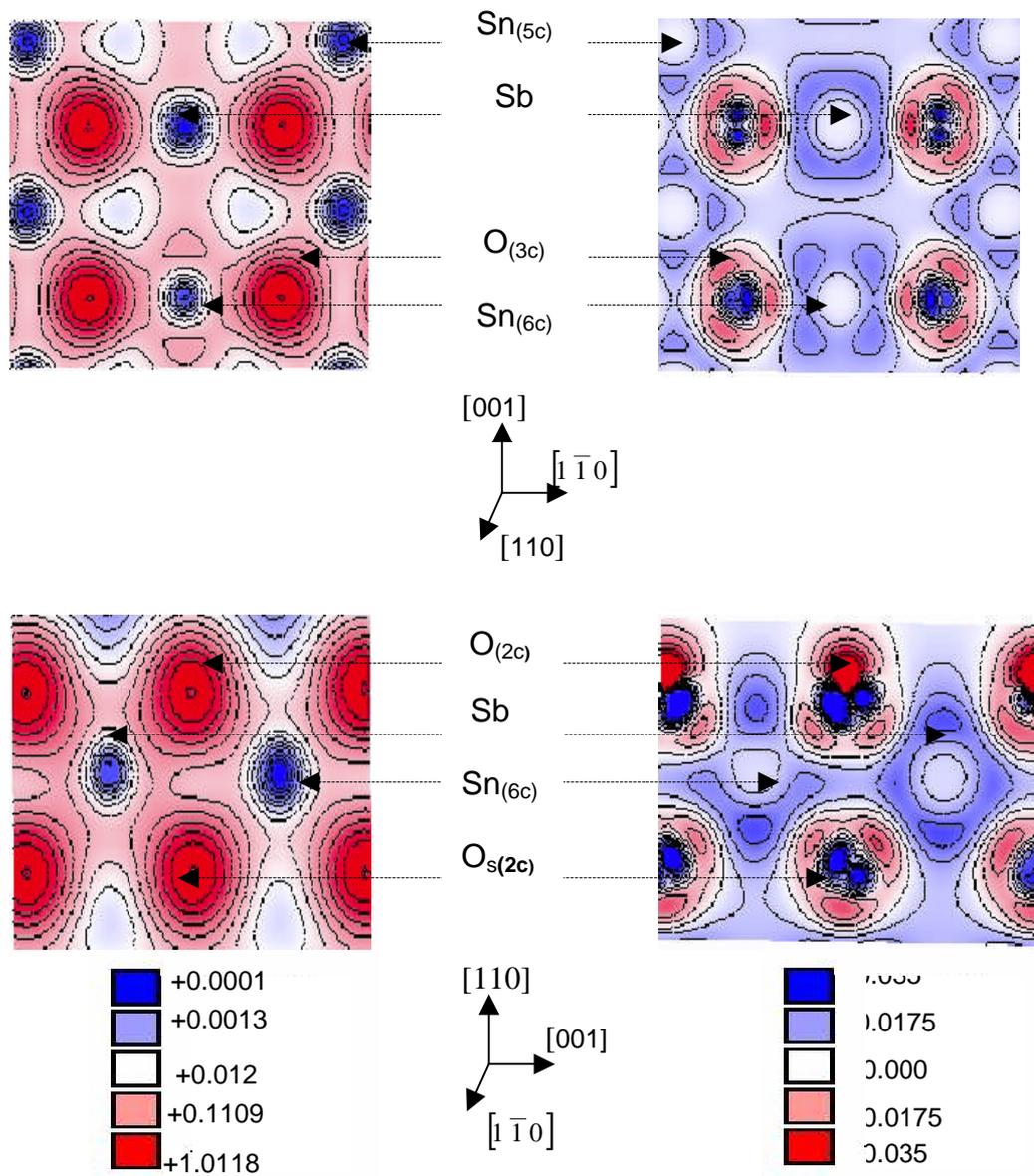


Figure 3.11 : Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) de la surface (110) contenant des ions Sb avec un rapport  $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34\%$  ( $\text{SbO}_{2\pm y}$ )

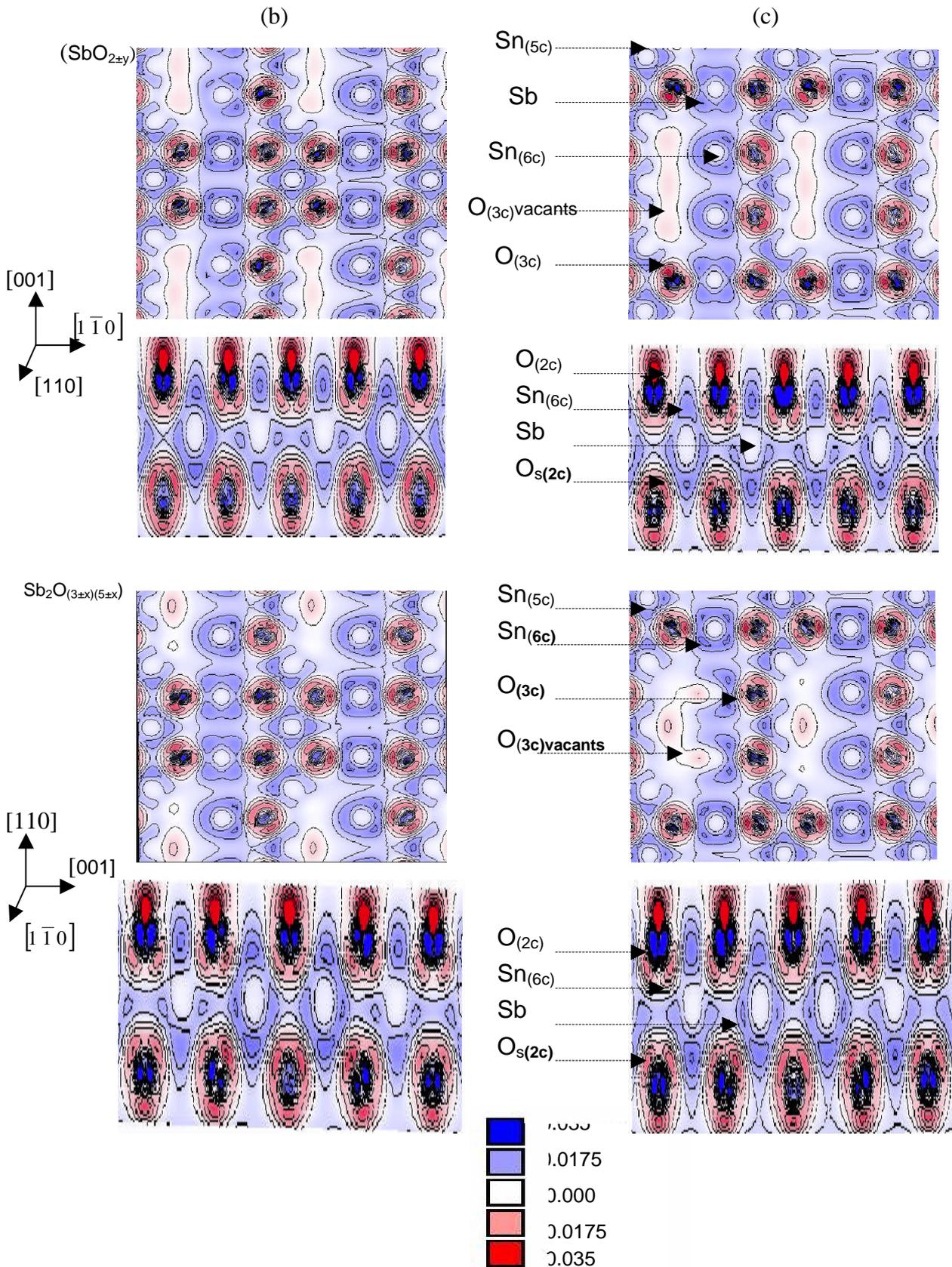


Figure 3.12 : Densité de charge différentielle de la surface (110) contenant des ions Sb dans un rapport  $Sb/Sn = 4.34\%$  (phases  $SbO_{2\pm y}$  et  $Sb_2O_{(3\pm x)(5\pm x)}$ ) avec des sites  $O_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ ).

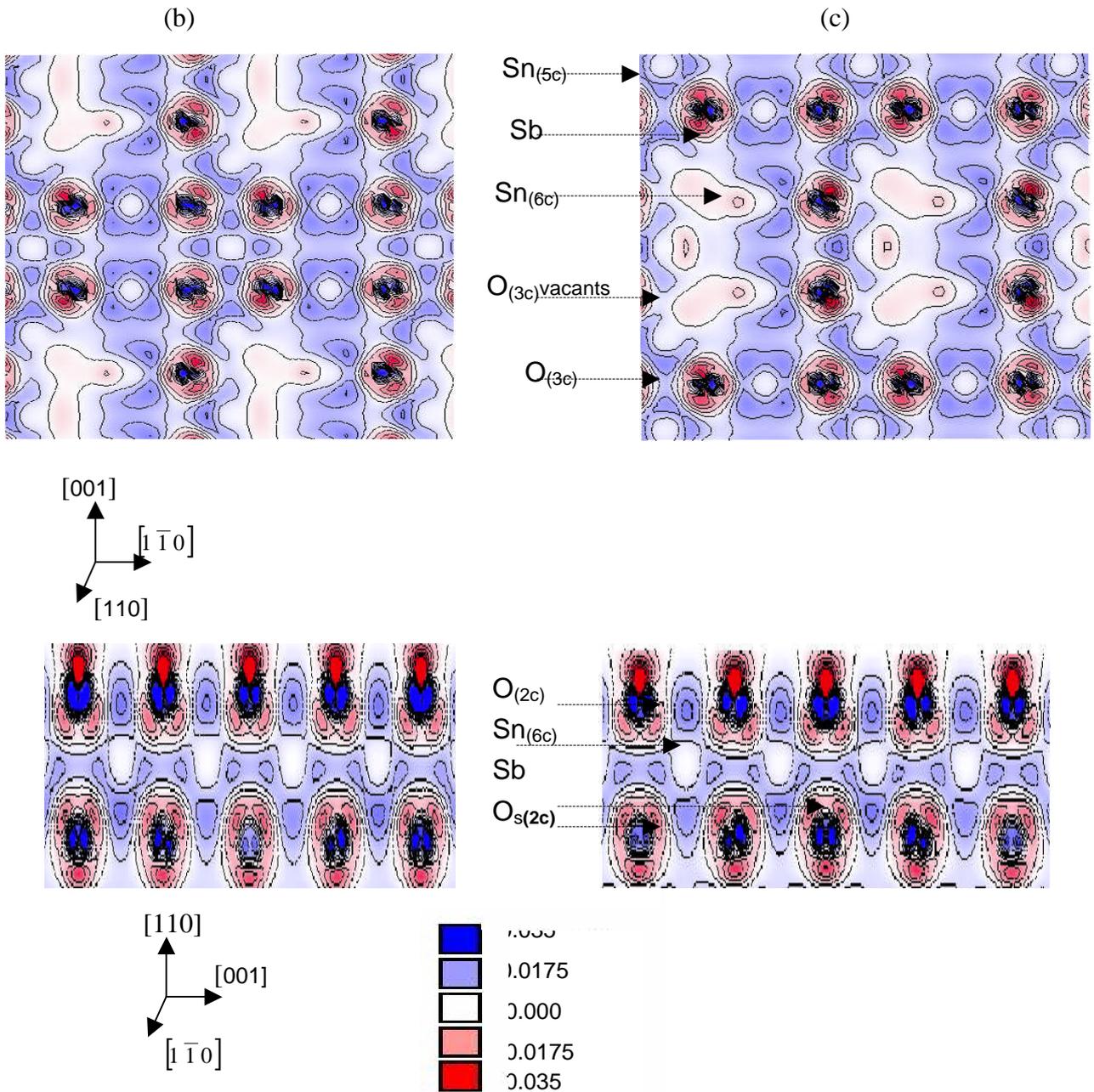


Figure 3.13 : Densité de charge différentielle de la surface (110) contenant des ions Sb dans un rapport  $Sb/Sn = 25\%$  avec des sites  $O_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ ).

### 3.4.2 Liaisons Sb-O

La structure électronique de la liaison Sb –O est fonction du rapport Sb/Sn, du site occupé par l'ion O et de la présence des sites  $O_{(3c)}$  vacants en surface.

Quand on augmente le rapport Sb/Sn entre 0% et 20%, la variation de l'ionicité des ions Sb substitués aux ions Sn de la surface (110) stoechiométrique ainsi que celle des ions  $O_{(2c)}$  est une fonction constante du rapport Sb/Sn. L'atténuation de l'ionicité des ions Sb et  $O_{(2c)}$ , bien qu'elle soit faible, elle est appréciable dans le rapport Sb/Sn=25% (tableau 3.13). Lorsque la surface (110) présente des sites  $O_{(3c)}$  vacants, l'ionicité de Sb et  $O_{(2c)}$  augmente puis décroît en fonction de l'augmentation du rapport Sb/Sn. Les écarts entre les valeurs extrêmes de l'ionicité de Sb et  $O_{(2c)}$  sont faibles. L'ionicité maximale vaut +2 et -0.736 pour les ions respectifs Sb et  $O_{(2c)}$ . L'ionicité de  $O_{s(2c)}$  est une fonction décroissante du rapport Sb/Sn. La valeur du rapport Sb/Sn à partir de laquelle l'ionicité de  $O_{s(2c)}$  décroît n'est pas la même dans les modèles de surface (a), (b) et (c). L'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de l'ionicité de  $O_{(3c)}$  du modèle de surface (a) est identique à celle de  $O_{s(2c)}$ . Ce qui n'est pas le cas de l'ionicité de  $O_{(3c)}$  des modèles de surface (b) et (c) dont la variation est une fonction croissante du rapport Sb/Sn. On notera que l'ionicité de  $O_{(2c)}$ , quelque soit la valeur du rapport Sb/Sn, est nettement inférieure à celle des ions  $O_{s(2c)}$  et  $O_{(3c)}$ . D'autre part, nous constatons que la charge de recouvrement de la liaison Sb –  $O_{(2c)}$  est beaucoup plus importante que celle qui est présente dans les liaisons Sb –  $O_{s(2c)}$  et Sb –  $O_{(3c)}$ . Les charges de recouvrement des liaisons Sb –  $O_{s(2c)}$  et Sb –  $O_{(3c)}$  sont très proches. Leur variation en fonction du rapport Sb/Sn est aléatoire. Les écarts entre les valeurs extrêmes qui les caractérisent sont faibles. L'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la charge de recouvrement de la liaison Sb –  $O_{(2c)}$  est dans l'ordre décroissante, aléatoire et croissante dans les modèles de surface respectifs (a), (b) et (c). La figure 3.14 représente la densité de charge des liaisons Sb –  $O_{(2c)}$ , Sb –  $O_{s(2c)}$  et Sb –  $O_{(3c)}$ . L'analyse détaillée de la structure électronique des trois liaisons est donnée avec celle de la liaison Sn – O (cf.3.4.1). Il en résulte de l'analyse de l'ionicité, de la charge de recouvrement et de la densité de charge que les liaisons Sb – O dans les clusters d'oxyde d'antimoine ne sont pas identiques. Les liaisons Sb –  $O_{(2c)}$  présentent un caractère covalent plus important. Le caractère ionique est prédominant dans les liaisons Sb –  $O_{s(2c)}$  et Sb –  $O_{(3c)}$ .

Tableau 3.13 : Evolution de l'ionicté et de la charge de recouvrement en fonction du rapport Sb/Sn des ions Sb et O de la surface de l'oxyde d'étain stoechiométrique et avec des sites O(3c) vacants ( modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).

Modeles de phases	Sb/Sn (%)	Sb <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]	O <sub>s(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>s(2c)</sub> ]	O <sub>(3c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]
(a) : SbO <sub>2±y</sub>	0	-	-	-	-	-	-	-
	2.12	-	-	-	-	-	-	-
	4.34	+2.012	-0.861	0.312	-1.132	0.103	-1.106	0.053
	6.66	+2.024	-0.885	0.340	-1.139	0.107	-1.108	0.067
	9.09	+1.997	-0.586	0.277	-1.141	0.100	-1.097	0.067
(a) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	4.34	+1.999	-0.732	0.318	-1.236	0.098	-1.108	0.060
	9.09	+1.994	-0.736	0.318	-1.233	0.092	-1.102	0.065
	14.28	+1.999	-0.728	0.304	-1.235	0.095	-1.118	0.072
	20	+1.997	-0.732	0.284	-1.026	0.090	-1.090	0.106
	25	+1.928	-0.725	0.252	-1.022	0.082	-0.986	0.080

Modeles de phases	Sb/Sn (%)	Sb <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]	O <sub>s(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>s(2c)</sub> ]	O <sub>(3c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]
(b) : SbO <sub>2±y</sub>	0	-	-	-	-	-	-	-
	2.12	-	-	-	-	-	-	-
	4.34	+1.621	-0.969	0.213	-1.095	0.071	-1.235	0.155
	6.66	+1.625	-0.980	0.166	-1.002	0.064	-1.242	0.166
	9.09	+1.596	-0.822	0.197	-0.999	0.029	-1.239	0.121
(b) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	4.34	+1.978	-0.719	0.268	-1.112	0.063	-1.124	0.027
	9.09	+2.003	-0.732	0.277	-1.186	0.107	-1.089	0.090
	14.28	+2.000	-0.734	0.269	-1.029	0.090	-1.095	0.090
	20	+1.988	-0.736	0.260	-1.015	0.092	-1.117	0.065
	25	+1.963	-0.730	0.267	-1.017	0.104	-1.265	0.087

Modeles de phases	Sb/Sn (%)	Sb <sub>(6c)</sub>	O <sub>(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(2c)</sub> ]	O <sub>s(2c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>s(2c)</sub> ]	O <sub>(3c)</sub>	OVPOP[Sb <sub>(6c)</sub> -O <sub>(3c)</sub> ]
(c) : SbO <sub>2±y</sub>	0	-	-	-	-	-	-	-
	2.12	-	-	-	-	-	-	-
	4.34	+2.013	-0.728	0.276	-1.210	0.109	-1.228	0.089
	6.66	+2.028	-0.830	0.302	-1.020	0.117	-1.109	0.091
	9.09	+1.999	-0.831	0.287	-1.026	0.101	-1.082	0.095
(c) : Sb <sub>2</sub> O <sub>5±x</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3±x</sub> )	4.34	+1.538	-0.728	0.173	-1.027	0.003	-1.067	0.084
	9.09	+1.534	-0.723	0.173	-1.026	0.006	-1.068	0.093
	14.28	+2.009	-0.724	0.276	-1.022	0.098	-1.109	0.073
	20	+2.009	-0.712	0.315	-1.009	0.089	-1.107	0.114
	25	+1.986	-0.723	0.159	-1.033	0.006	-1.106	0.099

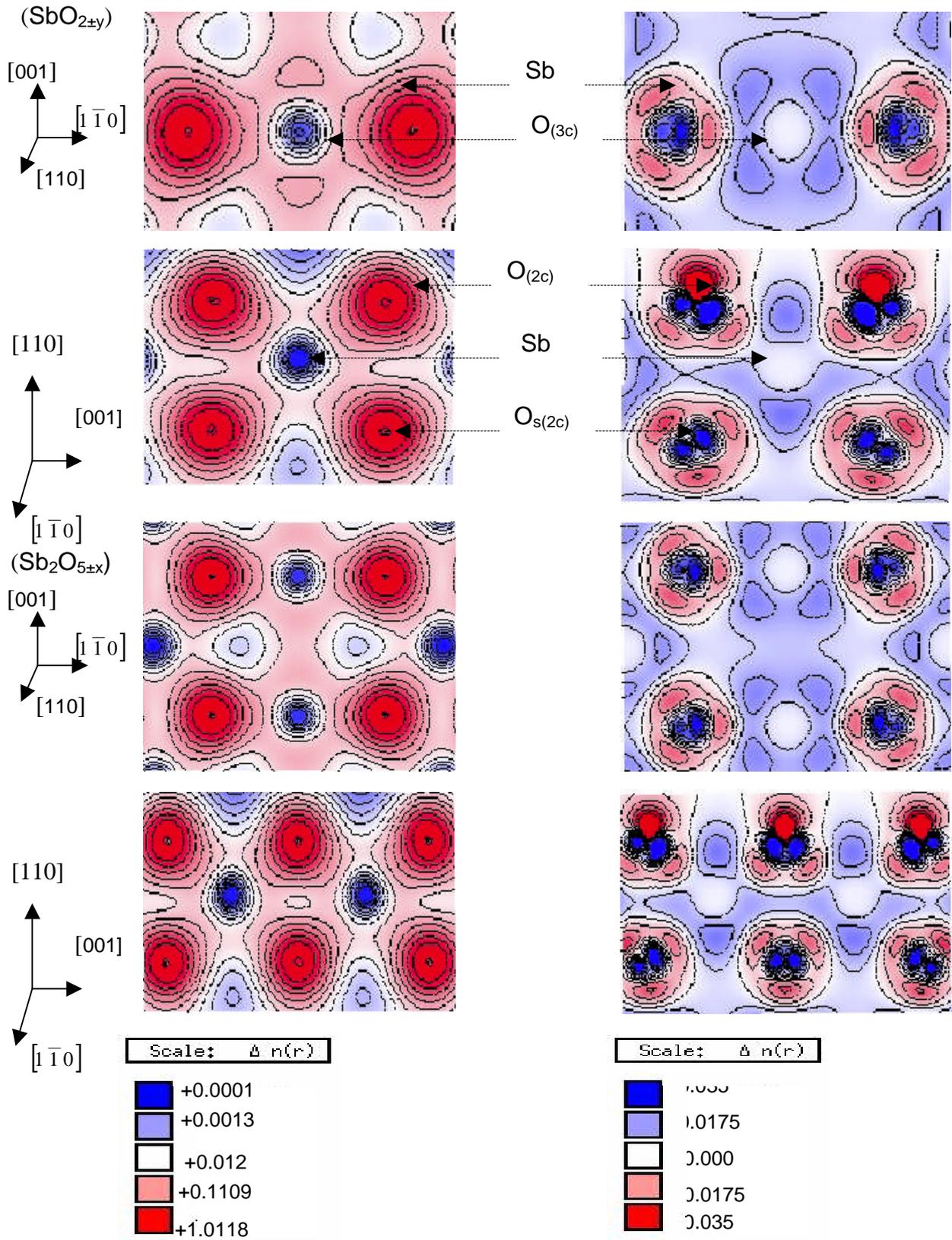


Figure 3.15 : Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) dans un rapport  $\text{Sb}/\text{Sn} = 4.34\%$  des liaisons  $\text{O}_{(3c)}\text{-Sb-O}_{(3c)}$  et  $\text{O}_{(2c)}\text{-Sb-O}_{s(2c)}$

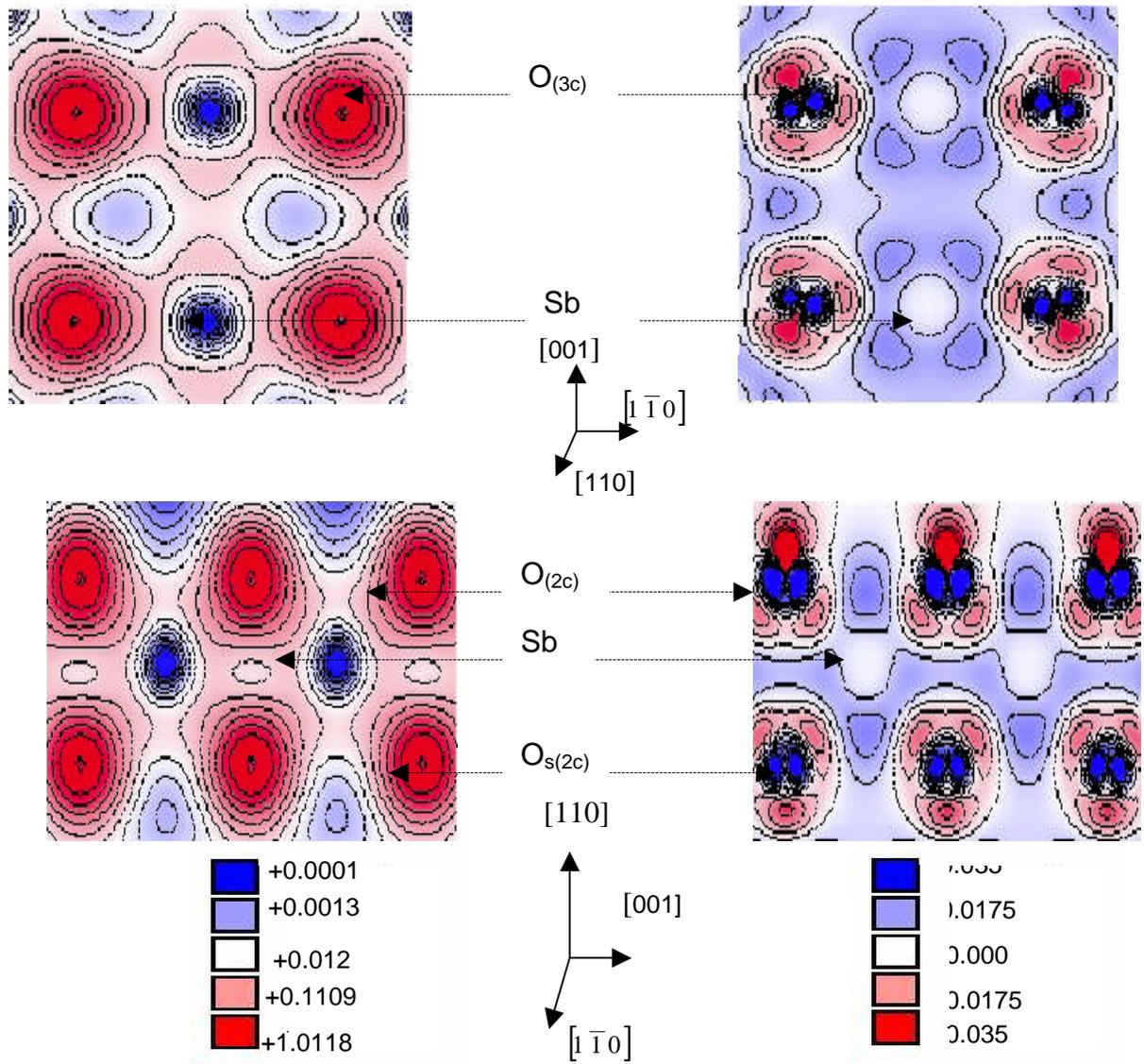


Figure 3.16 : Densité de charge totale (à gauche) et différentielle (à droite) dans un rapport Sb/Sn =25% des liaisons  $O_{(3c)}-Sb-O_{(3c)}$  et  $O_{(2c)}-Sb-O_{s(2c)}$

### 3.4.4 Structure de bandes d'énergie

Le présent paragraphe comprend l'étude de l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la structure de bandes d'énergie, de l'énergie de gap et du niveau de Fermi de la surface (110) de l'oxyde d'étain. Les effets de la relaxation, de la présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants en surface et de la substitution des ions Sb aux ions Sn sur la structure de bandes d'énergie en surface sont établis à partir de l'analyse de la densité d'états.

#### 3.4.4.1 Effet de la relaxation

La figure 3.17 montre la structure de bandes d'énergie et la densité d'états totale de la surface (110) de l'oxyde d'étain non relaxée, relaxée et de l'oxyde d'étain bulk. Les bandes de valence de la surface (110) stoechiométrique sont très denses en O.A (couleur noir). Par comparaison, nous constatons que les paramètres caractéristiques de la structure de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain bulk sont en très bon accord avec ceux des autres travaux (tableau 3.14). En surface, les paramètres caractéristiques de la structure de bandes d'énergie subissent l'effet de la relaxation. L'énergie de Fermi diminue. Les bandes de valence et de conduction sont plus larges. La bande de conduction subit une translation vers le niveau de Fermi. Il en est même du maximum de la bande de valence. En revanche, le minimum de la bande de valence s'écarte du niveau de Fermi. Le rapprochement entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction entraîne une réduction importante du gap (-0.20eV) sans pour autant modifier le caractère semi-conducteur de la surface (110) stoechiométrique de l'oxyde d'étain. Les densités d'états respectives de la surface (110) relaxée et non relaxée ont même allure mais toutes les deux sont différentes par le nombre de pics de la densité d'états de l'oxyde d'étain bulk. L'effet remarquable de la relaxation est l'atténuation du spectre de la densité d'états. La figure 3.18 montre que l'effet de la relaxation concerne seulement la densité d'états projetée sur la période des plans atomiques externes. Les pics de celle-ci ne sont pas affectés de la même manière par la relaxation. Ceux des ions  $Sn_{(6c)}$ ,  $Sn_{(5c)}$  et  $O_{(3c)}$  situés à -2.1(eV) dans la bande de valence ont tendance à disparaître. L'analyse de la densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn et O montre que la bande de valence située entre  $E_{vmax} = -0.97$  eV et -1.5 eV est composée des O.A  $p(O_{(2c)})$ ,  $p(O_{s(2c)})$ ,  $s(O_{(2c)})$  et  $p(O_{(3c)})$ . La participation de l'O.A  $p(O_{(2c)})$  est de loin la plus importante (figure 3.19). L'essentiel de la contribution de l'O.A  $p(O_{(2c)})$  provient de O.A  $p_z(O_{(2c)})$ . Ceci est en bon accord avec d'autres travaux.

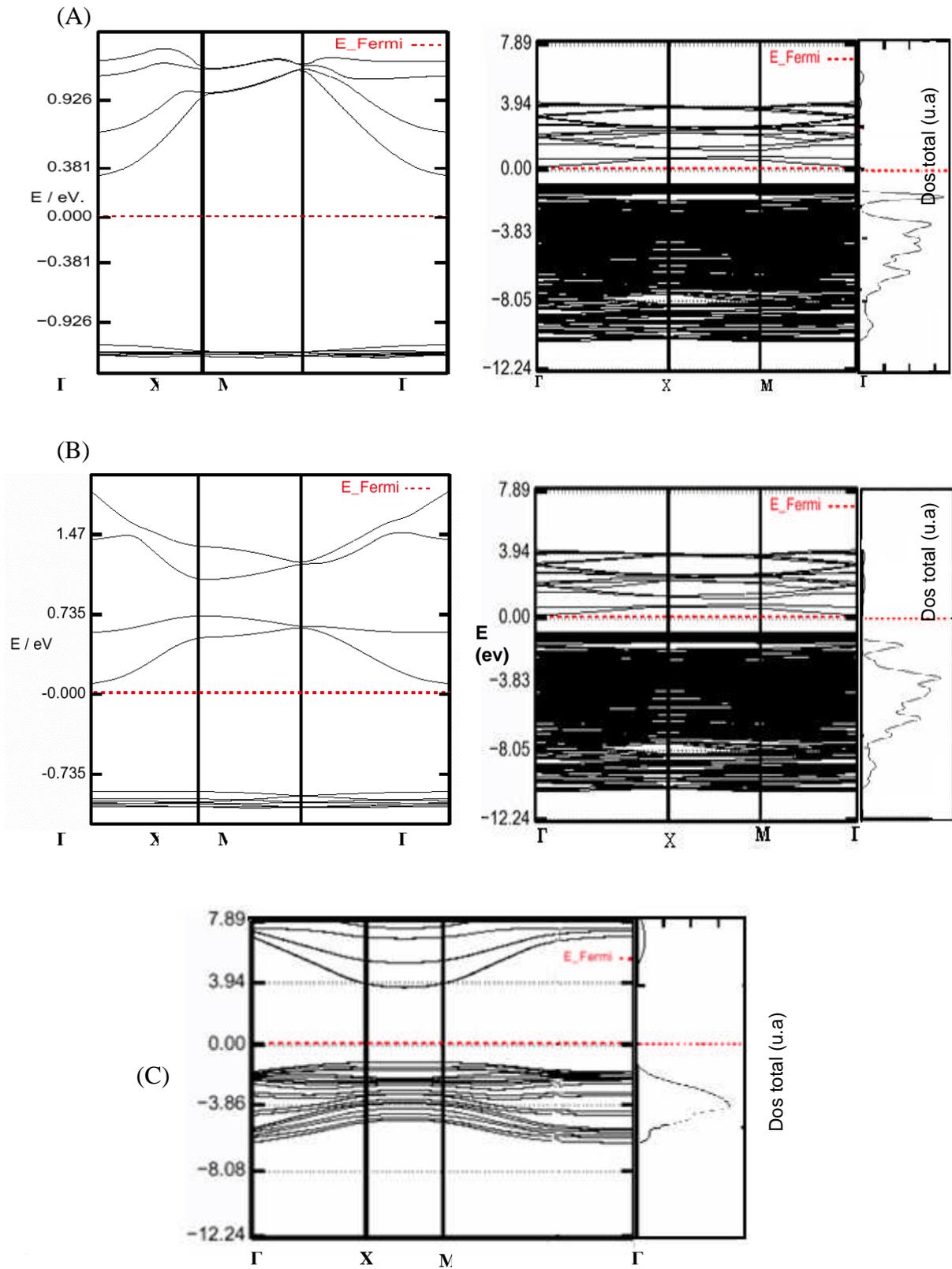


Figure 3.17 : Structure de bandes d'énergie et densité d'état totale (DOS) de la surface (110) de l'oxyde d'étain (A) relaxée, (B) non relaxée et (C) de l'oxyde d'étain bulk.

Tableau 3.14 : Résumé des paramètres de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique (a) non relaxée, (b) relaxée et de l'oxyde d'étain bulk.

potentiels de corrélation et d'échange	$E_g$ (ev)	$E_F$ (ev)	$\Delta B_v$ (ev)	$\Delta B_c$ (ev)	$\max B_v$ (ev)	$\min B_c$ (ev)	$\min B_v$ (ev)	$\max B_c$ (ev)
B3LYP (Non relaxée) nos calculs	1.31	-7.51	9.31	3.29	-0.98	0.32	-10.30	3.61
B3LYP (Relaxée) nos calculs	1.1	-7.34	9.52	3.69	-0.97	0.13	-10.50	3.56
B3LYP [49-50]	1.1					0.1		
GGA [61-62]			9.0					
B3LYP (bulk) nos calculs	4.50	-3.56	5.01	4.44	-0.96	3.54	-5.97	7.89

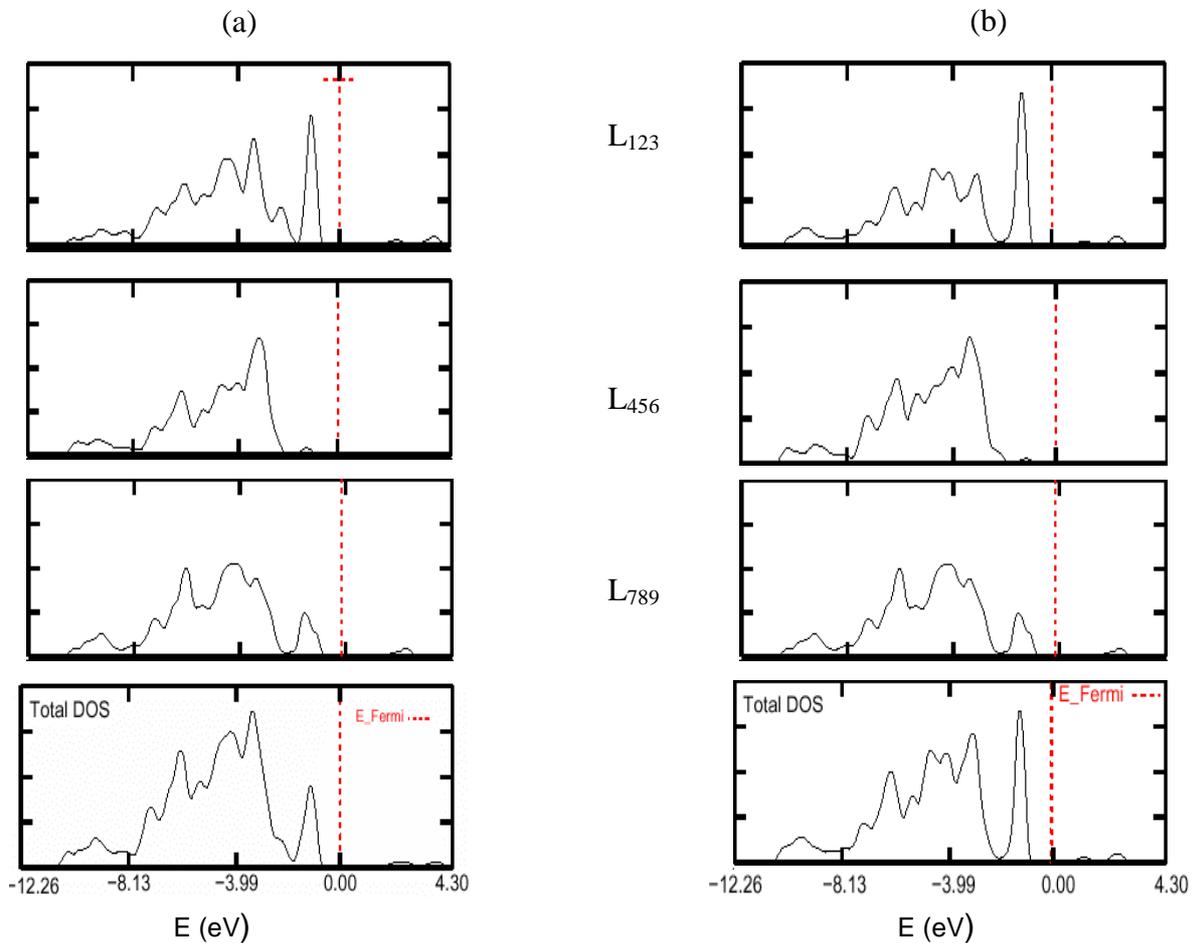


Figure 3.18: Densités d'états totale (DOS) et projetée (LDOS) sur les 3 périodes de plan atomique  $L_{1,2,3}$ ,  $L_{4,5,6}$  et  $L_{7,8,9}$  de la surface (110) stoechiométrique (a), relaxée et (b) non relaxée de l'oxyde d'étain

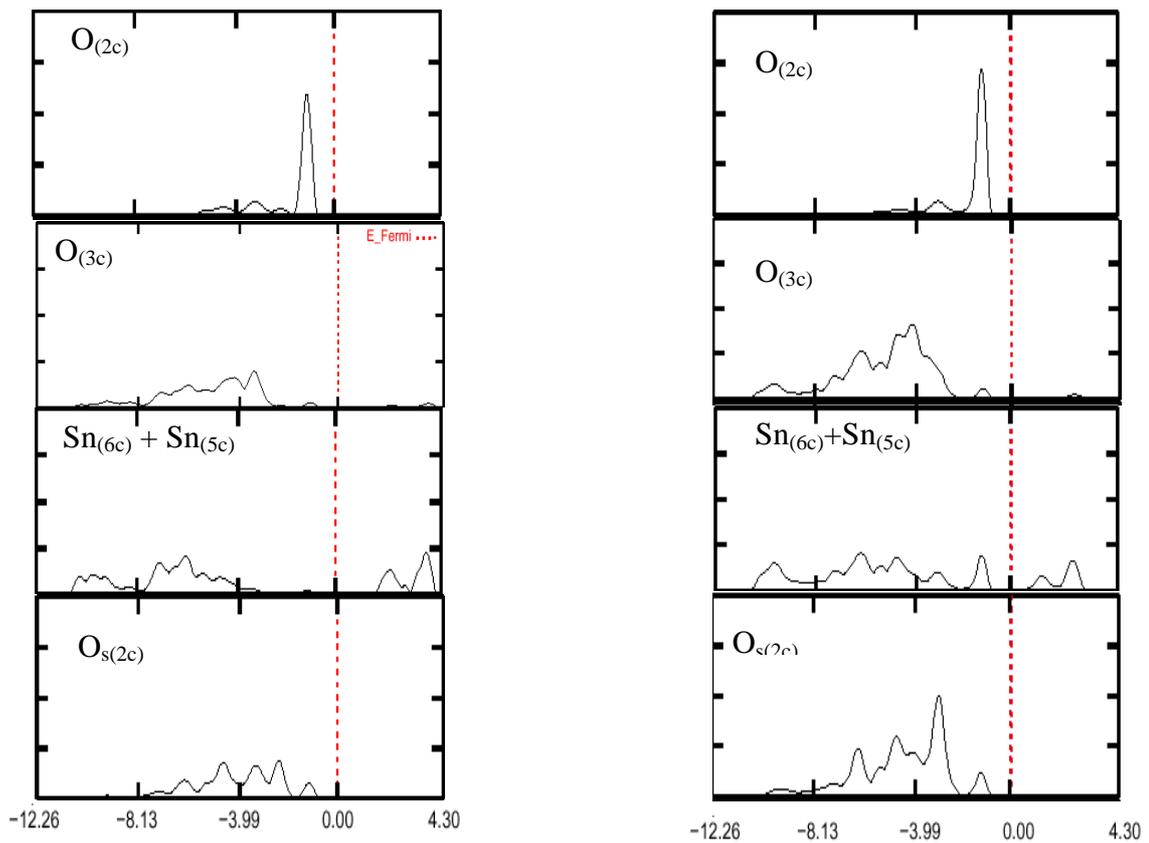


Figure 3.19: Densités d'états projetée sur les ions Sn et O de la période des plans atomiques externe ( $L_{123}$ ) de la surface (110) stoechiométrique, (a) relaxée et (b) non relaxée de l'oxyde d'étain.

#### 3.4.4.2 Effet des sites $O_{(3c)}$ vacants

La présence de site  $O_{(3c)}$  vacants en surface provoque une modification de la composition en O.A et une réduction de la bande interdite de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) de l'oxyde d'étain (figure 3.20). Il y a apparition de niveaux d'énergie dans la bande interdite localisés au voisinage du haut de la bande de valence (figure 3.21). Nous constatons que la composition en O.A de la bande de valence externe ne change pas en présence des sites  $O_{(3c)}$  vacants. Le pic  $p(O_{(2c)})$  reste prédominant dans la bande de valence externe à -1.20eV. Les niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite forment une bande d'énergie large de 0.69eV. La participation principale dans cette bande d'énergie provient des O.A  $sp(Sn_{(5c)})$ ,  $p(O_{(3c)})$  et  $p(O_{(2c)})$ . L'amplitude du pic  $p(O_{(2c)})$  qui participe dans la bande d'énergie localisée dans la bande interdite est beaucoup plus faible que celle du pic  $p(O_{(2c)})$  de la bande de valence externe. La comparaison montre que la composition en O.A de la bande d'énergie localisée dans la bande interdite et de la bande de valence est la même dans les modèles de surface (b) et (c) (figure 3.21). Il y a seulement une inversion dans

l'ordre d'importance de la participation des O.A s( $\text{Sn}_{(5c)}$ ) et p( $\text{Sn}_{(5c)}$ ). La position de la bande d'énergie localisée dans la bande interdite permet de considérer celle-ci comme un prolongement de la bande de valence externe qui réduit l'énergie de gap en surface.

### 3.4.4.3 Effet de la substitution des ions Sb aux ions Sn

La figure 3.22 représente l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états totale de la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions Sb. Les paramètres caractéristiques de la structure de bande d'énergie (cf.3.4.4.1) changent en fonction du rapport Sb/Sn.

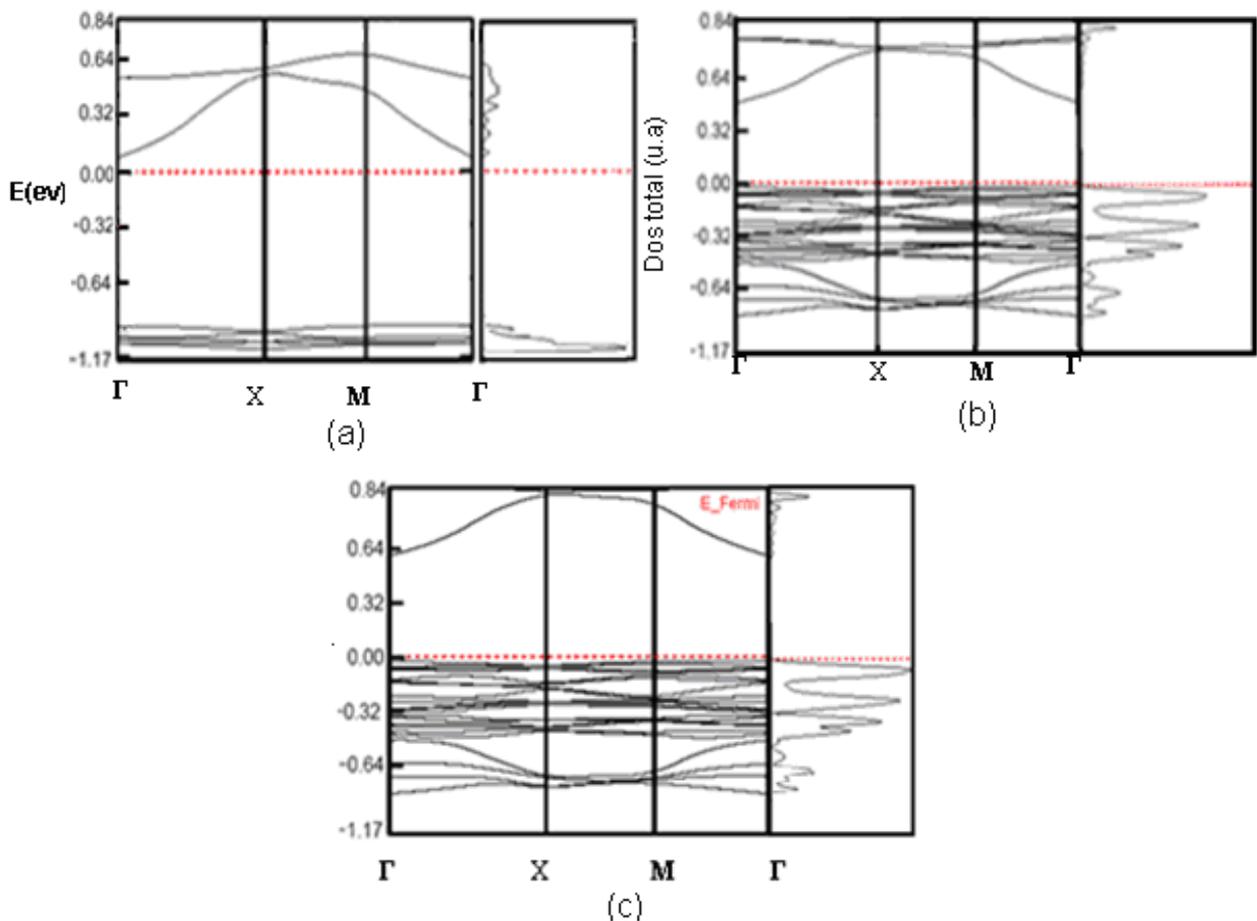


Figure 3.20 : Structure de bandes d'énergie et densité d'état totale de la surface (110) (a) stoechiométrique et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ ).

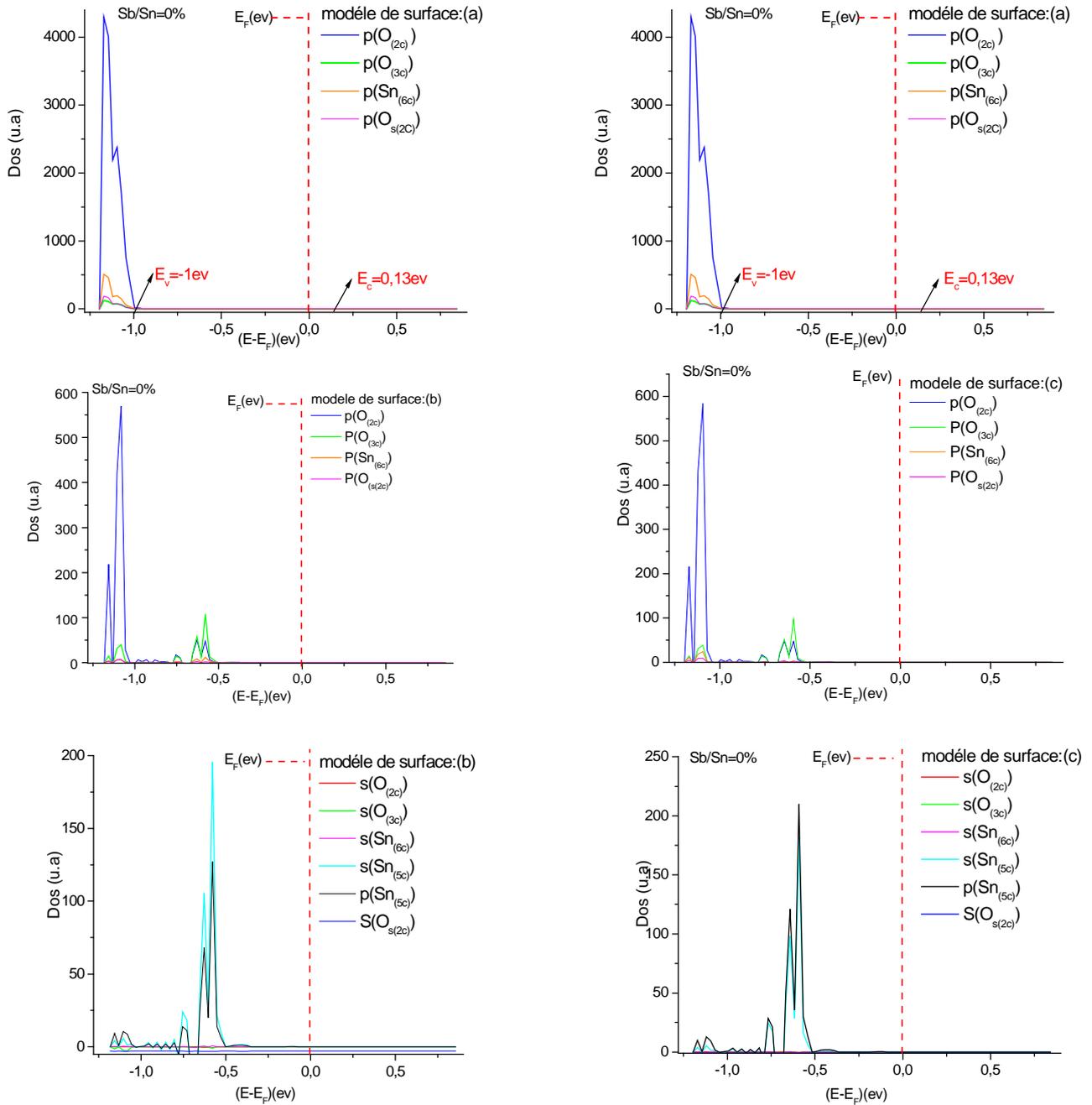


Figure 3.21 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn et O de la surface (110) stoechiométrique et avec des sites  $O_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ )

Quand on augmente le rapport Sb/Sn entre 0% et 25 %, la bande interdite à gap direct se transforme en une bande interdite à gap indirect puis elle reprend progressivement son état initial de bande interdite à gap direct.

Il en est de même de l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de l'allure des bandes d'énergie. La substitution des ions Sb aux ions Sn fait apparaître des niveaux localisés dans la partie supérieure de la bande interdite et dans la bande de conduction de la structure de bandes d'énergie en surface. Les niveaux localisés dans la bande interdite forment une bande unique avec ceux de la bande de conduction. L'élargissement de la bande de conduction se fait au détriment de la bande interdite. La largeur de cette dernière est réduite (figure 3.23-24). Les O.A  $p(O_{(2c)})$ ,  $p(O_{(3c)})$ ,  $p(Sn_{(6c)})$  et  $p(O_{s(2c)})$  qui participent à la bande de valence externe subissent une première translation vers la bande interdite et la bande de conduction puis une seconde translation dans le sens inverse à partir d'un rapport de concentration Sb/Sn >14.28%. Les figures 3.24-25 tracent l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la position et de la largeur de la bande d'énergie formée par les quatre O.A. L'analyse de cette évolution montre qu'en présence des ions Sb, la participation de l'O.A  $p(O_{(3c)})$  devient plus importante que celle de l'O.A  $p(O_{(2c)})$ . La composition en O.A des niveaux localisés change en fonction du rapport Sb/Sn et de la position qu'ils occupent dans la bande interdite et dans la bande de conduction. On trouve dans la composition en O.A des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite la participation des O.A  $sp(Sn_{(5c)})$ ,  $p(O_{(3c)})$  et  $p(O_{(2c)})$ . La principale contribution dans la bande de conduction provient des O.A  $sp(Sn_{(5c)})$  et  $p(O_{(3c)})$ . Quand on augmente le rapport Sb/Sn, les O.A  $sp(Sn_{(5c)})$  et  $p(O_{(3c)})$  subissent une translation vers la bande interdite. Lorsque la concentration en ions Sb est dans un rapport Sb/Sn =25% , Les niveaux localisés se scindent en trois bandes discrètes dont deux sont localisées dans la bande interdite et la troisième coïncide avec la bande de valence externe (figure 3.25). Les trois bandes d'énergie sont composées des mêmes O.A :  $p(O_{(3c)})$ ,  $sp(Sn_{(5c)})$  et  $pd(Sb)$ . En ce qui concerne l'effet de la substitution d'ions Sb aux ions Sn sur la structure de bandes d'énergie de la surface (110) contenant des sites  $O_{(3c)}$  vacants , nous constatons qu'il ressemble en partie à l'effet de la substitution d'ions Sb aux ions Sn sur la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique.

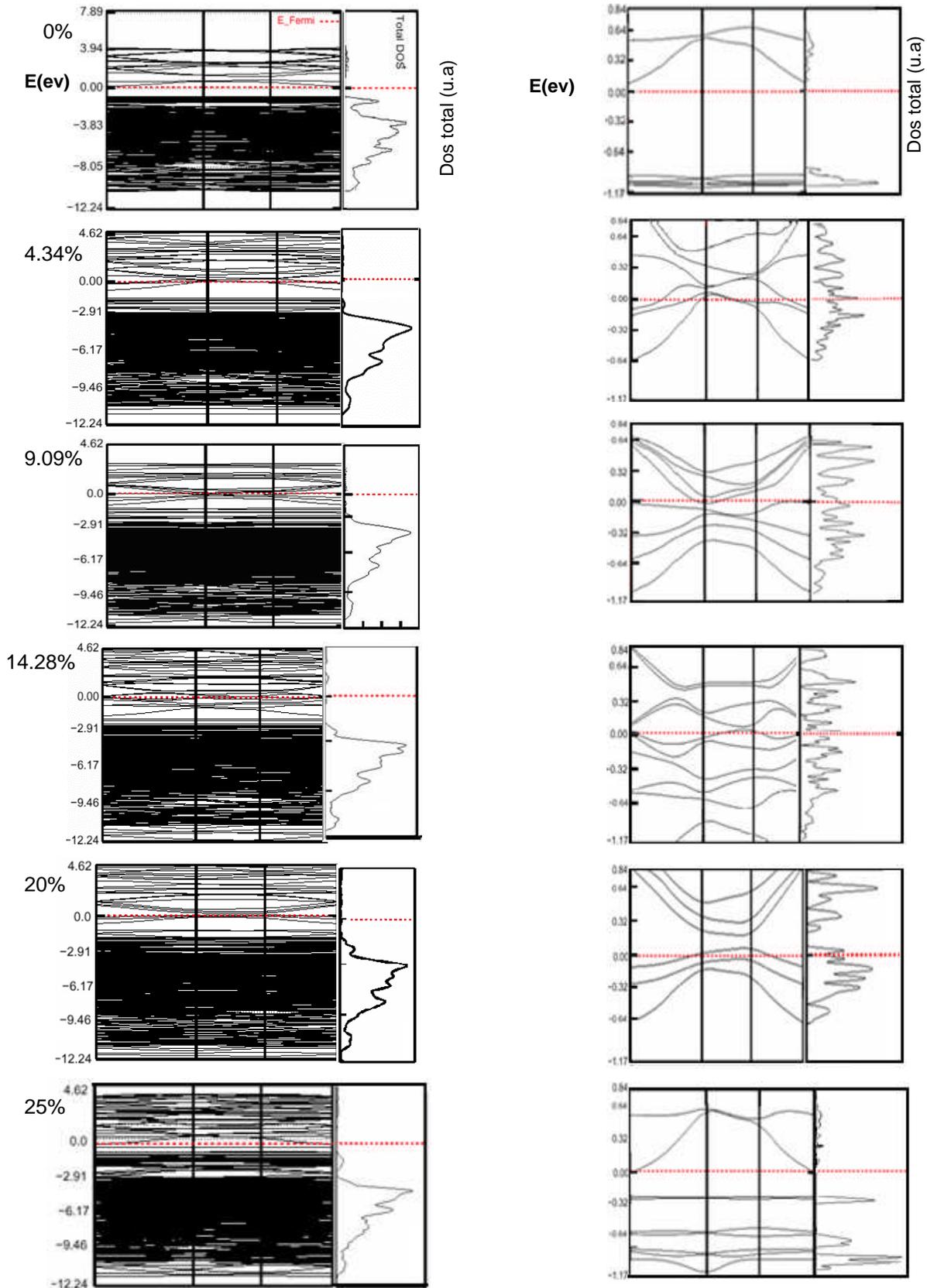


Figure 3.22 : Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34 ; 9.09 ; 14.28 ; 20 et 25. La colonne de droite représente la structure de bandes d'énergie et la densité d'états correspondante au voisinage de la bande interdite.

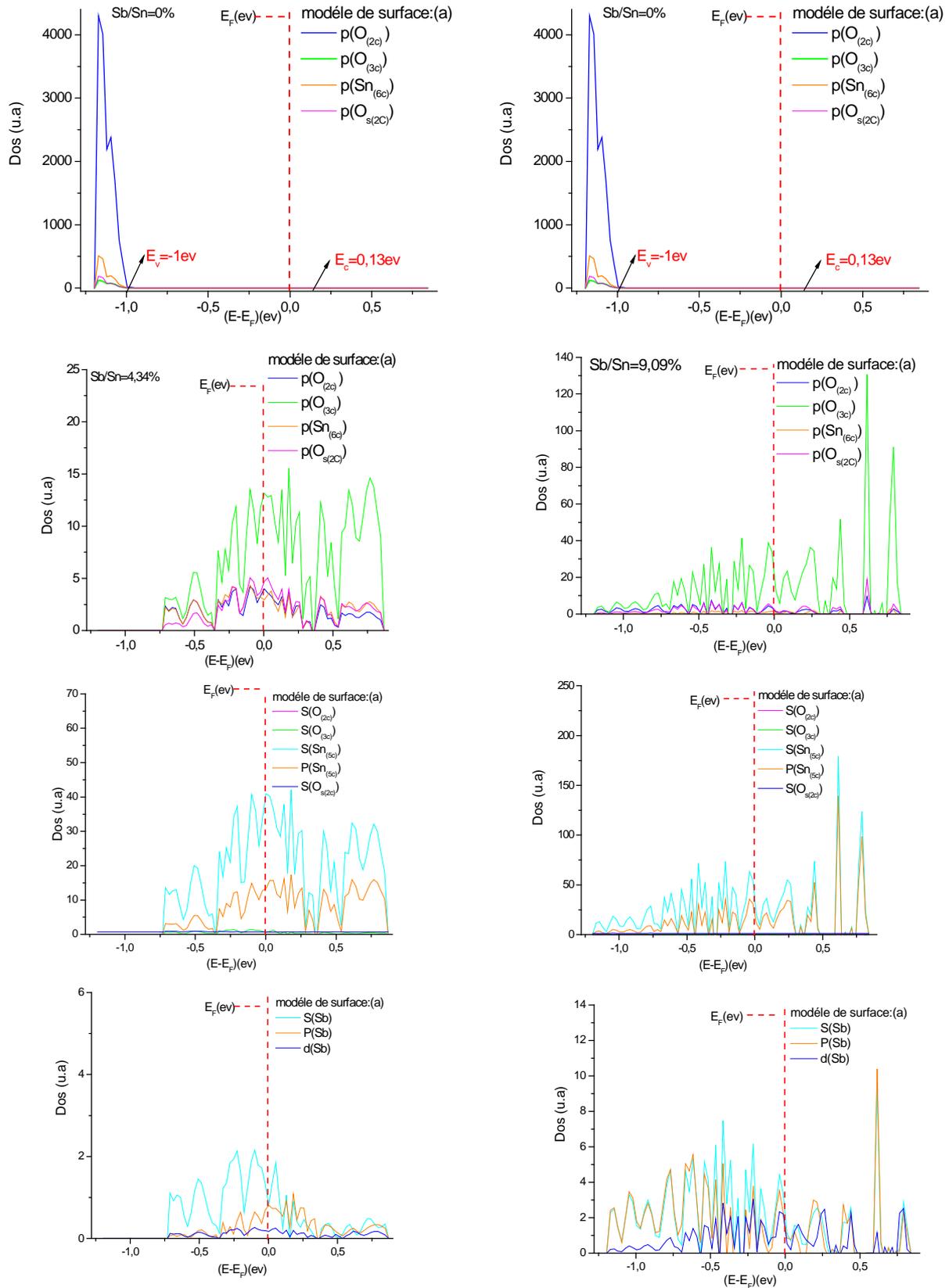


Figure 3.23 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) (a) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase  $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) dans un rapport Sb/Sn=0%,4.34% et 9.09%.

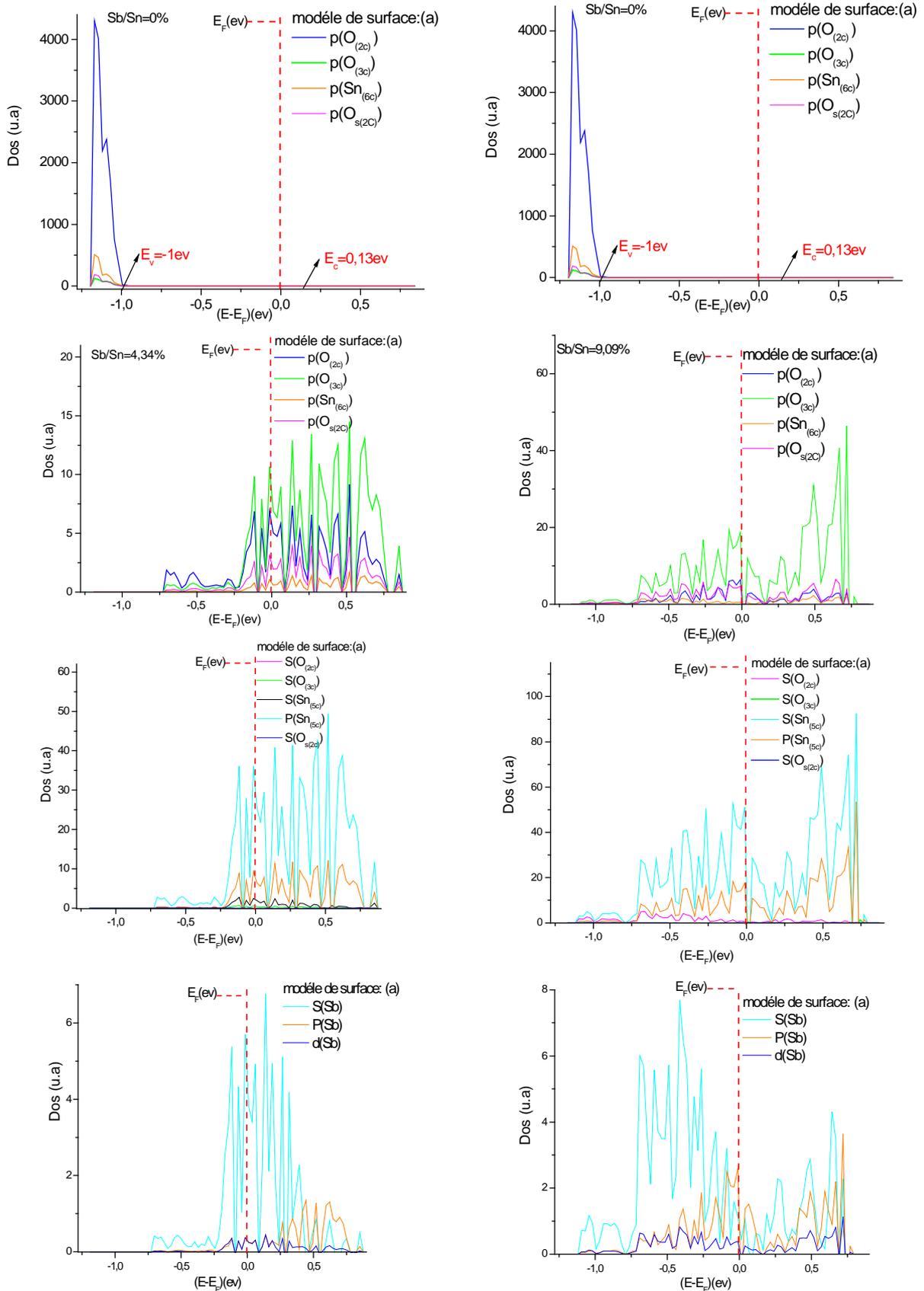


Figure 3.24 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)}$  ( $3\pm x$ )) dans un rapport Sb/Sn=0%,4.34% et 9.09%.

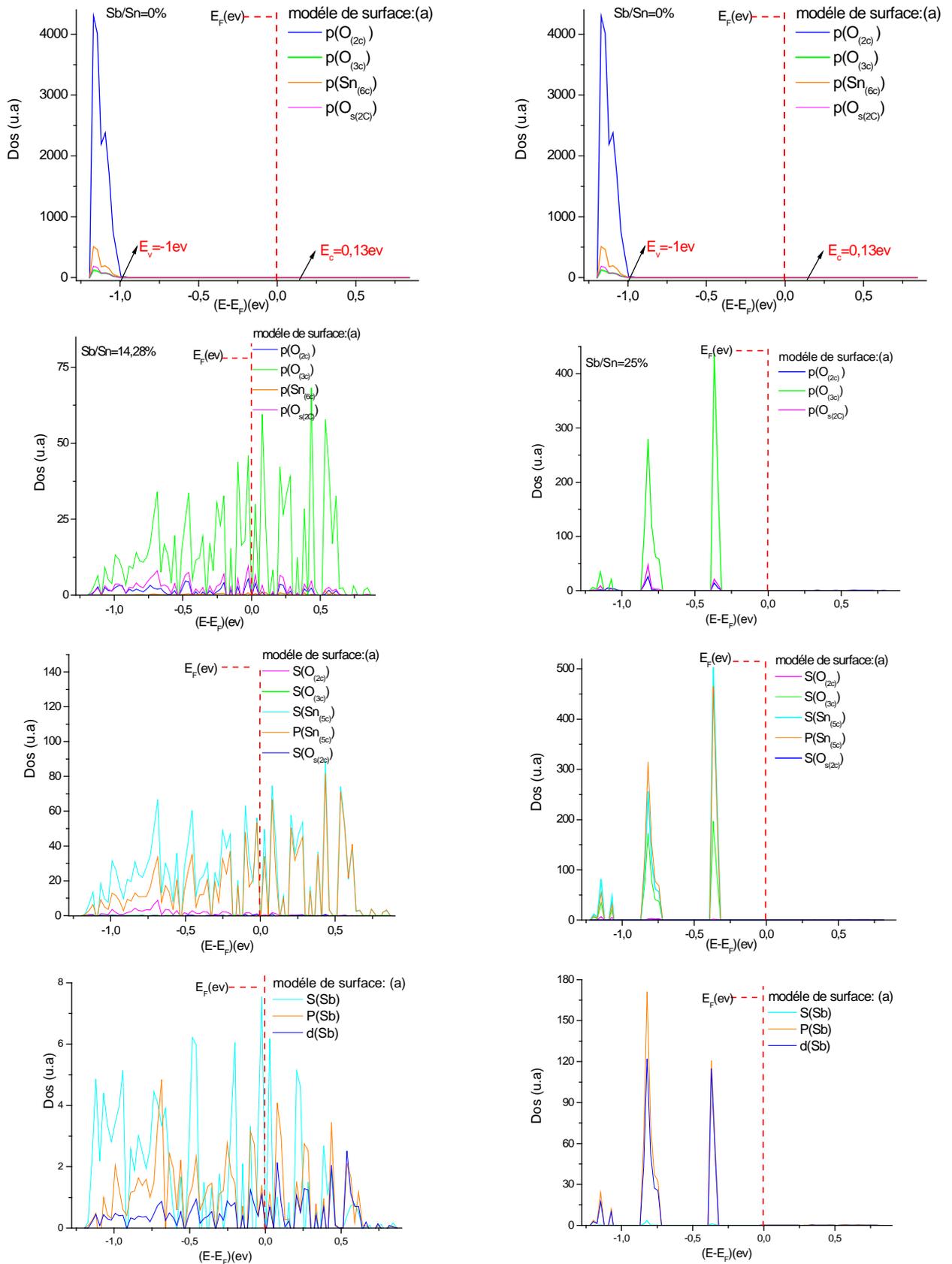


Figure 3.25 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) (a) stoechiométrique, contenant des ions Sb (phase  $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn=0%,14.28% et 25% .

Certaines propriétés de la structure de bandes d'énergie décrites précédemment telles que la translation des O.A, l'atténuation du pic  $p(O_{(2c)})$  de la bande de valence externe et l'apparition de pic  $p(O_{(3c)})$  appréciable sont aussi des propriétés caractéristiques de l'évolution en fonction du rapport Sb/Sn de la structure de bandes d'énergie de la surface (110) contenant des sites  $O_{(3c)}$  vacants ( figure 3.26-27). La composition en O.A des bandes d'énergie, la largeur, la position et le nombre des bandes d'énergie localisées dans les bandes interdite et de conduction changent en fonction du rapport Sb/Sn et la dispersion des sites  $O_{(3c)}$  vacants ( figure 3.28-33). La substitution d'ions Sb aux ions Sn dans les rapports Sb/Sn=4.34% et 9.09% qui donnent lieu à la formation de la phase  $SbO_{2\pm y}$  provoque une translation de la bande de valence externe vers la bande interdite, un élargissement de la bande d'énergie qui provient des sites  $O_{(3c)}$  vacants et l'apparition de bandes d'énergie localisées dans la bande de conduction (figure 3.28-31). La translation de la bande de valence externe est remarquable surtout dans le rapport Sb/Sn=9.09%. Il en résulte de cette translation la disparition du pic  $p(O_{(2c)})$  situé à -1.20ev. Nous constatons aussi que les bandes d'énergie localisées au voisinage du niveau de fermi des modèles de surface (b) et (c) sont composées des mêmes O.A :  $p(O_{(3c)})$ ,  $sp(Sn_{(5c)})$ ,  $p(O_{(2c)})$  et  $sp(sb)$ . La participation des O.A  $s(Sn_{(5c)})$  et  $s(Sb)$  est plus importante que celle des O.A respectives  $p(Sn_{(5c)})$  et  $p(Sb)$ . Les déformations de la structure de bandes d'énergie liées à la formation de la phase  $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$  ressemblent à celles qui se manifestent en présence de la phase  $SbO_{2\pm y}$ . Pour le rapport Sb/Sn=4.34%, la différence entre les deux déformations se situe au niveau de la position, de la largeur et de la composition en O.A des bandes d'énergie localisées dans les bandes interdite et de conduction. Contrairement à la situation précédente, la composition en O.A n'est pas la même pour toutes les bandes d'énergie situées au voisinage du niveau de fermi. On notera en particulier l'apparition de l'O.A  $sp(O_{s(2c)})$  avec une participation appréciable dans la bande d'énergie localisée dans la bande de conduction et dans la bande d'énergie située au voisinage de  $E_{vmax}$ . Les figures 3.28-32 montrent aussi que la composition et la position des bandes d'énergie sont différentes dans les modèles de surface (b) et (c). Quand on augmente le rapport Sb/Sn, les bandes d'énergie localisées dans les bandes interdite et de conduction s'élargissent et se rapprochent l'une de l'autre.

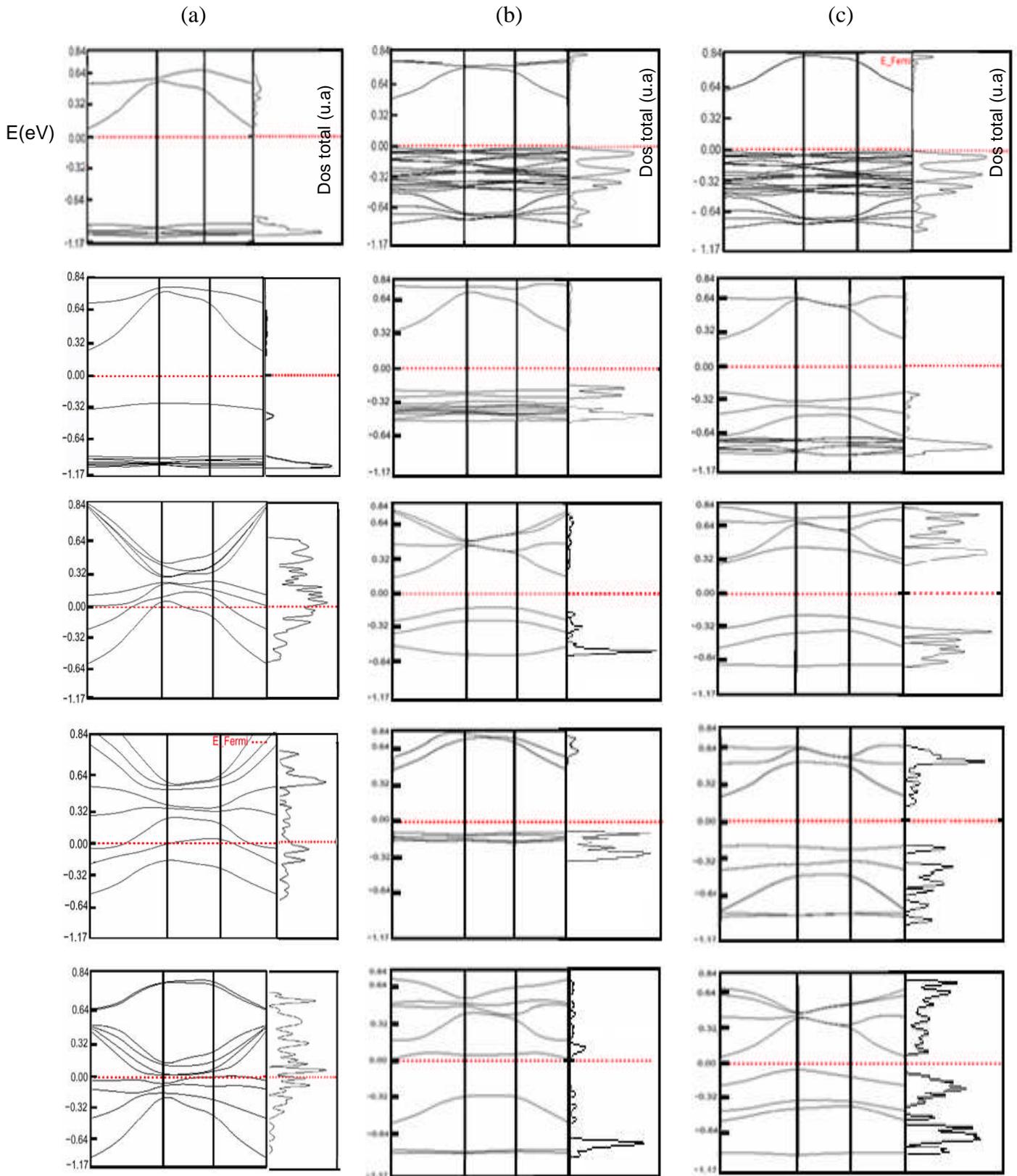


Figure 3.26 : Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) (a) stoechiométrique contenant des ions Sb(phase  $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ;2.12 ;6.66 ; 9.09 et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$  et (c) :  $(1 \times 1)p$ ).

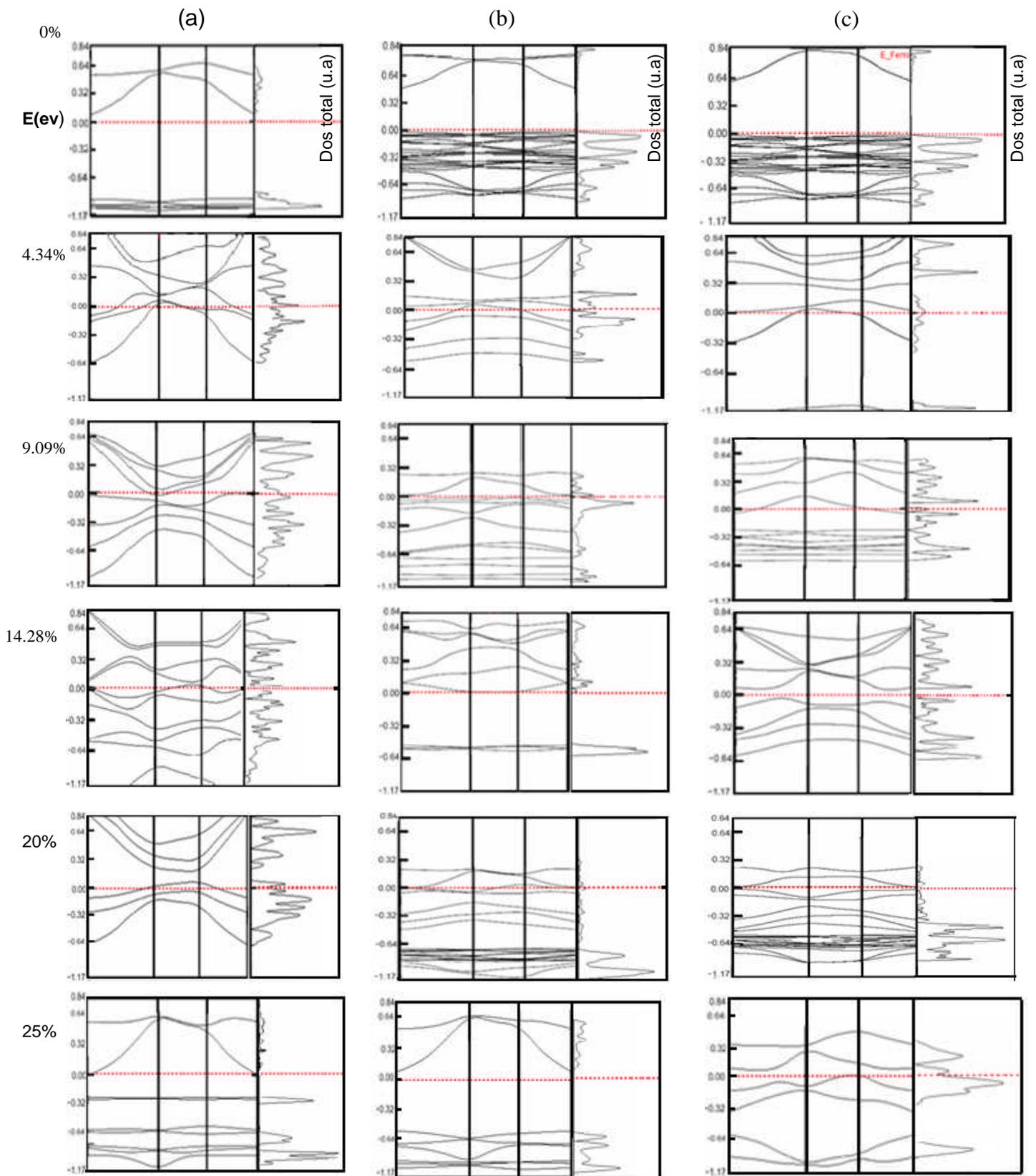


Figure 3.27 : Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale de la surface (110) (a) stoechiométrique contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ;4.34 ;9.09 ;14.28 ;20 et 25 et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p).

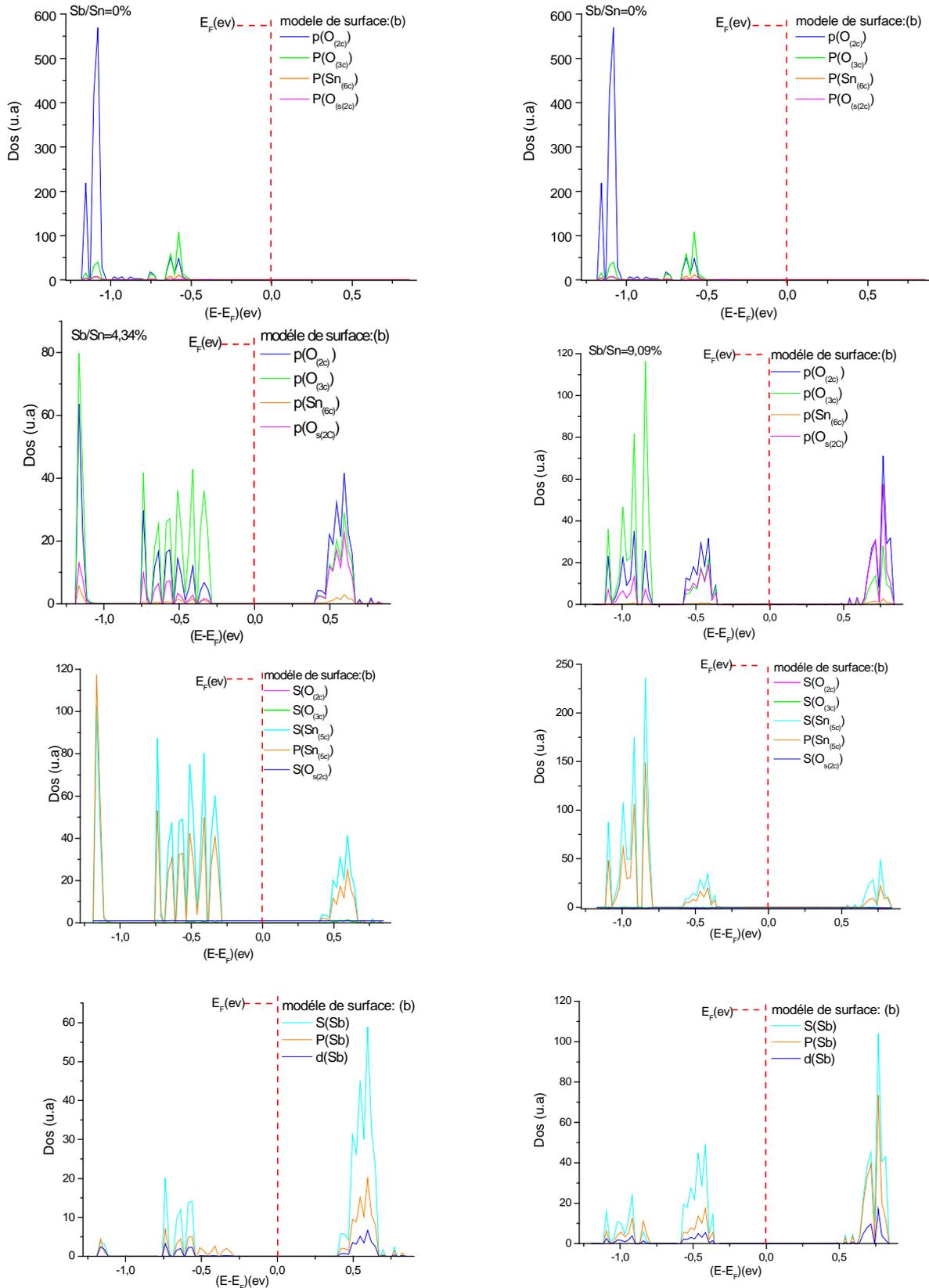


Figure 3.28 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) contenant des ions Sb (phase  $\text{SbO}_{2-x}$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34 ; 9.09% et des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèle de reconstruction (b) :  $(4 \times 1)p$ )

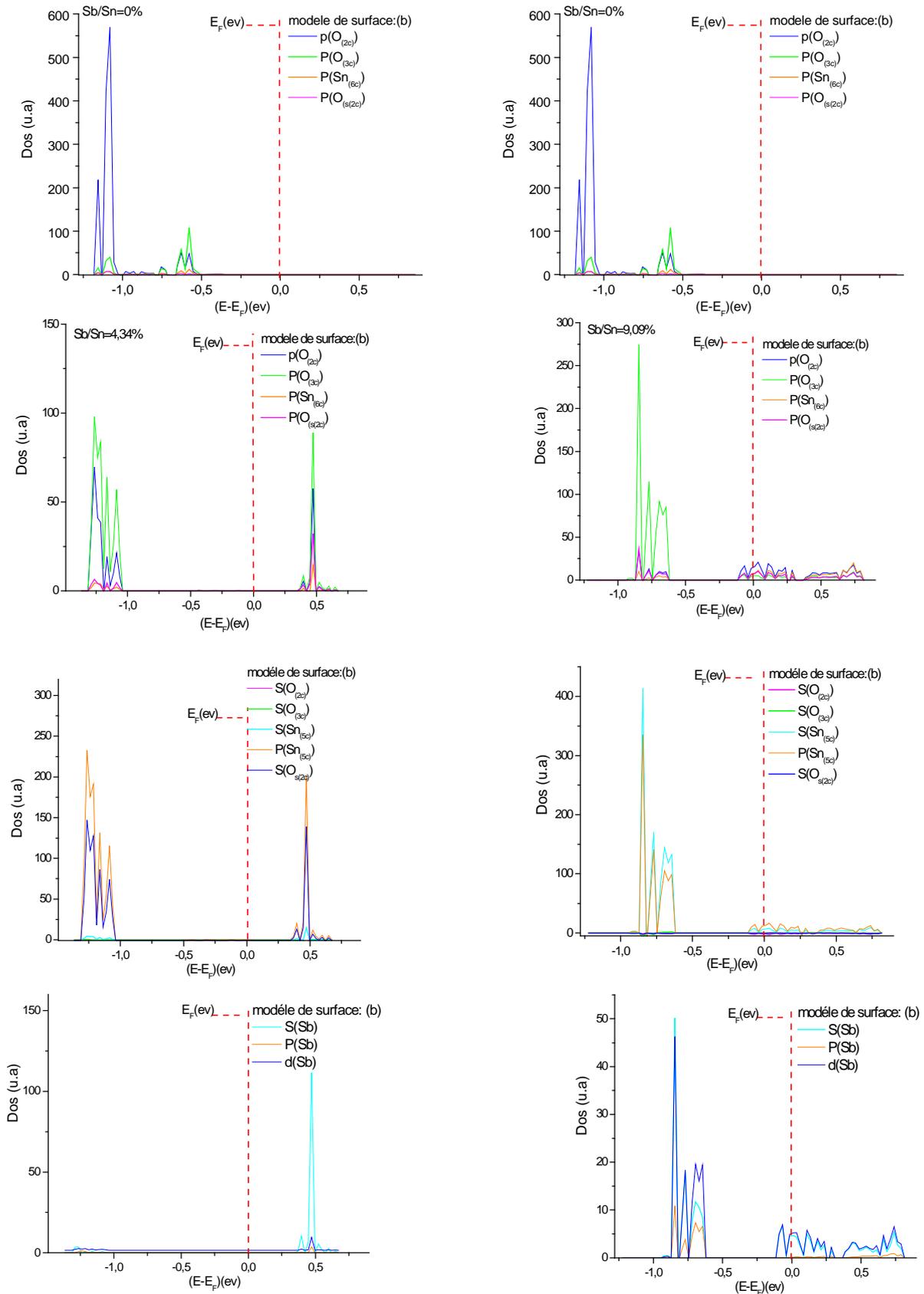


Figure 3.29 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{5\pm x}(3\pm x)$ ) dans un rapport Sb/Sn (%)=0 ; 4.34 ; 9.09% et des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèle de reconstruction (b) :  $(4 \times 1) p$ )

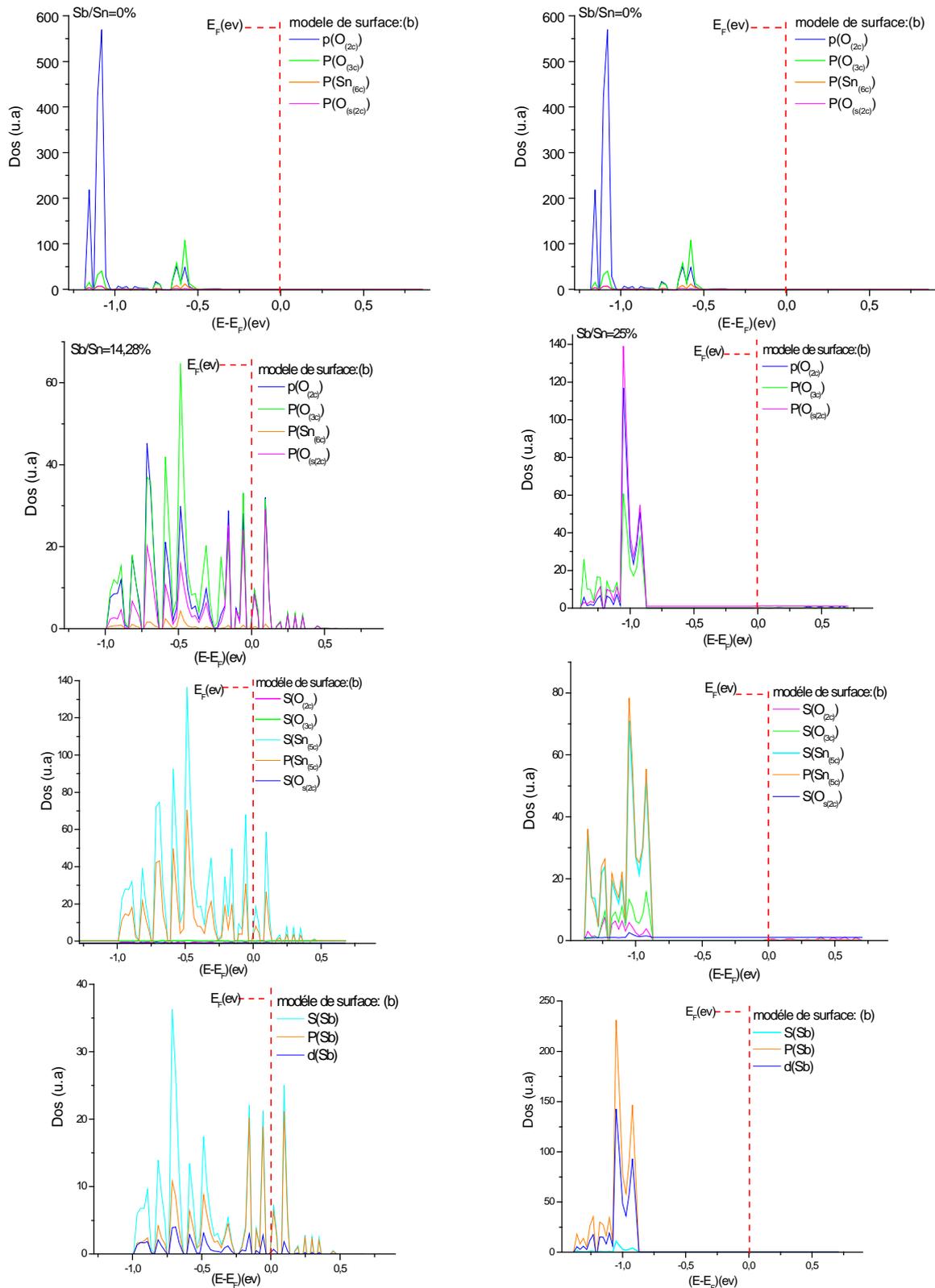


Figure 3.30 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 14.28 ; 25 et des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants ( modèle de reconstruction (b) ) : (4x1)p)

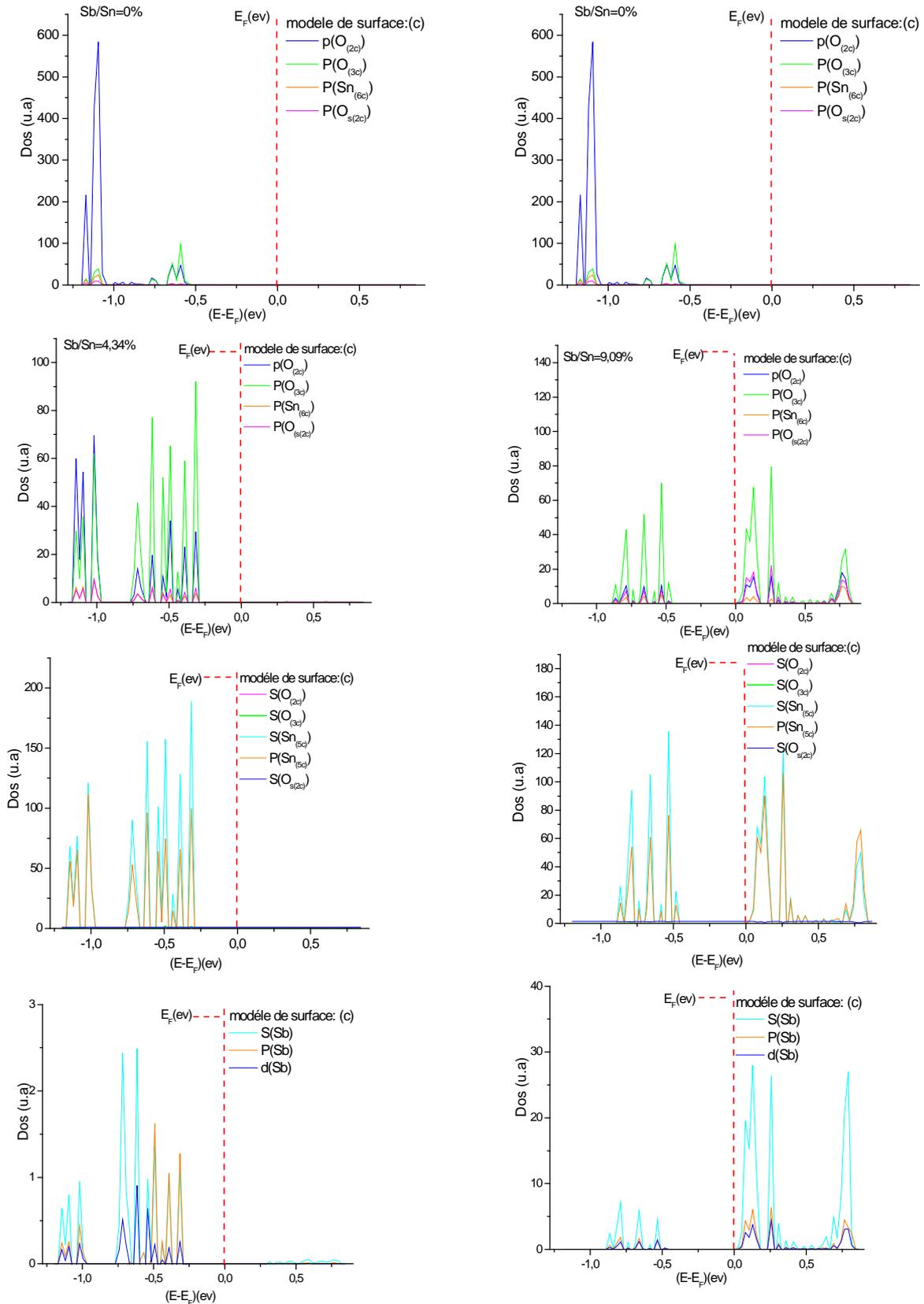


Figure 3.31 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface (110) contenant des ions Sb (phase  $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) dans un rapport  $\text{Sb/Sn}(\%) = 0; 4.34; 9.09$  et des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèle de reconstruction (c) :  $(1 \times 1)p$ )

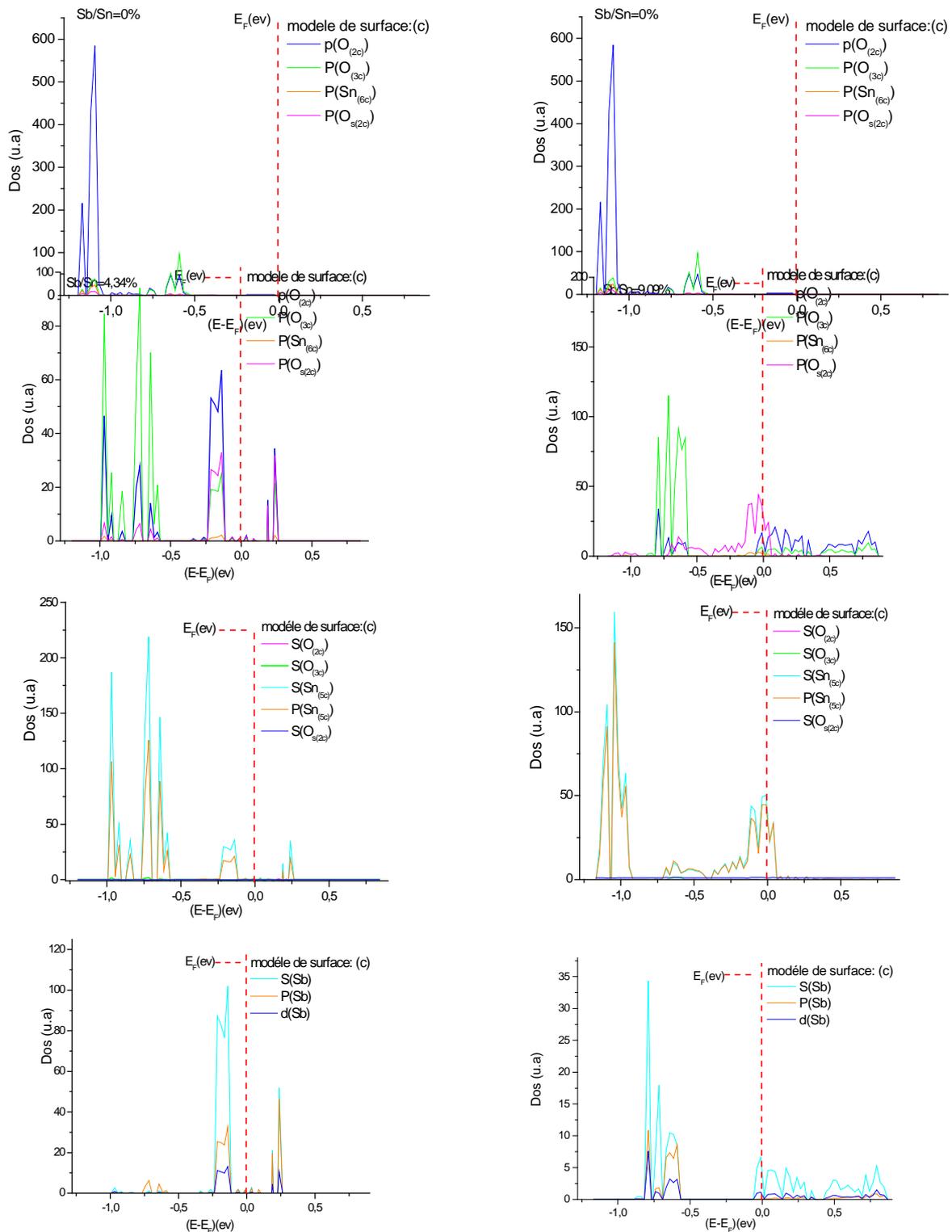


Figure 3.32 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 4.34 ; 9.09 et des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèle de reconstruction (c) :  $(1 \times 1) \text{p}$ )

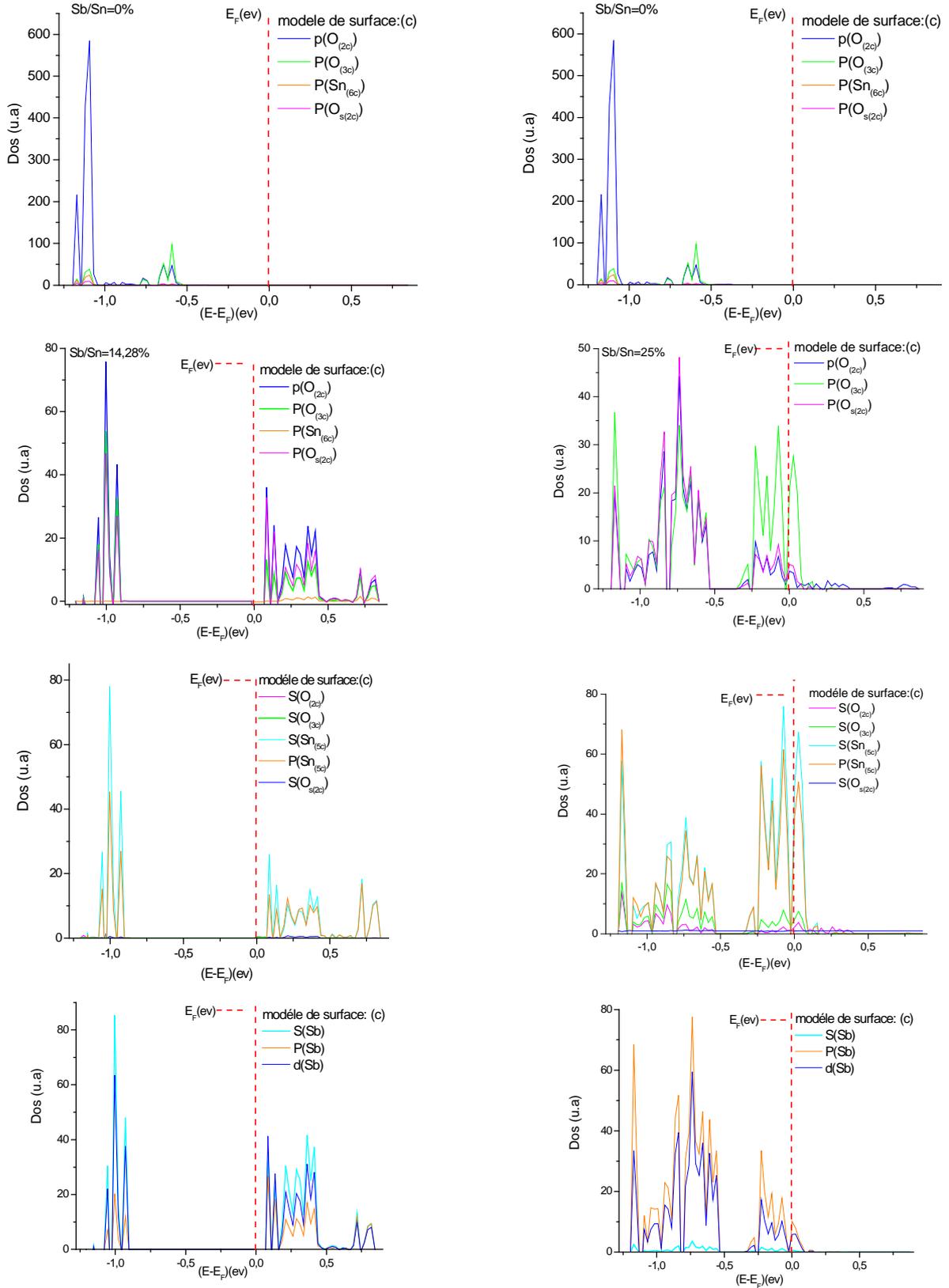


Figure 3.33 : Densité d'états projetée sur les O.A des ions Sn, O et Sb de la surface contenant des ions Sb (phase  $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ ) dans un rapport Sb/Sn(%)=0 ; 14.28; 25 et des sites  $O_{(3c)}$  vacants ( modèle de reconstruction (c) : (1x1)p)

A la saturation ( $Sb/Sn = 25\%$ ), toutes les bandes d'énergie se rejoignent dans la bande interdite avec une énergie maximale  $E_{max} \leq E_F$  (figure 3.30-31).

Il ressort de l'analyse de la densité d'états que la substitution d'ions Sb aux ions Sn de la surface (110) contenant des sites  $O_{(3c)}$  vacants n'introduit pas forcément de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite qui proviennent des O.A de l'ion Sb (figure 3.29). La participation des O.A de l'ion Sb dans la structure de bandes d'énergie est différente dans les modèles de phases  $SbO_{2\pm y}$  et  $Sb_2O_{(5\pm x)(3\pm x)}$ . Nous constatons aussi que la participation des O.A  $spd(Sb)$  dans la structure de bandes d'énergie de la surface (110) stoechiométrique est significative seulement dans un rapport  $Sb/Sn = 25\%$ . En présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants, leur participation dans la structure de bandes d'énergie change en fonction du rapport  $Sb/Sn$ . La participation de l'O.A  $s(Sb)$  est équivalente sinon plus importante que celle des O.A  $pd(Sb)$  (figure 3.28-33). D'autre part nous retenons de cette analyse l'absence de la participation des O.A de l'ion  $Sn_{(6c)}$  dans la composition en O.A des bandes d'énergie localisées dans les bandes interdites et de conduction.

#### 3.4.4.4 Energie de gap

La figure 3.34 représente l'évolution en fonction du rapport  $Sb/Sn$  de l'énergie de Fermi et de l'énergie de gap de la surface (110) de l'oxyde d'étain. La variation des deux énergies est la même en présence de sites  $O_{(3c)}$  vacants. Lorsqu'on augmente le rapport  $Sb/Sn$ , l'énergie de gap décroît puis augmente quand celui-ci devient supérieure ou égale à 20%. L'énergie de gap minimale est obtenue avec un rapport  $Sb/Sn$  variable entre 4.34% et 20%. La variation en fonction du rapport  $Sb/Sn$  de la conductivité électrique en surface est identique à celle de  $E_g$ . En pratique, cela est très intéressant dans la mesure où un domaine de concentration en antimoine assez large permet d'obtenir une conductivité électrique surfacique optimale. La plupart des travaux expérimentaux attribuent la décroissance de la conductivité en surface à la présence des ions  $Sb^{5+}$  de la phase  $Sb_2O_5$ . La croissance de la conductivité en surface apparaît avec l'augmentation de la quantité du dopant Sb. Celle-ci engendre le mode d'incorporation des ions Sb par insertion et l'apparition d'ions  $Sb^{3+}$  de la phase  $Sb_2O_3$  qui sont à l'origine de la croissance de la conductivité électrique en surface. On ne peut dans notre cas expliquer de la même manière la variation de  $E_g$ . Le début de la croissance de  $E_g$  se manifeste bien avant l'apparition du mode d'incorporation par insertion et suite à la formation de clusters d'oxyde d'antimoine (cf. tableau 3.8) et non

de la formation de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  synonyme de la présence des ions  $\text{Sb}^{3+}$ . On peut cependant constater l'existence probable de lien entre le nombre de phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$  ( $\text{SbO}_{2\pm y}$ ), la formation de cluster d'oxyde d'antimoine et l'énergie de gap  $E_g$ . L'augmentation du nombre de phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$  ( $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) jusqu'à la saturation entraîne une décroissance de l'énergie de gap. On assiste après la saturation en nombre de phase  $\text{Sb}_2\text{O}_{(5\pm x)(3\pm x)}$  ( $\text{SbO}_{2\pm y}$ ) à la formation de clusters d'oxyde d'antimoine qui serait à l'origine de la croissance de l'énergie de gap.

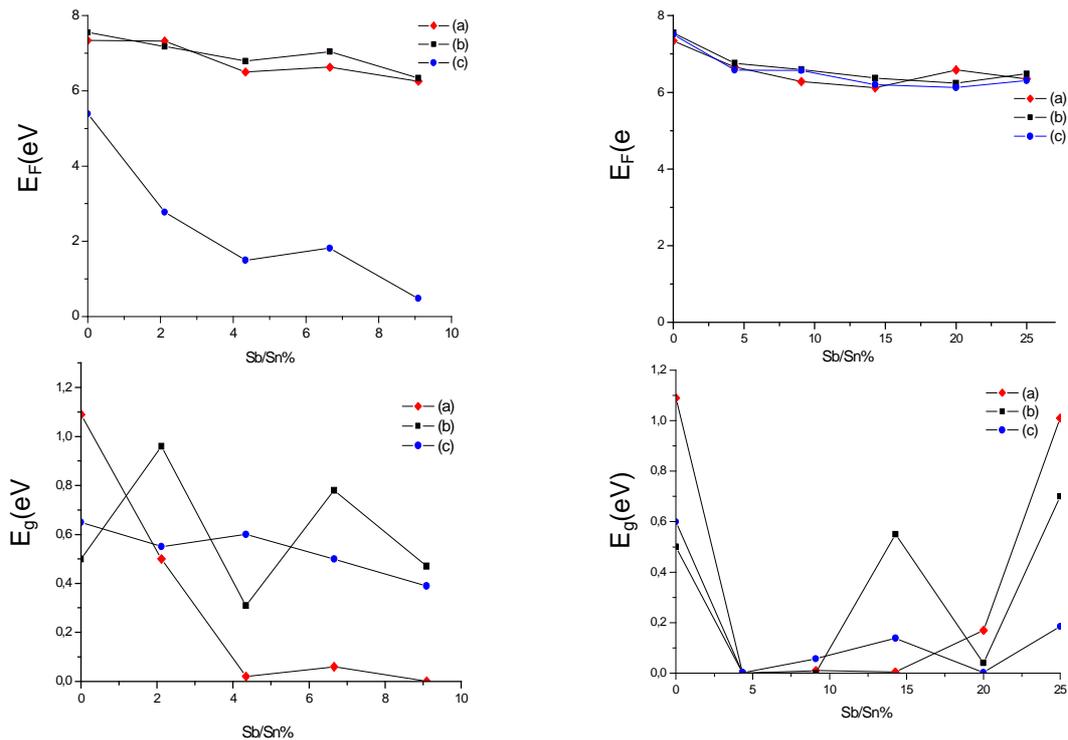


Figure 3.34 : Evolution en fonction du rapport Sb/Sn de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) de la surface (110) (a) stœchiométrique et avec des sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants (modèles de reconstruction (b) : (4x1)p et (c) : (1x1)p)

#### 3.4.4.5 Conclusion :

L'incorporation d'ions Sb par substitution aux ions Sn dans un rapport  $4.34\% \leq \text{Sb/Sn} \leq 14.28\%$  et la présence de sites  $\text{O}_{(3c)}$  vacants en surface se manifestent par l'apparition de bandes d'énergie localisées dans les bandes d'énergie interdite et de conduction de la surface (110) de l'oxyde d'étain. L'énergie de gap en surface est réduite. En conséquence la conductivité électrique en surface est optimale.

## CONCLUSION

L'étude théorique présentée dans ce mémoire porte essentiellement sur l'évolution en fonction de la teneur en antimoine et en oxygène des propriétés structurales et électroniques de la surface (110) de l'oxyde d'étain. Pour mettre en évidence cette évolution, nous avons proposé à l'échelle atomique des structures géométriques modèles de la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions Sb, et utilisé la théorie de la fonctionnelle densité DFT/B3LYP périodique.

Nos calculs ont montré que les ions Sb incorporés par substitution aux ions Sn entraîne une reconstruction de la surface (110) de l'oxyde d'étain similaire à celle qui existe en présence de sites d'oxygène vacants. La substitution d'ions Sb aux ions Sn améliore la stabilité de la surface (110) de l'oxyde d'étain. Nous avons montré que l'incorporation d'ions Sb par substitution aux ions Sn dans un rapport  $Sb/Sn \leq 20\%$  donne lieu à la formation des phases  $SbO_{2\pm y}$ ,  $Sb_2O_{(5-x)(3\pm x)}$  et  $Sb_2O_{6-x}$  stables. Lorsque le rapport Sb/Sn est égale à 25% il ya apparition de clusters d'oxyde d'antimoine  $Sb_{10}O_{15\pm nx}$ ,...stables. La transition entre les différentes phases est déterminée par la concentration des sites d'oxygène vacants présents en surface.

Nous avons montré que la relaxation, la présence de sites d'oxygène vacants en surface et la substitution des ions Sb aux ions Sn ont un effet similaire sur le caractère des liaisons Sn-O et Sb-O.

Nous avons montré à partir de l'analyse de la structure électronique que les électrons 5s(Sn) et 5p(Sn) participent avec les électrons 2p(O) à la liaison Sn-O.

Nous avons établi que le mode d'incorporation par substitution dans un rapport Sb/Sn approprié peut entraîner une augmentation de l'énergie de gap.

Nous avons expliqué à l'échelle atomique la relation qui existe entre la concentration des ions Sb substitués aux ions Sn et la variation de l'énergie de gap en surface. Notre interprétation s'ajoute ainsi aux différentes interprétations sur le comportement des paramètres électriques macroscopiques en surface de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine mentionnées dans de nombreux travaux expérimentaux.

Il ressort des résultats obtenus l'existence de deux domaines de concentration d'antimoine où il est intéressant d'approfondir l'étude entreprise dans le présent travail. Le premier domaine est celui où la concentration en antimoine est dans un rapport Sb/Sn  $<4.34\%$ . Dans lequel il ya des possibilités par un choix judicieux de modèles de concentration et de dispersion de sites d'oxygène vacants d'atteindre une sensibilité électrique expérimentale en surface optimale. Le second domaine concerne la concentration d'antimoine qui est dans un rapport Sb/Sn  $> (9.09-20) \%$ . L'augmentation de la concentration d'antimoine entraîne une saturation du mode d'incorporation par substitution au profit du mode d'incorporation par insertion favorisant ainsi la formation de clusters d'oxyde d'antimoine et de nano particules  $Sb_n$ . Leur présence en surface attribue à celle-ci des propriétés surfaciques de matériaux céramiques. Ainsi la surface (110) de l'oxyde d'étain contenant des ions Sb possède plusieurs aspects dont le traitement constitue des sujets de recherche très riches en physique des surfaces et de nano particules.

## REFERENCES

1. «XPS Investigation of Segregation of Sb in SnO<sub>2</sub> Powders»WANG Jianhua<sup>1</sup>, Lab of Advanced Material of Yunnan, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, China; Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Feb. 2008.
2. «Investigation of properties of thin oxide films SnO<sub>x</sub> annealed in various atmospheres»D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit, I.V. Valitova, V.A. Botvin , Thin Solid Films 495 (2006) 316 – 320.
3. «Nanoarchitected metal films electrodes with electroactive with high electroactive surface areas»Yu-Guo Guo, Hui-Min Zhang, Jin-Song Hu, Li-Jun WanT, Chun-Li BaiT hin Solid Films (2005) 06– 12.
4. «Nanoarchitected metal films electrodes with electroactive with high electroactive surface areas»Yu-Guo Guo, Hui-Min Zhang, Jin-Song Hu, Li-Jun WanT, Chun-Li BaiT hin Solid Films (2005) 01– 05.
5. «Stuctural study of SnO at high pressure»H.Giefers,F Porsh physica B373 (2006) 76-81.
6. «Kinetics of the proportionation of SnO» H. Giefers, F. Porsch, G. Workman, Solid State Ionics 176 (2005) 199–207.
7. «The surface and materials science of tin oxide»Mattias Batzill, Ulrike Diebold progressing surface science 79 (2005)47-154.
8. «Conductivity and optical nonlinearity of Sb doped SnO<sub>2</sub> films» Jun-Bo Han, Hui-Jun Zhou, Qu-Quan Wang, Materials Letters 60 (2006) 252 – 254.
9. «Characterisation of electrical parameters for multilayer SnO<sub>2</sub> gas sensors» B.W. Licznanski, K. Nitsch, H. Teterycz, T. Sobanski, K. Wisniewski Sensors and Actuators B 103 (2004) 69–75.
10. «Développement de systèmes multi capteurs et multi variables pour la Mesure en continu de polluants atmosphériques »Marc Kamionka, Thèse De Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, Avril 2005.
11. «Influence of Cu,Fe ,Co and Mn oxide nanoclusters on sensing behaviour of SnO<sub>2</sub> films» G. Korotcenkova , Macsanova,. Brinzaria, Tolstoy,A. Cornetd, J.Moranted Thin Solid Films 467 (2004) 209– 214.
12. «Surface morphologies of SnO<sub>2</sub> (110) » Matthias Batzill, Khabibulakh Katsiev,

- Ulrike Diebold, *Surface Science* 529 (2003) 295–311.
13. «Investigation of electrical properties of tantalum doped SnO<sub>2</sub> varistor system» F.M. Filhoa, A.Z. Simosa, A. Riesa,\*, E.C. Souzaa, L. Perazolli, M. Cilensea, E. ongob, J.A. Varelaa, *Ceramics International* 31 (2005) 399–404.
  14. «Effect of orthorhombic phase on hydrogen gas sensing property of thick film sensors fabricated by nanophase tin dioxide» Jae-Pyoung Ahn, Sun-Ho Kim, Jong-Ku Park, Moo-Young Huh, *Sensors and Actuators B* 94 (2003) 125–131.
  15. «In situ observation of the initial adsorption process of heptylviologen cation radicals by slab optical waveguide spectroscopy synchronized with electrode potential modulation methods». Yusuke Ayato, Akiko Takatsu, Kenji Kato, Takamitsu Yoshida, Naoki Matsuda *Journal of Electroanalytical Chemistry* 01-06 (2005).
  16. «Microstructure of and crystal defects in the nanocrystalline tin dioxide thin film» X. Pan, J. G. Zheng *Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.475*.1997.
  17. «Dissociation of O<sub>2</sub> on the reduced SnO<sub>2</sub> (110) surface». Ben Slater, C. Richard A. Catlow, David E. Williams and A. Marshall Stoneham, *Chem, Commun*, 2000, 1235–1236 1997.
  18. «Characteristic responses of a semiconductor gas sensor depending on the frequency of periodic temperature change» Satoshi Nakata, Hirokazu Okunishi *Applied Surface Science* 240 (2005) 366–374.
  19. «The growth kinetics of tin oxide films from tetramethyltin» sang.Woon CheonhoYoon *Bull. Korean Chem. Soc.*1999, Vol. 20, No. 9.
  20. «Enhanced electrical property of nanostructured Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films processed by soft chemical method» Edson R. Leite, M. Ines B. Bernardi, Elson Longo, Jose A. Varela, Carlos A. Paskocimas *Thin Solid Films* 449 (2004) 67–72.
  21. «Thick films gas microsensors based on tin oxide» B. Licznarski, *Bulletin of The Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, Vol. 52, No. 1, 2004.
  22. «Surface morphologies and electrical properties of antimony doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition» Keun-Soo Kima, Seog-Young Yoonb, Won-Jae Leec, Kwang Ho Kim. *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 229-236.
  23. «Influence of metallic impurities on response kinetics in metal oxide thin films gas sensors» A. Šetkus, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, A. Galdikas, Ž. Kancleris, G. Sberveglieri, D. Senulien, *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 448–456.
  24. «Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>: Sb thin films as a function of substrate temperature» E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthy, *Solid State Communications* 130 (2004) 523–527.

25. «Comparison of the electrical and optical properties for SnO<sub>2</sub>:Sb films deposited on polyimide and glass substrates» Jin Ma, Xiaotao Hao, Shulai Huang, Jie Huang, Yingge Yang, Honglei Applied Surface Science 214 (2003) 208–213.
26. «NH<sub>3</sub> chemisorption on stoichiometric and deficient SnO<sub>2</sub> (110) surface» Mark W. Abee, David F. Cox, Surface Science 520 (2002) 65–77.
27. «Synthesis of antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate citrate combustion method» Jianrong Zhang, Lian Gao; Materials Research Bulletin 39 (2004) 2249–2255.
28. «Studies on optical properties of polycrystalline SnO<sub>2</sub>: Sb thin films prepared using SnCl<sub>2</sub> precursor» E. Elangovan, K. Ramamurthi Cryst. Res. Technol. 38, No. 9, 779 – 784 (2003).
29. « Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d<sup>TM</sup> Antimoine et d<sup>TM</sup> Or » Emmanuel ROY, Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-La-Vallée
30. «Stability of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline grains: a study at semi-empirical level» A.M. Mazzone, Applied Surface Science 226 (2004) 83–87.
31. «Synthesis and characterisation of antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticules» Jianrong Zhang, Lian Gao, Inorganic Chemistry Communications 7 (2004) 91–93.
32. «Influence of the concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the pechini method» M.I.B. Bernardi, L.E. Soledad, I.A. Santos, E.R. Leite, E. Longo, and J.A. Varela, Thin Solid Films 405 (2002) 228–233.
33. «On the electrochromic properties of antimony-tin oxide thin films deposited by pulsed laser deposited N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, and J-B. Leriche, J-M. Tarascon, Solid State 156 (2003) 463– 474.
34. «A study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin films » E. Elangovan, K. Ramamurthi , Applied Surface Science 249 (2005) 183–196.
35. «Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films» E. Elangovana, S.A. Shivashankarb, K. Ramamurthi , Journal of Crystal Growth 276 (2005) 215–221.
36. «Structural and photoluminescence characters of SnO<sub>2</sub> :Sb films deposited by RF magnetron sputtering» Yuheng Wang, Jin Ma, Feng Ji, Xuhu Yu, Honglei Ma, Journal of Luminescence 114 (2005) 71–76.
37. «Synthesis and characterisation of antimony doped tin oxide with nanometer

- sized particles and their conductivities» Hyung-Joon Jeon, Min-Kyu Jeon, Misook Kang, T. Sung-Gu Lee, Yong-Lae Lee, Young-Ki Hong, Byung-Hyun Choi, *Materials Letters* 59 (2005) 1801–1810.
38. «Characterisations of SnO<sub>2</sub>: Sb thin films prepared by PECVD» P.Y. Liua, J.F. Chenb, W.D. Suna, *Vacuum* 76 (2004) 7–11.
  39. «Preparation and characterisation of Sb doped SnO<sub>2</sub> films with controlled stoichiometry from polymeric precursors» E.C.P.E. Rodrigues, P. Olivi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1105–1112.
  39. «Synthesis and characterization of tin and antimony based composites derived by mechanochemical in situ reduction of oxides» P. Patel, S. Roy, I.L.-Seok Kim, P.N. Kumta, *Materials Science and Engineering B* 111 (2004) 237–241.
  40. «Lithographic patterning of benzoylacetone modified SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Sb thin films» Terho Kololuoma, Ari H.O. Karkkainen, Ari Tolonen, Juha T. Rantala *Thin Solid Films* 440 (2003) 184–189.
  41. «Thin films for gas sensors » José Miguel Alves Correia Pires, Ph.D. Thesis, 27/11/2003
  42. «Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz pollution application a la catalyse DeNO<sub>x</sub> » Nicolas Sergent, Thèse De Doctorat, Saint-Étienne le 29 janvier 2003
  43. Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine », Pierre Montmeat, Thèse de doctorat, Saint-Étienne le 29 octobre 2002
  44. «Investigation of SnO<sub>2</sub> thin films evolution by thermoanalytical and spectroscopic methods» E. Horvath, J. Kristofb, H. Nasserb, R.L. Frostc, A. De Battistid, A. Redeya *Applied Surface Science* 242 (2005) 13–20.
  45. « Introduction aux couches minces et aux réseaux » Stéphane Andrieu, Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003 Stéphane ANDRIEU Laboratoire de Physique des Matériaux – UMR7556 CNRS / Université H. Poincaré, BP239 54506 Vandoeuvre FRANCE.
  46. « Theorie De La Structure Moléculaire » V.Minkin, B.Simkin, R.Miniafv, (1982)
  47. «Computation study of charge accumulation at SnO<sub>2</sub> (110) surface» Matti A. Maki-Jaskari, Tapio T. Rantala, V.V. Golovanov, *Surface Science* 577 (2005) 127–138
  48. «Nanostructured tin Oxide: Synthesis and gas sensing properties» R.S. Niranjana, Y.K. Hwang, D.K. Kim, S.H. Jung, J.-S. Chang, I.S. Mulla *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 384–388

49. «First-principles calculations on the surface electronic and reactive properties of M/SnO<sub>2</sub> (M=Ge,Mn)(110)» Yoichi Yamaguchi, Kenji Tabatab, Tatsuaki Yashimac, Journal of Molecular Structure: Theochem 714 (2005) 221–233
50. «Reconstruction of strongly reduced SnO<sub>2</sub> (110) studies by first-principles methods» J. Oviedo, M.J. Gillan, Surface Science 513 (2002) 26–36
51. «Effect of process parameters on surface morphology and characterisation of PEALDSnO<sub>2</sub> thin films for gas sensing» Gwangpyo Choi, L. Satyanarayana, Jinseong Park, Applied Surface Science (2005) Korea Gwangju 501-759, Republic 2005
52. «Surface state density decrease in nanostructured polycrystalline SnO<sub>2</sub> modelling and experimental evidence» C. Malagù, M.C. Carotta, H. Fissan, V. Guidi, M.K. Kennedy, F.E. Kruis, G. Martinelli, T.G.G. Maffei, G.T. Owen, S.P. Wilks, Sensors and Actuators B 100 (2004) 283–286
53. «Tin oxide gas sensors an electrochemical approach» Raúl Díaz Delgado, Programa de doctorado: Química Fundamental: Química Física Tutor: Dr. Fausto Sanz Carrasco Bienio: 1995-96 Thèse De Doctorat, Barcelone, septembre 2002
54. «Surface relaxation of (110) face of rutile SnO<sub>2</sub>» Tapio T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto, Surface Science 420 (1999) 103–109
55. «Thermal stability and structural deformation of rutile SnO<sub>2</sub> nanoparticles» J.A. Toledo-Antonio, R. Gutierrez-Baez, P.J. Sebastian, and A. Vazquez, Journal of Solid State Chemistry 174 (2003) 241–248
56. «Structural studies of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> doped with antimony XRD and Mossbauer spectroscopy» B. Grzeta, E. Tkalcic, C. Geobbert, M. Takeda, M. Takahashi, K. Nomura, M. Jaksic, 63 (2002) 765-772 Journal of Physics and Chemistry of Solids
57. «Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> for long term isotherm annealing» J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, Scripta Materialia 49 (2003) 441–446
58. «Clusters and periodic ab initio calculation on the adsorption of CO<sub>2</sub> on the SnO<sub>2</sub> (110) surface» Manuel Melle-Franco, Gianfranco Pacchioni, Alan V. Chadwick, Surface Science 478 (2001) 25-34
59. «Electronic structure of SnO<sub>2</sub>(110) surface» Tapio T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto, Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 103-107
60. «The structure of the stoichiometric and reduced SnO<sub>2</sub> (110) surface» I Manassadis, J Goniakowski, L.N. Kantorovich and M J Gillan Physics Department Keele University, Staffordshire ST5,5BG, U K, July 10, 2004
61. «SnO<sub>2</sub> bulk and surface simulations by ab-initio numerical orbitals method» a Theoretische Tieftemperaturphysik, Gerhard Mercator Universität, 47048 Duisburg, Germany b Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),

Campus de la Universidad Autonoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain A.V. Postnikov, P. Entel et Pablo Ordejon, Campus De La Universidad Autonoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain (Received October 30, 2000).

62. «Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced  $\text{SnO}_2(110)$  surfaces and the interaction with  $\text{O}_2$ » Fabricio R. Sensato, Rogerio Custodio, Monica Calatayud, Armando Beltran, Juan Andres, Julio R. Sambrano, Elson Longo, Surface Science 511 (2002) 408–420
63. «Density functional theory calculations for the interaction of oxygen with reduced  $\text{M}/\text{SnO}_2(110)$  ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Pt}$ ) surfaces» Yoichi Yamaguchi, Kenji Tabata, Eiji Suzuki, Surface Science 526 (2003) 149–158
64. «Micromachined nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  chemical gas sensors for electronic nose» Jianwei Gong, Quanfang Chen, Weifeng Fei, Sudipta Seal, Sensors and Actuators B 102 (2004) 117–125
65. «Computational studies for the interaction of gas response of  $\text{SnO}_2(110)$  surface» Tuomo S. Rantala a, Tapio T. Rantala b, Vilho Lantto, Sensors and Actuators B 65 (2000) 375–378
66. «Surface oxygen chemistry of a gas sensing materials:  $\text{SnO}_2(110)$ » M. Batzill, A. M. Chaka and U. Diebold, Europhys. Lett, 65 (1), pp. 61–67 (2004).
67. «An ab-initio study of role of lone pairs in the structure and insulator metal transition in  $\text{SnO}$  and  $\text{PbO}$ » Jean-Marc Raulot, Gianguido Baldinozzi, Ram Seshadri, Pietro Cortona, Solid State Sciences 4 (2002) 467–474
68. First principle study of processes modifying the conductivity of substoichiometric  $\text{SnO}_2$  based materials upon adsorption of CO from atmosphere» Fulvio Ciriaco, Luigi Cassidei, Mario Cacciatore, Giuseppe Petrella, Chemical Physics 303 (2004) 55–61
69. «Energetics and structure of stoichiometric  $\text{SnO}_2$  surfaces studied by first-principles calculations» J. Oviedo, M.J. Gillan, Surface Science 463 (2000) 93–101
70. First-principles study of the interaction of oxygen with the  $\text{SnO}_2(110)$  surface» J. Oviedo, M.J. Gillan, Surface Science 490 (2001) 221–236
71. «General Crystalline Hartree-Fock Formalism: Diamond results», R N Wueemba, D.L. Willhite and G T Surratt, Physical Review B volume 7, august 1972.
72. «The importance of surface self-energy in metal-oxide adhesion», A.E. Mattson and D.R. Jennison Surface and interface Science, Subm, Surf Sci. Letts. 6/02. Albuquerque, NM 87185-1415.
73. «Correlation correction to the Hartree-Fock total energy of solids», M. Causa, R. Dovesi and C. Pisani Physical Review B volume 36 15-08-1987.
74. «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects»

W.Kohn and L.J.Sham Physical Review volume 140, novembre1965.

75. « Crystal2003 User manuel », V.S Saunders, R.Dovesi, C.Roetti
76. «Density functional LCAO calculation of periodic systems.A posteriori correlation of Hartree-Fock energy of covalent and ionic crystals»M causa, A Zupan, 2 February1994.
77. «On the role of Symmetry in the ab-initio Hartree-Fock Linear-Combination – Of- Atomic Orbitals Treatment of PeriodicSysteme»R Dovesi international Journal of quantum chemistry. 1986.
78. «New Method for Calculating Wave Function in Crystals and Molecules» James C Phylip , Leonard Kleinman, Physical Review , volume 116 , Octobre1959.
79. «Density Functional Theoriy of Metal Surface Properties» B.Raykov Phys.stat.vol.119, 437 (1983).
80. «Nonlocal density functional for the exchange and correlation energy of electron,J.E.Alvarelllos, P Tarazona and Chacon , Physical Review B volume 33, May 1986.
82. «Investigation théorique du mécanisme de physisorption : application d'une Méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité», Thèse De Doctorat, Nathalie Vulliermet, Genève 2000.
83. « Approches mono électroniques», Samir F Matar, Bordeaux, 14 septembre 2004. Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex. FRANCE
84. « Crystal03-Parallel implémentation, User manuel complément », V.S Saunders, R.Dovesi, C.Roetti.