

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

M^{elle} LAIDI Khadra

Sur le thème

*Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques
du dioxyde de titane TiO_2 dopé Fe, Au*

Soutenu publiquement le : 30 / 06 / 2019 devant la commission d'examen :

Président	N. BABA AHMED	Maitre de conférence	Université de Tlemcen
Examineur	H. ZENASNI	Maitre de conférence	Université de Tizi Ouzou
Encadreur	F. SAIDI	Maitre de conférence	ESG2E, Oran
Co-encadreur	A. MAHMOUDI	Docteur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2018 -2019

REMERCIEMENT

Louange à notre Seigneur « ALLAH » qui nous a doté de la merveilleuse faculté de raisonnement. Louange à notre Créateur qui nous a incité à acquérir le savoir. C'est à lui que j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (UMER) de l'Université de Tlemcen.

Je remercie **Mr N. BABA AHMED** Maître de conférence à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu honorer de sa présence la présence du jury.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, **M^{elle} SAIDI Fatiha**, Maître de conférence (classe A) à l'Université d'Oran, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail, ses encouragements et ses précieux conseils.

Aussi Je tiens à remercier très chaleureusement mon Co-encadreur **M^{elle} MAHMOUDI Ammaria**, pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie sincèrement monsieur **H. ZENASNI**, Maître de conférence (classe B) à l'Université de Tizi ouzo, d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues du Laboratoire pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, spécialement **Meryem**, Samia, Dalila, Ikram qui m'ont supporté tout au long de mon master, aussi, Hadjer, Imad, Amina, Malika, Wahiba, Mohamed, Sara, Asma et tous les autres.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous mes amies spécialement **Chaimaa**, Imane, Wissame, khawla et oumaïma.

Dédicace

*Avec une Grande satisfaction et cœur ouvert,
je dédie ce travail aux être les plus chers aux
monde mes parents : Pour tous leurs
sacrifices, leurs soutiens, Leurs
encouragements et leurs amours qui ont été
la raison de ma réussite.*

*A mes frères Mohamed Abd l Madjid et mes
soeurs Amel, Sakina et Alia*

Et surtout a grand père et grand-mère

Table des Matières

Introduction Générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)

I.1. Introduction.....	04
I.2. Les propriétés structurales du dioxyde de titane	06
I.2.1. La structure rutile	06
I.1.2. La structure anatase	07
I.2.3. La structure brookite	08
I.2.4. Transition de phase	10
I.3. Propriétés électroniques	10
I.4. Propriétés optiques.....	11
I.5. Propriétés magnétiques.....	13
I.6. Les applications du dioxyde de titane.....	13
I.7. Le dopage cationique de dioxyde de titane.....	17
Références.....	19

...

Chapitre II : Etude théorique

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	23
II.1.1. Introduction	23
II.1.2. Problème à N-corps	23
II.1.3. L'Approximation de Born-Oppenheimer	25
II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	26
II.1.5. Les équations de Kohn-Sham.....	28
II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation	29
II.6.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	30
II.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	31
II.6.3. Modèle d'Hubbard : DFT+U	32
II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	33
II.2. Codes de calculs utilisés	34
II.2.1. Le code VASP	34
II.2.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes.....	36
II.2.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k	37
II.2.1.3. Densité d'états	37
II.2.1.4. Les propriétés optiques	38
II.2.1.5. Approximation des pseudo-potentiels	40
Références	43

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Etude du dioxyde de titane à l'état pur.....	46
III.1.1. Détails de calcul	46
III.1.2. Propriétés structurales.....	48
III.1.3. Propriétés électroniques	52
III.1.3.1. Les densités d'états (DOS)	52
III.1.3.2. Les densités de charge	55
III.1.4. Propriétés optiques	56
III.2. Etude des propriétés structurales, électroniques et propriétés optiques du dioxyde de titane dopé par Fe et Au.....	57
III.2.1. Propriétés structurales.....	57
III.2.2. Structure électroniques.....	61
III.2.2.1. Stabilité énergétique.....	61
III.2.2.2. Propriétés électroniques.....	62
III.2.3. Propriétés optiques.....	66
Références.....	69
Conclusion Générale.....	72

Liste des Figures

Chapitre I : généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)	
<i>Figure I.1.</i> Le minéral rutile.	05
<i>Figure I.2.</i> Le minéral anatase.....	05
<i>Figure I.3.</i> Le minéral brookite	06
<i>Figure I.4.</i> La structure de la phase rutile de TiO ₂ (a), L'octaèdre de rutile (b)	07
<i>Figure I.5.</i> La structure cristalline de l'anatase (a), l'octaèdre de l'anatase (b).....	08
<i>Figure I.6.</i> La structure cristalline de brookite (a), L'octaèdre de brookite (b).....	09
<i>Figure I.7.</i> Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations d (a) L'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO ₂ de type II (type PbO ₂).....	10
<i>Figure I.8</i> Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c).	11
<i>Figure I.9</i> Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	11
<i>Figure I.10</i> Spectre de réflectance du TiO ₂	12
<i>Figure I.11</i> TiO ₂ comme (a) : pigment, (b) : dans les médicaments et (c) : dentifrice.....	14
<i>Figure I.12</i> Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	15
<i>Figure I.13</i> église du Jubilé à Rome, contenant du TiO ₂ nanométrique dans son ciment.....	16
<i>Figure I.14</i> cellule solaire.....	17
Chapitre II : Etude théorique	
<i>Figure II.1</i> Principe du cycle auto-cohérent de VASP.....	35
<i>Figure II.2</i> Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue).....	41
Chapitre III : Résultats et discussions	
<i>Figure III.1.</i> Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (a) pour le rutile, (b) pour l'anatase et (c) pour la brookite.....	47
<i>Figure III.2.</i> L'énergie de coupure du dioxyde de titane pour : (a) la phase rutile, (b) anatase et (c) la brookite.....	48
<i>Figure III.3.</i> Structures cristallines du TiO ₂ en phase : (a) rutile, (b) L'anatase et (c) La brookite.....	49

Figure III.4. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) et le volume respectivement de la phase rutile du dioxyde de titane.....	50
Figure III.5. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) et le volume pour la phase anatase du TiO ₂	50
Figure III.6. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (b/a), (c/a) et le volume pour la phase brookite du TiO ₂	51
Figure III.7. Densités d'états totales et partielles de la phase anatase du dioxyde de titane calculée à partir de l'approximation GGA-PBE.....	52
Figure III.8. La variation de l'énergie de gap du dioxyde de titane calculée en fonction du potentiel U _{eff}	53
Figure III.9. Densités d'états totales et partielles de la phase anatase du dioxyde de titane calculée à partir de la méthode GGA+U.....	54
Figure III.10. Contours de la densité de charge électronique de la phase anatase du TiO ₂ suivant le plan (110)	55
Figure III.11. Représentation des propriétés optiques du TiO ₂ : la partie réelle, la partie imaginaire, l'absorption, la réflexion, réfraction et le spectre d'énergie de perte en fonction de l'énergie de photon en (eV).....	56
Figure III.12. Structures cristallines du TiO ₂ en phase anatase dopé par Fe ou Au	58
Figure III.13. Supercellules du dioxyde de titane dopé en Fe ou Au.....	59
Figure III.14. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et le volume pour TiO ₂ pur par l'approximation GGA+U.....	59
Figure III.15. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et le volume pour TiO ₂ dopé par Fe par l'approximation GGA+U.....	60
Figure III.16. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiO ₂ dopé par Au par l'approximation GGA+U.....	60
Figure III.17. Densités d'états totales et partielles du dioxyde de titane dopé par le Fer pour deux concentrations calculée à partir de la méthode GGA+U.....	63
Figure III.18. Densités d'états totales et partielles du dioxyde de titane dopé par l'Or pour deux concentrations calculée à partir de la méthode GGA+U.....	64
Figure III.19. Contours de la densité de charge électronique de dioxyde de titane dopé par Fe suivant le plan (110).....	65
Figure III.20. Contours de la densité de charge électronique de dioxyde de titane dopé par L'Or suivant le plan (110).....	66
Figure III.21. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde	

pour TiO ₂ pur et dopé par Fe par deux concentrations.....	67
Figure III.22. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde	
pour TiO ₂ pur et dopé par Au par deux concentrations.....	68

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)

<i>Tableau I.1.</i> Propriétés structurales des polymorphes TiO ₂	09
<i>Tableau I.2.</i> Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	12
<i>Tableau I.3.</i> Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse.....	16

Chapitre III : Résultats et discussions

<i>Tableau III.1.</i> Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c) en (Å), le module de compression B ₀ en (GPa), en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.....	51
<i>Tableau III.2.</i> Les valeurs des énergies des bandes interdites (E _g) en eV pour la phase anatase du TiO ₂	55
<i>Tableau III.3.</i> Paramètres de maille (a, b et c) en (Å) et module de compression B en (GPa) ainsi que l'énergie de formation en (eV) du TiO ₂ pur et dopé par Fe et Au.....	61
<i>Tableau III.4.</i> Les enthalpies de formation (ΔH _{form}) en eV pour TiO ₂ , FeTiO ₂ et AuTiO ₂	62

Introduction

Générale

Introduction générale

A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Le développement des sciences nous a amenés à un point de convergence où les technologies de pointe sont à l'étape de la manipulation de la matière dans ses plus petits éléments constitutifs [1]. En 1959, les nanotechnologies se sont développées et diversifiées. Bien que beaucoup d'applications soient encore à réaliser, des progrès remarquables ont déjà été constatés, que ce soit dans le domaine de l'électronique, de l'industrie, de l'environnement ou de la médecine [2].

La nanoscience est l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique qui présentent des propriétés, des fonctions et des phénomènes remarquables en raison de sa capacité d'interagir avec l'environnement en dépit de ses petites dimensions.

Aujourd'hui, la protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde se préoccupent de les protéger.

D'une part, la production des énergies est basée sur les ressources dites non renouvelables telles que, le gaz naturel, le pétrole, le charbon et même l'uranium qui a des grands risques sur la vie humaine et notre environnement. Et avec l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel débouchant sur une augmentation croissante des besoins énergétiques.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont : l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne, la biomasse et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ces ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera.

D'autre part, la technique la plus connue permettant la conversion directe de la lumière en électricité est certainement la technique de la conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité effectuée à l'aide des semi-conducteurs tels que le silicium le germanium ou l'arséniure de gallium mais ces types de semi-conducteurs sont coûteux et demandent une haute technologie lors de leurs fabrications [3].

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer des nouveaux matériaux de bon marché non toxique permettant améliorer l'efficacité des cellules solaires et ils sont moins chères.

Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane TiO_2 se distingue grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultra-violet et la position de ses bandes de valence et de conduction adéquate pour la catalyse d'un grand nombre de polluants.

Introduction générale

Alors dans cette étude, nous avons choisi l'un des plus importants des Oxydes de métaux de transition qui représente une classe très intéressante de matériaux semi-conducteurs, largement connus, pour leurs applications technologiques importantes, en particulier, dans le domaine optique et électroniques. C'est le dioxyde de titane (TiO_2) qui possède de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques.

Le dioxyde de titane existe sous trois formes différentes : l'anatase, le rutile et la brookite. Le TiO_2 est actuellement le photocatalyseur le plus étudié, néanmoins, son activité photocatalytique est limitée.

D'un autre côté, l'une des problématiques les plus importantes de l'emploi du TiO_2 pour diverses applications concerne sa gamme d'absorption optique. En effet, la plupart des applications du TiO_2 repose sur l'absorption de l'énergie solaire. Or, le dioxyde de titane absorbe uniquement les rayons ultra-violets du spectre solaire. Mais ces derniers ne représentent qu'une faible proportion de l'énergie solaire reçue sur Terre d'ordre 5%. Un nombre toujours croissant d'études ont donc pour but le décalage du seuil d'absorption optique du TiO_2 vers la région des longueurs d'ondes du visible (≥ 380 nm).

Pour pallier à ce problème, les chercheurs focalisent leurs travaux sur le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible. Récemment, Asahi et al. a proposé le dopage du TiO_2 pour atteindre cet objectif. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été axés sur cette thématique [4].

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par la méthode du pseudo-potentiel *ab initio*, implémentée dans le code VASP, les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane à l'état pur et après avoir le dopage de TiO_2 par deux métaux de transitions le Fer et l'Or.

Ce mémoire, sera développé en plusieurs parties :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une description générale du dioxyde de titane, de l'état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques et différents domaines d'applications. Enfin nous terminons ce chapitre par le dopage de TiO_2 .
- ✓ Le deuxième chapitre, rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudopotentiel *ab-initio*.
- ✓ Le troisième chapitre détaille les calculs effectués et expose les résultats obtenus. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés

Introduction générale

structurales, électroniques et optiques du TiO₂ à état pur et la deuxième à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO₂ dopé par Fe et Au.

Références :

[1] <http://les-nanotechnologies.e-monsite.com/pages/definition-et-principe/definition-et-origine-de-la-nanotechnologie.html>.

[2] Lucie Armand. Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases, influence des paramètres physicochimiques. Toxicologie. AgroParisTech, 2011. Français.

[3] RAHAL FOUJIL. Mémoire de magister, « Etude Comparative des couches minces de TiO₂ Prédestinées a la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », Université de M'SILA, 2008/2009.

[4] Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2015. Français.

Chapitre I
Généralités sur le
dioxyde de titane
(TiO₂)

I.1.Introduction :

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un matériau bon marché non toxique le plus utilisé dans le monde, il présente une bonne adhérence, une excellente dureté mécanique, une bonne stabilité chimique, un fort indice de réfraction et une bonne transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherches [1].

Le titane a été découvert en 1791, par un prêtre britannique nommé William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite FeTiO₃ [2]. Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le "minéral ilménite" [2]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [3,4]. Quatre ans plus tard, à Berlin le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai rutil, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane [2].

Plus de cent ans après, A.J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane. L'exploitation commerciale du TiO₂ débuté en 1919, et à la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde [5].

Puis en 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ et sous éclairage ultraviolet [6] et ouvrent la porte à toutes les applications du TiO₂ qui font appel à ses propriétés photocatalytiques. A partir de là, le TiO₂ ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photocatalyse [7], la production d'hydrogène [8], les dispositifs photovoltaïques [9], les détecteurs de gaz [10].... Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix. Ainsi en 2004, la production mondiale était d'environ 4,4 millions de tonnes [11].

En effet, la plupart des applications du TiO₂ repose sur l'absorption de l'énergie solaire. Or, le TiO₂ absorbe uniquement les rayons ultra-violets du spectre solaire. Mais ces derniers ne représentent qu'une faible proportion de l'énergie solaire reçue sur Terre. Un nombre toujours croissant d'études ont donc pour but le décalage du seuil d'absorption optique du TiO₂ vers la région des longueurs d'ondes du visible.

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, l'anatase et la brookite ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite (FeTiO_3).



Figure I.1: Le minéral rutile [12].



Figure I.2 : Le minéral anatase [12].



Figure I.2 : Le minerai brookite [12].

I.2. Les propriétés structurales du dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous plusieurs formes dont trois principales sont le rutile (R- TiO_2), l'anatase (A- TiO_2) et la brookite (B- TiO_2). Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite) ont été observées [13].

Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux.

I.2.1. La structure rutile :

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, la maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets (figure I.4.b). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (figure I.4.a) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [14]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV.

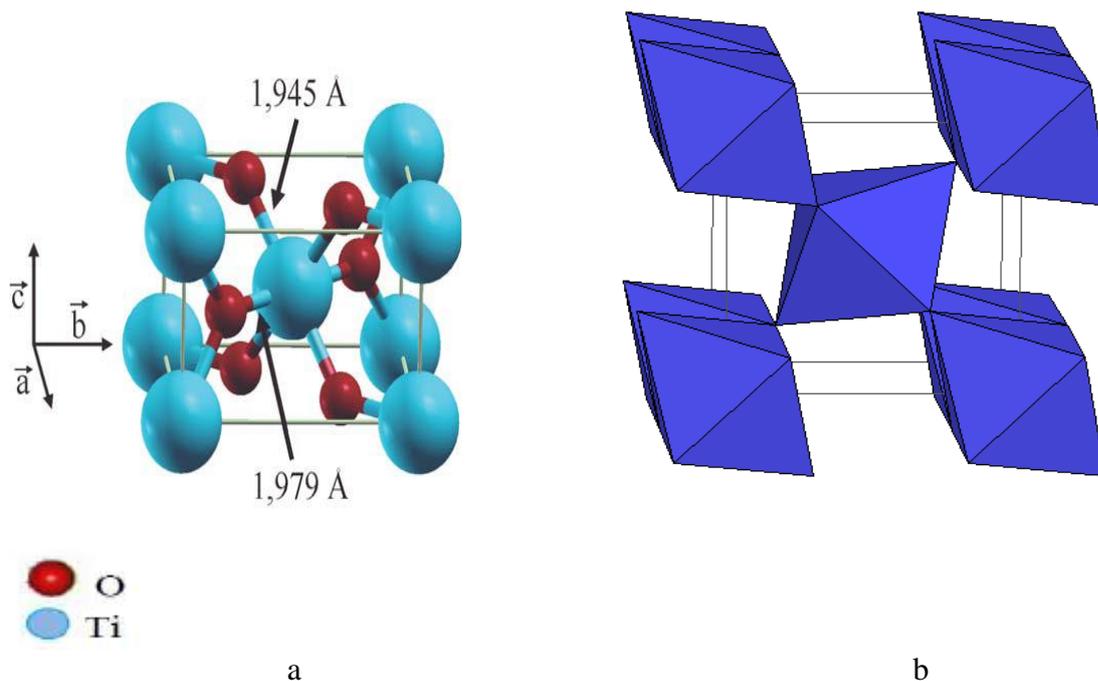


Figure I. 4 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 [12], (b) : L'octaèdre de rutile [15].

I.2.2. La structure anatase :

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (figure I.5.a) [16]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [17.18]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible automatiquement en rutile à une température d'environ 820°C [19].

Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite [12].

La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [20].

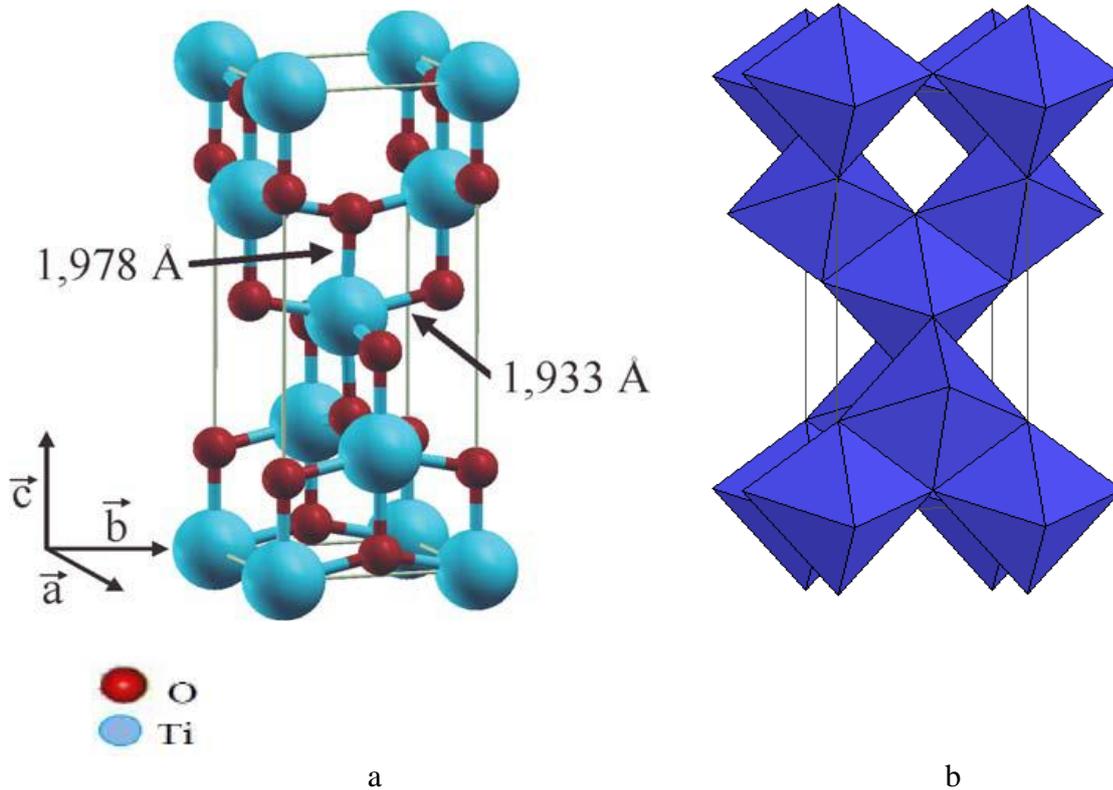


Figure I. 5 : (a) La structure cristalline de l'anatase [12], (b) l'octaèdre de l'anatase [15].

I.2.3. La structure brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de la structure Orthorhombique avec une structure plus complexe [21] (figure I.6.a), Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile.

Parmi les phases de TiO_2 les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités [22,23].

La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la dureté et la densité ; jusqu'à l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [24].

De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

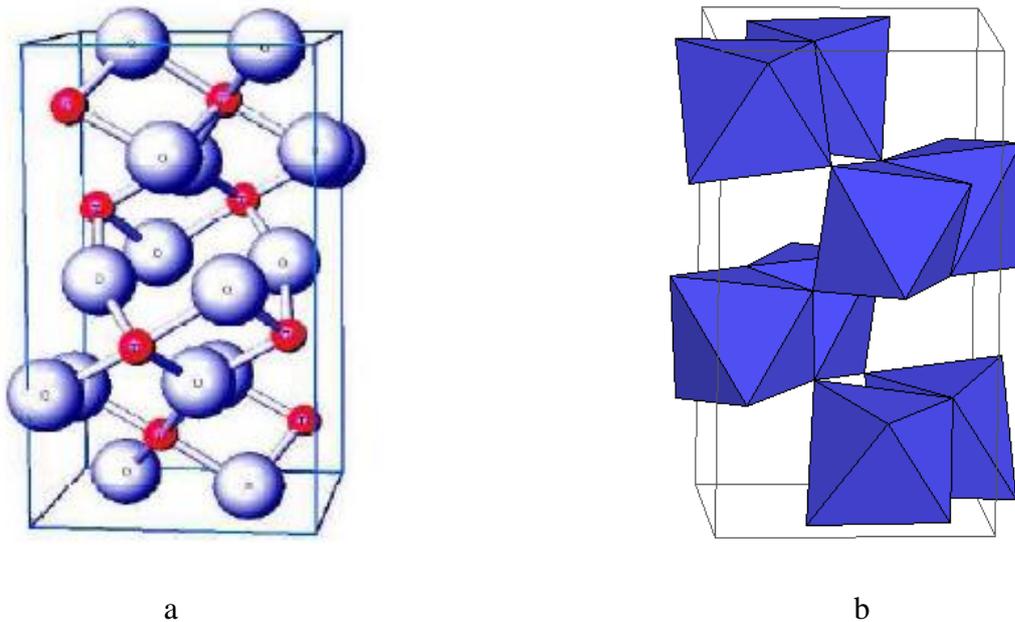


Figure I. 6 : (a) La structure cristalline de brookite, (b) : L'octaèdre de brookite [15].

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Propriétés structurales des polymorphes TiO₂ [15].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Polymorphe TiO₂	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	P42/mnm	I41/amd	Pdca
Paramètres de maille (Å)	A = 4.594 b=2.958	A =b =3.785 c=9.514	a =5.447 , b=9.184 , c=5.143
Z	2	4	8
Masse volumique (g.cm-3)	4.24	3.89	4.12
Coordinance	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3

I.2.4. Transition de phases :

La structure rutile peut exister à toute température inférieure à $1870\text{ }^\circ\text{C}$ qui est la température de fusion de TiO_2 . cependant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à $700\text{ }^\circ\text{C}$, suit a une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieure ou supérieure à $700\text{ }^\circ\text{C}$ à savoir le type de pourcentage d'impuretés qui contient la matrice du TiO_2 [5].

Et aussi à hautes températures, à partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile [12].

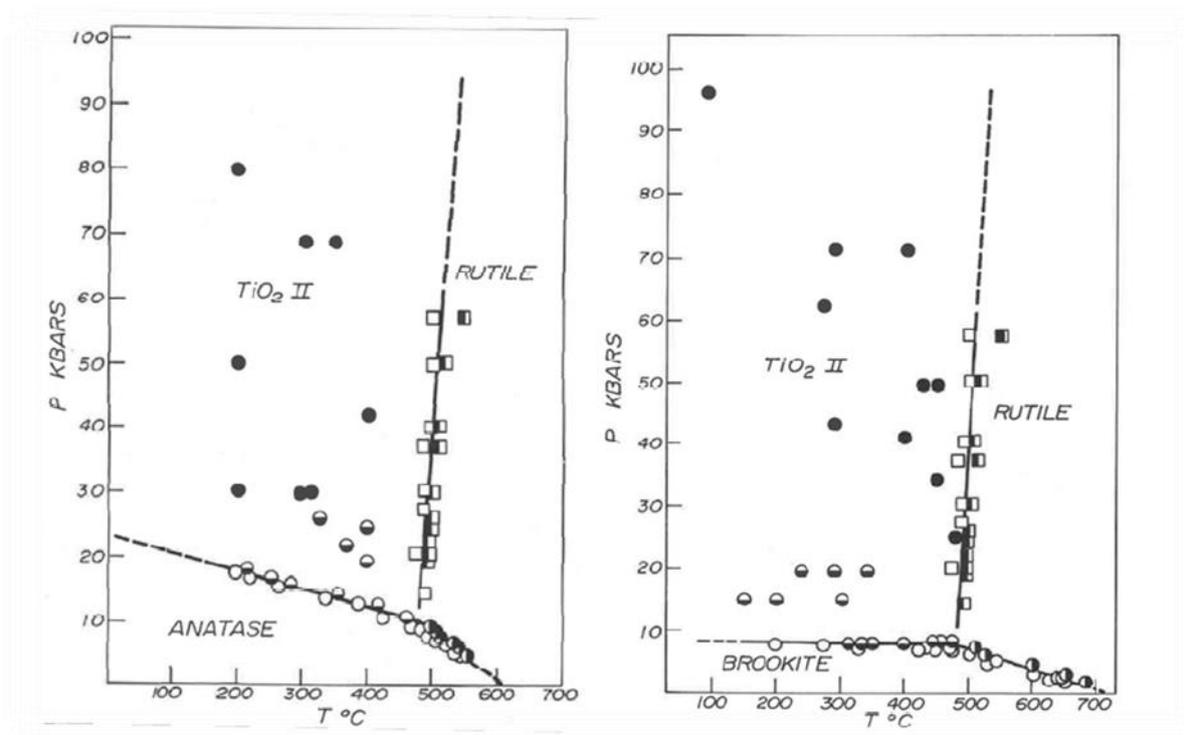


Figure I. 7 : Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) L'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO_2 de type II (type $\alpha\text{-PbO}_2$) [12].

I.3. Propriétés électroniques du TiO_2 :

Les niveaux énergétiques de la bande de valence (BV) sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène (d'où la notation $p\pi$), tandis que les niveaux bas de la bande de conduction (BC) sont formés en grande partie par les orbitales 3d des atomes de titane (d'où la notion d) comme le montre la figure I.8 [3].

Le TiO_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du rutile, d'anatase et de la brookite sont donc indirects, et ont pour

valeur 3eV, 3.2 eV et 3.1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

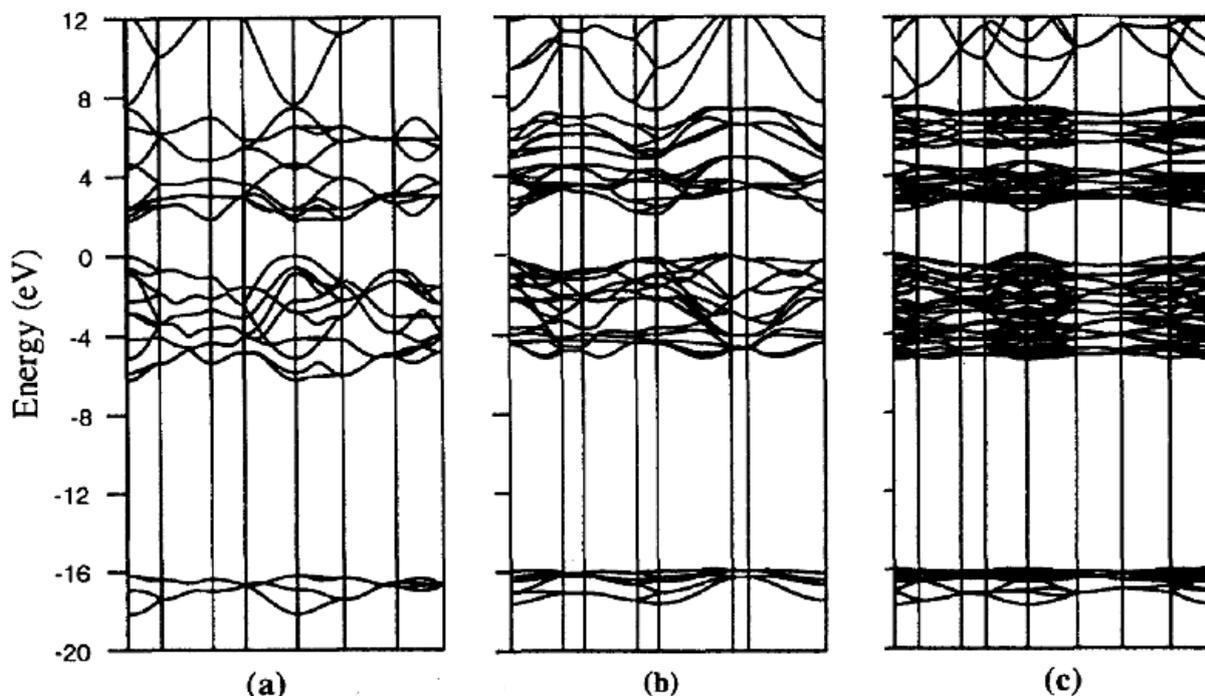


Figure I.8 : Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c) [5,10].

I. 4. Propriété optiques du TiO₂ :

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [28].

La figure (I.9) illustre l'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

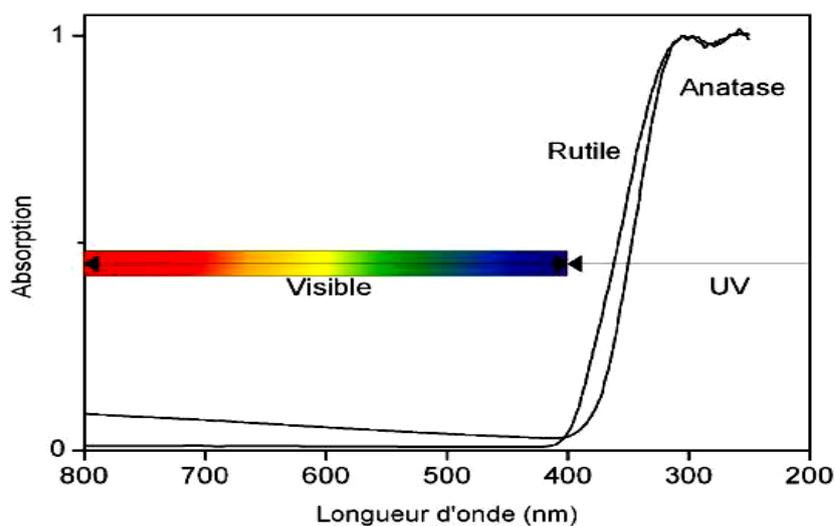


Figure I.9 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [29].

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme couche protectrice ou antireflet, le paramètre important dans ces applications est l'indice de réfraction. Plus l'indice de réfraction est élevé plus les performances optiques du matériau sont meilleurs.

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.2), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau I.2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂ [30].

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2.61-2.89	2.48-2.56	2.58-2.70

Le TiO₂ en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [31].

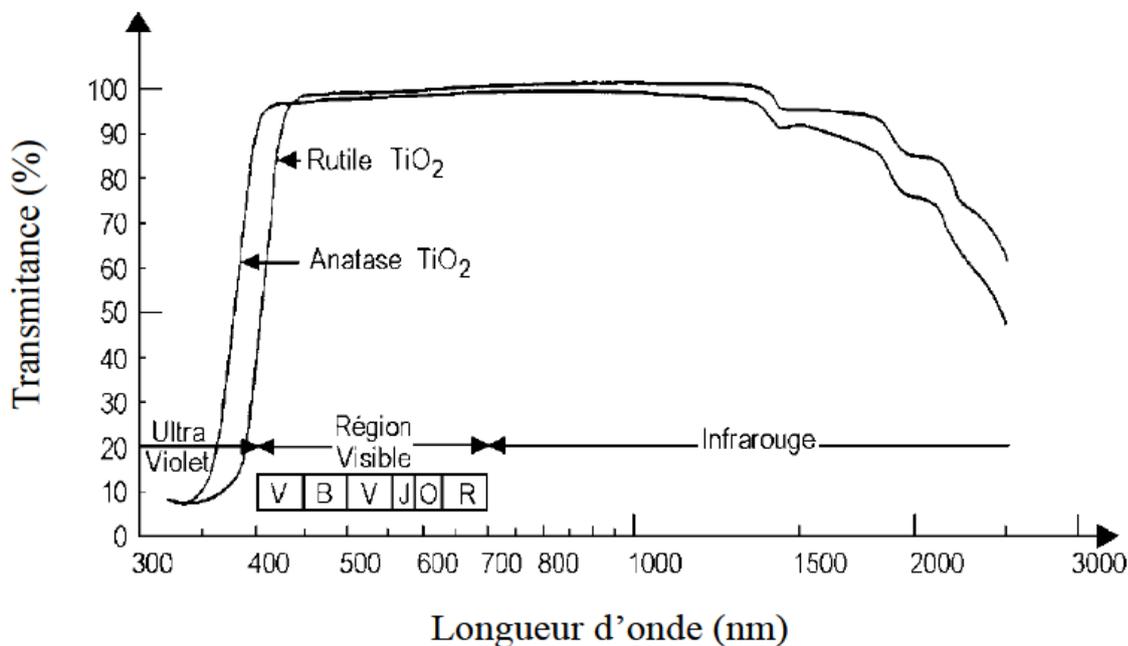


Figure I.10 : Spectre de réflectance du TiO₂ [31].

I.5. Propriétés magnétiques du TiO₂ :

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (Ferro) +magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde (O-DMS) avec ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) ont été intensivement étudiés ces dernières années pour leurs applications spintroniques potentielles [32,33]. Après la première découverte du RTFM dans le film mince de TiO₂ anatase dopé par Co Matsumoto et al. [34], plusieurs investigations expérimentales ont été effectuées sur le magnétisme des O-DMS basé sur TiO₂ dopé par des métaux de transition (TM), tels que Mn, Cr, Fe, et Ni etc. Bien que, des semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde au-dessus de la température ambiante ont été trouvés ferromagnétiques par quelques groupes de recherche.

Différents oxydes en films minces, comme par exemple le dioxyde de titane TiO₂ dopés au cobalt, semblent présenter un comportement ferromagnétique à haute température. Néanmoins, des incertitudes persistent concernant la nature du ferromagnétisme dans le TiO₂. Il est en effet très difficile de démontrer sans ambiguïté que le comportement ferromagnétique observé est une caractéristique intrinsèque du matériau et non un effet extrinsèque lié à la présence de phases magnétiques parasites [35].

I.6. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications dans plusieurs secteurs industriels, plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines comme la photocatalyse.

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les rayonnements UV grâce à ses propriétés optiques.

- **Pigment :**

Un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO₂ sont consommés dans le monde chaque année. Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques, encres [36]. Il entre également, pour la même raison, dans la

composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le TiO₂ est un colorant alimentaire, le E 171 [37].



Figure I.11 : TiO₂ comme (a) : pigment, (b) dans les médicaments (c) : dentifrice [38].

• **Produits cosmétiques :**

De par sa polyvalence et ses avantages naturels, le TiO₂ entre dans la composition de plus de 20 000 produits cosmétiques commercialisés ces cinq dernières années. On le trouve dans quasiment tous les produits présents sur le marché, notamment : les fonds de teint liquides et poudre, les poudres bronzantes, le mascara, le rouge à lèvres, les produits solaires [39].

Le TiO₂ est, à l’heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d’UV minéraux (à base de TiO₂ ou d’oxyde de zinc) [40].

• **Les systèmes électrochromes :**

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux [12].

• **Photocatalyseur :**

Le principe de photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d’une façon succincte dans la figure I.12.

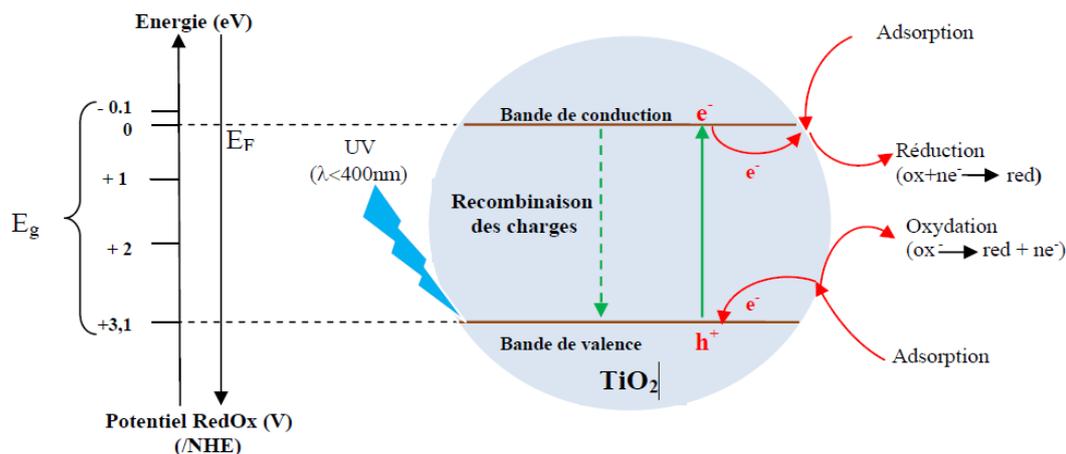
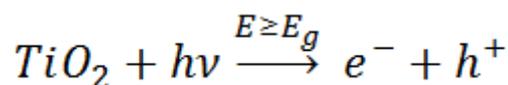


Figure I.12 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO₂

[41].

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH* [42].

Le dioxyde de titane (TiO₂) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [43,44].

Les UV adsorbés à la surface du TiO₂ nanométrique permettent d'oxyder l'eau en O₂ et H₂ (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [45]).



Figure 1.13 : église du Jubilé à Rome, contenant du TiO₂ nanométrique dans son ciment [46].

Le tableau I.3. Résume les domaines d’applications du TiO₂ dans la photocatalyse [47]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante.

Tableau I.3 : Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse [42].

Catégorie	Application	Propriété
Matériaux de constructions	Ciment, vitre, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau...	Autonettoyant, antibactérien purification de l’air purification de l’eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduit, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications d’effluents	Purificateur d’air, climatiseurs, système de purification pour l’eau usagée et eaux d’égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d’opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

- **Cellules solaires :**

La phase anatase du TiO₂, dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les cellules solaires à colorant (DSCs), car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant.



Figure I.14 : cellule solaire.

I.7. Le dopage du dioxyde de Titane :

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents liquides et gazeux [49].

Parmi les polymorphes du TiO₂, l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [20]. Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie (photocatalyse, production d'énergie, cosmétiques...), est limité quant à son utilisation dans le domaine visible. En effet, en raison de la valeur élevée de son band gap (3,2 eV), le dioxyde de titane n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV (≤ 390 nm). La région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire, alors que la partie visible du spectre représente environ 50 % [50].

Dans le but de pallier à cette limitation majeure, de nombreuses méthodes ont été élaborées. Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de

ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO₂, de la technique etc...[12].

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [51, 52], plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [53, 54], Zirconium [55], Cérium [56], Manganèse, Chrome et Cobalt [57], Tungstène [58], Argent [59]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [60], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [61].

Références :

- [1] FRAOUCENE Henia, Mémoire de Magister, « Effet de la température (Traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube ». Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [2] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.
- [3] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [4] Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S-T. Dimitrios, F. Polycarpos, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik, Chem. Mater., Vol. 21, N° 4, 2009.
- [5] KEBAILI Selma, Mémoire de Master, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, le 02 juillet 2017.
- [6] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," Nature, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results," Chemical Reviews, vol. 95, no. 3, pp. 735-758, May. 1995.
- [8] M. Ni, M. Leung, D. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 11, no. 3, pp. 401-425, Apr. 2007.
- [9] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," Nature, vol. 414, no. November, 2001.
- [10] V. Guidi, "Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 57, no. 1-3, pp. 197-200, Sep. 1999.
- [11] IARC, "Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing," Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 93, no. 4, pp. 193-276, Apr. 2010.
- [12] HANINI Faouzi, Thèse Présentée pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014.

- [13] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. Surface Science Reports 63 (2008) p.515.
- [14] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris, (1997).
- [15] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [16] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [17] Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [18] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p.6716.
- [19] R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York, (1968).
- [20] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [21] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [22] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) p.1358.
- [23] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, Mater. Lett. 59 (2005) p.3820.
- [24] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [25] B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂ (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009.
- [26] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [27] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002,2011.
- [28] C M. Leroy, thèse de Doctorat, « Films mesoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopés EuIII De la localisation des ions EuIII à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [29] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.

- [30] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afrique Science*, 10(1) (2014) 10.
- [31] Rabah AZOUANI, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, université Paris, (2009).
- [32] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [33] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci.Technol.* 19 (2004) R59.
- [34] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 29 (2001) 854.
- [35] ABDELLAOUI Ibrahim, Mémoire Magister, « Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO₂ et HfO₂. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.2011.
- [36] Demilecamps L, Andre H : Le projet PICADA. *Travaux* 2005, 821 :69-73.
- [37] Alberts B, Johnson A, Lewis Jea : The extracellular matrix of the animals. In *Molecular Biology of the Cell*. 4th éditions. New York : Garland Science ; 2002 : 692-713.
- [38] <https://www.google.com/search?q=E+171+dans+médicament+photo&source=lnms&tbnm=isch&sa...photo> .
- [39] (<https://tdma.info/fr/quest-ce-que-le-dioxyde-de-titane/>).
- [40] Sambandan DR, Ratner D: Sunscreens: an overview and update. *J Am Acad Dermatol* 2011, 64 :748-758.
- [41]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129
- [42] Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. *Génie des procédés*. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français.
- [43]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129.
- [44] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., *Chem. Rev.*, 1995.
- [45]. Rossi EM, Pylkkanen L, Koivisto AJ, Vippola M, Jensen KA, Miettinen M, et al.
- [46] http://img.planet.fr/01_planet/voyage/monde/eglises%20insolites/Jubilee%20Church_flicker_visionet.jpg, consulté en ligne le 19 juillet 2011.
- [47] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A., *Surface Science Reports*, 2008. 63(12) : p. 515-582.
- [48] Xiao Tang, Jueshi Qian, Zhi Wang, Hua Wang, Qing Feng, Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2009) p.386.

- [49]. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N. ,*Chem. Mater.* , 2005. 17 : p. 2596.
- [50] Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2015. Français. <NNT :
- [51]. Wang, X. Li, J.G., Kamiyama, H. Moriyoshi, Y et al.,*J.Phys.Chem. B*, 2006. **110** p. 6804
- [52]. Zhu, J.F. Deng, Z.G. Chen, F. Zhang, J.L et al.,*Appl. Catal. B : Environ.*, 2006. **62** p. 329-335.
- [53]. Ambrus, Z. Balázs, N. Alapi, T. Wittman, N.et al. *Applied Catalysis B : Environmental*, 2008. **81**(1-2) : p. 27-37.
- [54] Wang, C.Y., Pagel, R., Dohrmann, J. K.and Bahnemann, D. W, C. R. *Chimie*, 2006. **9**.
- [55]. Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al.,*Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **74**(1-2): p. 83-91.
- [56]. Fan, C., Xue, P. and Sun, Y.,*Journal of Rare Earths*, 2006. **24**(3): p. 309-313.
- [57]. Gracien, E. B. Shen, J. , Sun, X.R. , Liu, D. , et al.,*Thin Solid Films*, 2007. **515**(13): p. 5287-5297.
- [58]. Garzella, C., Bontempi, E., Depero, L.E. , Vomiero, A., et al.,*Sensors Actuators B*, 2003. **93** p. 495-502.
- [59]. Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A.,*Journal of the European Ceramic Society*, 2003. **23** : p. 1457-1464.
- [60]. Yamashita, H. Harada, M. Misaka, J., Takeuchi, M., et al.,*J. Synchrotron Radiat.*, 2001. **8** : p. 569.
- [61]. Di Paola, A., Marci, G. Palmisano, L. Schiavello, M., et al.,*J. Phys. Chem. B*, 2002. **106** : p. 637.

Chapitre II

Etude théorique

II.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

II.1.1. Introduction :

Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, parmi les méthodes qui existent : les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) [1-3] est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la physique de la matière condensée. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas [4] et Enrico Fermi [5] à la fin des années 1920. Néanmoins il a fallu attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [6,7] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock [8,9] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs.

Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables, il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps.

II.1.2. Problème à N-corps :

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [10].

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [11].

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{U}_T \quad (\text{II.2})$$

L'opérateur hamiltonien peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{U}_{nn}, \hat{U}_{ee}, \hat{U}_{ne}$ sont respectivement:

$$\hat{T}_n = \sum_I -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_I}{M} : \text{ l'énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } m.$$

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{m} : \text{ l'énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{U}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{+Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{ l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{ l'interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{U}_{ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{-Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{ l'interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

Où $\hbar = h/2\pi$, où h est la constante de Planck, m étant la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z la charge. R_I et r_i désignant respectivement les vecteurs positions nucléaires et électroniques.

La solution de l'équation (II-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais la question c'est : Comment résoudre le problème à plusieurs corps ?

Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ?

Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation.

Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. Donc il faut chercher une approximation supplémentaire par chance. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [12].

II.1.3. L'Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a un grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds, donc mobilité plus réduite). Par conséquent, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, nucléaire et électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où $\Psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Avec : } \hat{H}_e = T_e + U_{ee}(\vec{r}) + U_{nn}(\vec{r}) + U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.7})$$

Maintenant le problème est purement électronique et néglige les vibrations du réseau. Cependant le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II-7) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides, et la DFT est altérée par la négligence des effets de corrélations électroniques mises en évidence.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

P. Hohenberg et W. Kohn [6] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [4,5]). Cette formulation basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn:

❖ **Premier théorème :** L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) est utilisé pour l'établissement d'une correspondance entre la densité de charge ρ d'un système de N particules en interaction à l'état fondamental et le potentiel externe de ses noyaux $U_{\text{ext}}(\vec{r})$.

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})].$$

Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 8})$$

Où $\int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 9})$$

Où $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$. Les expressions de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

❖ **Deuxième théorème :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons $F[\rho(\vec{r})]$ possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II. 10})$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 11})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe

variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Mais, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.1.5. Les équations de Kohn-Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [7] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 12})$$

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(r) + U_{\text{eff}}(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II. 13})$$

Avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent un potentiel effectif $U_{\text{eff}}(r)$, somme de trois potentiels :

$$U_{\text{eff}}(r) = U_H(r) + U_{XC}(r) + U_{\text{ext}}(r) \quad (\text{II. 14})$$

Avec $U_{\text{ext}}(r)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, $U_H(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $U_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux derniers termes s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$U_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II. 15})$$

$$U_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.16})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_H(\rho(r)) + U_{xc}(\rho(r)) + U_{ext}(\rho(r)) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec : $i = 1 \dots N$.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.17), appelés équations de Kohn-Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne fait, absolument, pas intervenir la charge de l'électron. La théorie de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La correction de self-interaction c'est le troisième effet qui sert à corriger les erreurs induites par le fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en

plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.1 .6.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), où l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] d\vec{r} \quad (II.19)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.20)$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [15], Ceperly et Alder [46], Perdew et Zunger [16], Kohn et Sham [14], Hedin et Lundqvist [17] et Perdew et Wang [18].

Mais, L'Approximation de la Densité Locale permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande

d'énergies interdites des semi-conducteurs (le gap) et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II.1.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [19-20] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla \rho(\vec{r})$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (II. 21)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$: est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [21-22] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23-24].

❖ L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

L'approximation PBE [25] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (II. 22)$$

Où $s = |\nabla|/(2k_F\rho)$ est la réduction de gradient avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$.

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (II. 23)$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (II. 24)$$

Où $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, rappelons que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcul et du système que l'on traite. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA mais pour des largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs, restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II.1.6.3. Modèle d'Hubbard : DFT+U :

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte.

Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci est en contradiction avec la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [26-29]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [28], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (II. 25)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n)$. où J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [28-29] est obtenue :

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II. 26})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence

$$(U_{\text{eff}} = U - J).$$

II.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 27})$$

Dans laquelle $\Phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} , les coefficients de développement.

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II. 28})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II.29})$$

Avec : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsque la convergence est obtenue, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

II.2. Codes de calculs utilisés :

II.2.1 Le code VASP :

Dans notre travail, on a utilisé le code VASP pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur TiO_2 .

Le code VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) est un programme informatique permettant de modéliser des matériaux à l'échelle atomique et est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de l'approche périodique [30]. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure II.1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

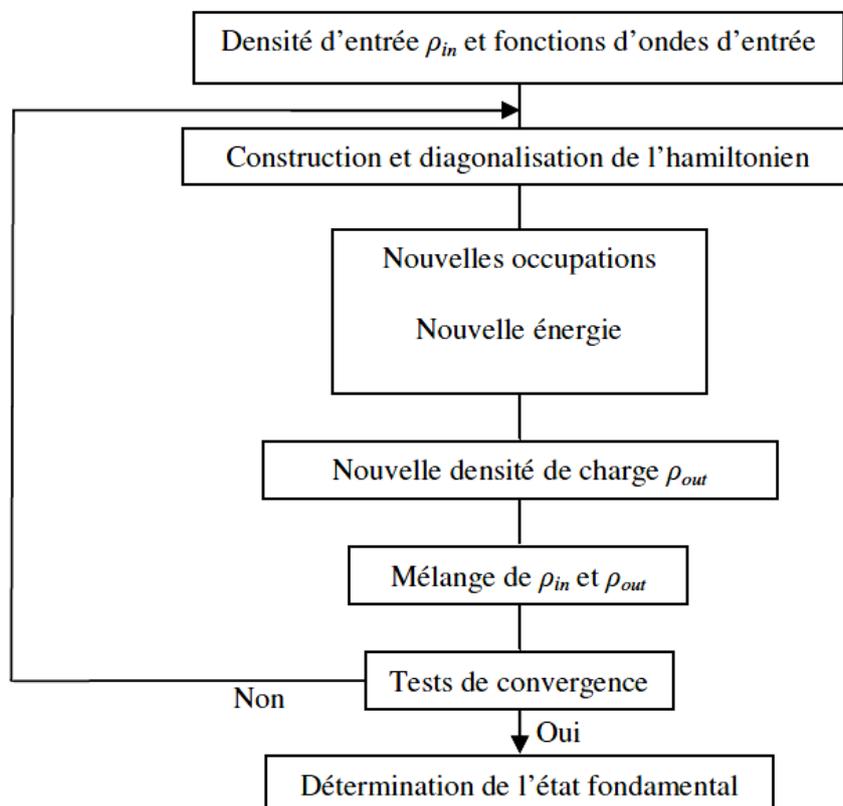


Figure II.1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudo-potentiels de PAW. Blöchl [31] et Kresse et al. [32] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et les systèmes magnétiques.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [33] est utilisée.

II.2.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes :

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si l correspond à la longueur de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur r peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(r+l) = V(r) \quad (\text{II.30})$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch.

Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde Ψ_K d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais:

$$\Psi_K(r + R_L) = e^{iKR_L} \Psi_K(r) \quad (\text{II.31})$$

Où, k est un vecteur de l'espace réciproque et R_L le vecteur de maille direct, le premier terme à droite de l'égalité correspond à la partie périodique de la fonction d'onde et le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\Psi_K = e^{iKr} \sum_G C_G(K) e^{iGr} = e^{iKr} w(K, r) \quad (\text{II.32})$$

Où, G représente les vecteurs du réseau réciproque.

Le traitement d'un nombre infini d'électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques k dans la première zone de Brillouin. Cette dernière est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points k . Les fonctions d'ondes électroniques de ces points k s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_G(k)$ représente une énergie cinétique $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |K + G|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que les celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (cut-off) permet alors de réduire la base à une

dimension finie. Ce cut-off d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le cut-off utilisé est fonction des systèmes étudiés.

II.2.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k :

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [34] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.2.1.3 Densité d'états :

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [35]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont

projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudo-potentiel.

II.2.1.4. Les propriétés optiques :

Les processus optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés en un certain nombre de paramètres qui peuvent être décrite par les propriétés des systèmes à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans cette section, nous présentons les processus optiques à un niveau microscopique. Au niveau de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ (où ω est la fréquence angulaire) est étroitement liée à la structure de bande. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ a été dérivée de la méthodologie PAW par une sommation sur les bandes de conduction [36].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} + \omega) \times \langle u_{ck+\mathbf{e}_1q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+\mathbf{e}_1q} | u_{vk} \rangle^* \quad (\text{II.33})$$

Où Ω est le volume de la maille élémentaire, les indices c et v se réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, w_k est le poids du vecteur k-points, ε_{ck} et ε_{vk} sont les niveaux d'énergie, u_{ck} est la partie périodique de la cellule des fonctions d'onde au k-point k et \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 sont les composantes du vecteur unitaire.

Dans l'équation ci-dessus les transitions sont fabriquées à partir des états occupés et des états inoccupés dans la première zone de Brillouin, les vecteurs d'ondes k sont fixés. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'analyse sont reliés par la relation Kramers- Kronig [37,38].

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est dérivée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ et donne:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} \quad (\text{II.34})$$

Avec P représente la valeur principale de l'intégrale.

L'équation de la réflectivité est donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{II. 35})$$

Les spectres de perte d'énergie $L(\omega)$, l'indice de réfraction n et la formule du coefficient d'extinction k sont présentés ci-dessous.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{II. 36})$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 37})$$

$$k = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 38})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ et est donné par l'équation (II.46):

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (\text{II. 39})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est calculé directement à partir de la fonction diélectrique par la formule suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega}{c} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 40})$$

La transmittance et l'absorbance sont reliés par l'équation suivante :

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (\text{II. 41})$$

II.2.1.5. Approximation des pseudo-potentiels :

Deux classes de méthodes existent pour le calcul du potentiel électrons-noyau : les méthodes tous électrons (Full potentiel) qui traitent explicitement tous électrons dans le système, et les méthodes des pseudo-potentiels. Nous nous intéressons dans la suite de ce chapitre qu'à l'approche pseudo-potentiel utilisée dans notre étude.

Les pseudo-potentiels (PPs) permettent simplement de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale afin d'alléger et donc faciliter le calcul. Cela est possible grâce à la nature des orbitales électroniques autour du noyau atomique. Les électrons les plus internes, situés sur des orbitales très concentrées autour du noyau, appelés électrons de cœur ne participent pas à la chimie du système puisqu'une liaison chimique est basée sur le recouvrement d'orbitales périphériques menant à la mise en commun d'électrons. Ces derniers sont appelés électrons de valence, et c'est leur répartition dans l'espace qui sera prise en compte dans la fonction $\rho(r)$. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_C propre à chaque atome, le pseudo-potentiel va donc reproduire le comportement des électrons de valence et la chimie ainsi induite, tout en allégeant la partie numérique.

À son tour, cette approximation a fait ses preuves et est largement utilisée de nos jours pour la mise en œuvre de calculs DFT. Concernant les métaux, les pseudo-potentiels à partir d'ondes planes ont fait leurs preuves pour modéliser ce type de systèmes.

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En de hors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure II.2).

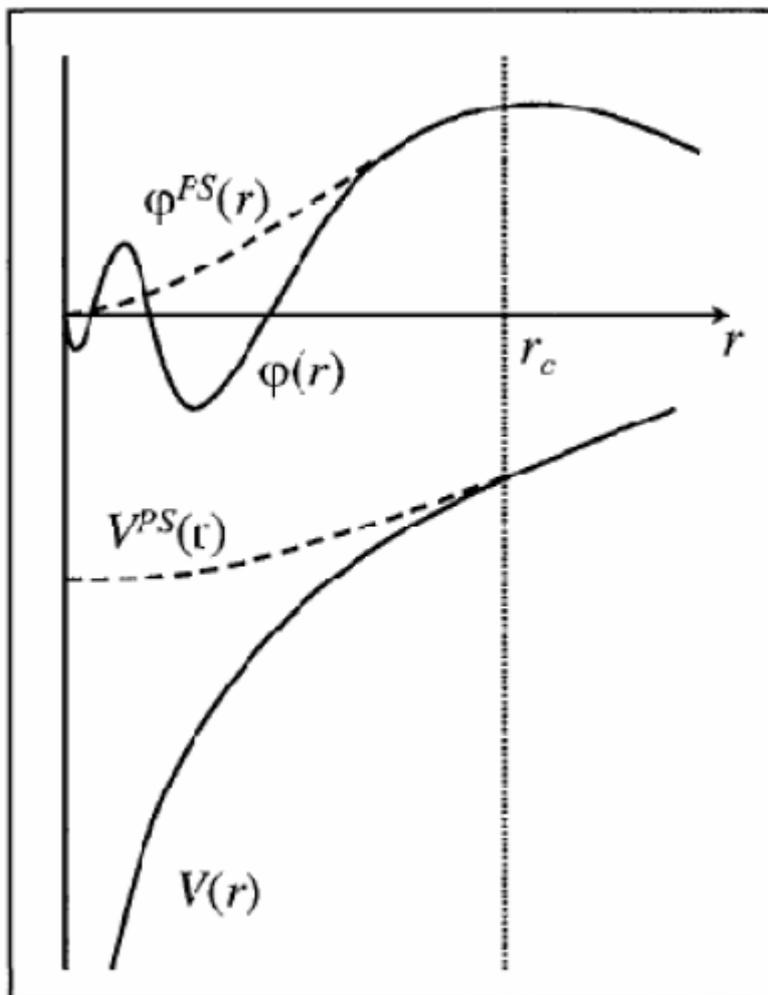


Figure II.2 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue).

Il existe plusieurs formalismes de pseudo potentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [39], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation 32) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [40] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome

est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [41]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo potentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo-potentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, La pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudo-potentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudo-potentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudo-potentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des USPP de Vanderbilt [42] et ceux de PAW [43]. Blöchl [43] et Kresse et al. [44] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les systèmes magnétiques.

Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos travaux. Dans la bibliothèque fournie avec le code, pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudo-potentiels de type PAW.

Le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures. Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces d'Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à $0,08 \text{ eV/\text{Å}}$.

Nous avons utilisé la GGA (PBE) et la GGA+U (approche de Dudarev) [45-48] avec polarisation de spin comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation.

Références :

- [1] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [3] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [4] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), 89, 111, 426.
- [9] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [10] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [11] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [12] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [14] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [15] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [18] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [19] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668.
- [20] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* 172 (1991), 1-6.

- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [23] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [25] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105, (1996) 9982.
- [26] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* 44 (3) (1991), 943-954.
- [27] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* 52 (1995), 5467-5470.
- [28] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [29] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.
- [30] Le site web du code : <http://www.vasp.at/>
- [31] P.E. Blöchl, « Projector augmented-wave method ». *Phys. Rev. B* 50 (1994), 17953-17979.
- [32] G. Kresse, D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave Method ». *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1758-1775.
- [33] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk, « Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo doped with manganese ». *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Proc.*, 74 : s1040, 2002.
- [34] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [35] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [36] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Physical Review B*, 73 (2006) 045112.

- [37] A.D. Becke. J. Chem. Phys, 98:1372, (1993) 20.
- [38] C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
- [39] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [40] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [41] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [42] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [43] P.E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, Phys. Rev. B 50 (1994), 17953-17979.
- [44] G. Kresse, D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, Phys. Rev. B 59 (1999), 1758-1775.
- [45] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I”, Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943-954.
- [46] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions : orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, Phys. Rev. B 52 (1995), 5467-5470.
- [47] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron Energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.
- [48] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, Phys. Rev. B 56 (1997), 4900-4908.

Chapitre III

Résultats et

discussions

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane à l'état pur.
- Dans la seconde partie, nous exposons une étude des propriétés structurales et électroniques ainsi que des propriétés optiques du TiO_2 dopé par Fe et Au avec différentes concentrations.

III.1. Etude du dioxyde de titane à l'état pur :

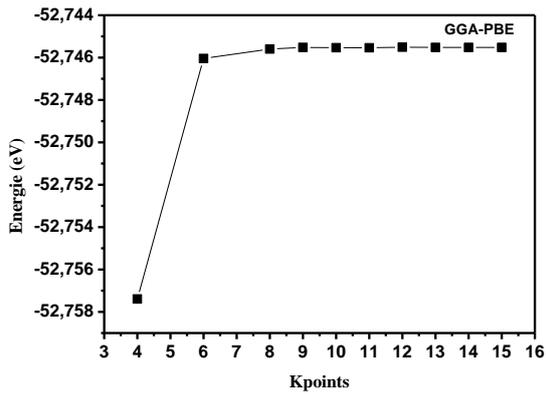
III.1.1. Détails de calcul :

La procédure de calcul sélectionnée au cours de ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la méthode des pseudo-potentiels.

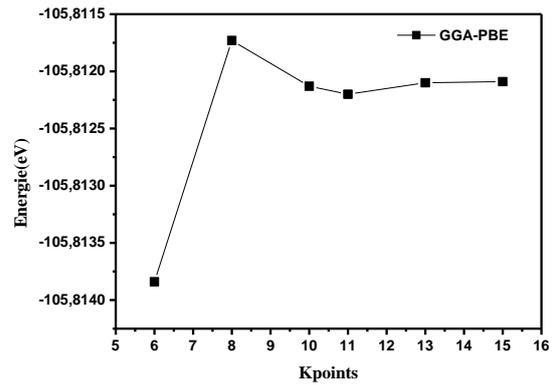
Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de coeur. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour l'énergie d'échange et corrélation. Tout d'abord, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [1].

Les pseudo-potentiels de Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) ont été utilisés pour décrire les interactions électrons-ions avec les configurations de valence suivantes : **O** : $2s^2 2p^4$ et **Ti** : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

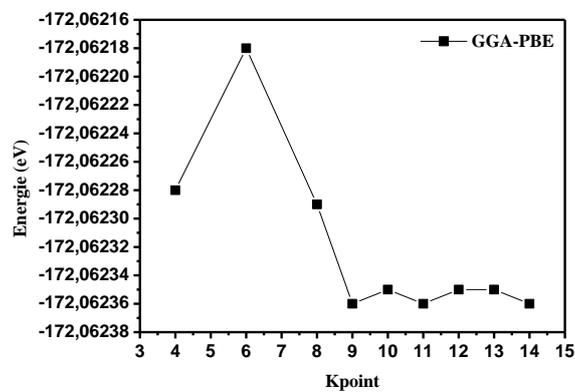
Nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue pour les trois phases rutile, anatase et la brookite à partir d'une mèche de $9 \times 9 \times 9$, $11 \times 11 \times 11$ et $9 \times 9 \times 9$ respectivement, suivant la méthode de Monkhorst et Pack, (figure III.1).



a



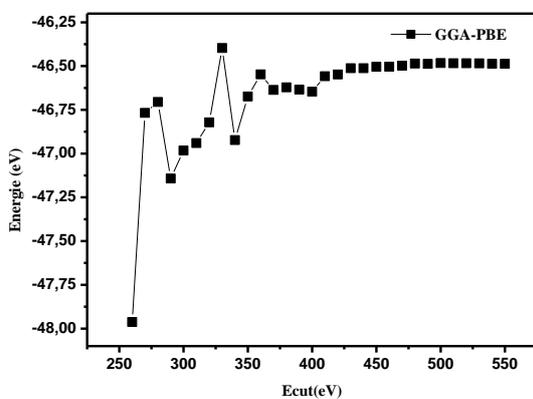
b



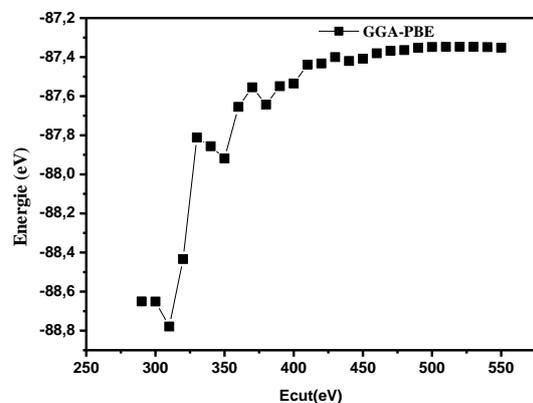
c

Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (a) pour le rutile, (b) pour l'anatase et (c) pour la brookite.

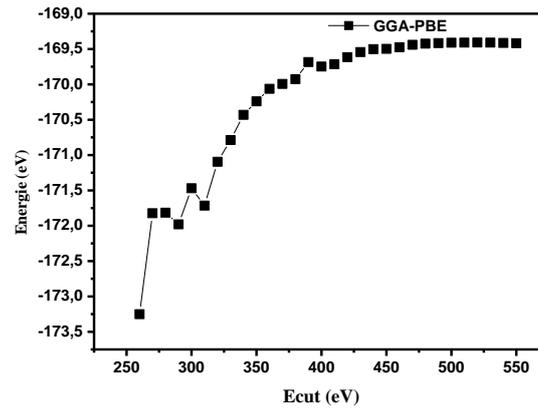
L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système pour les trois phases étudiées a été obtenue après optimisation : 500 eV (figure III.2) le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV.



a



b

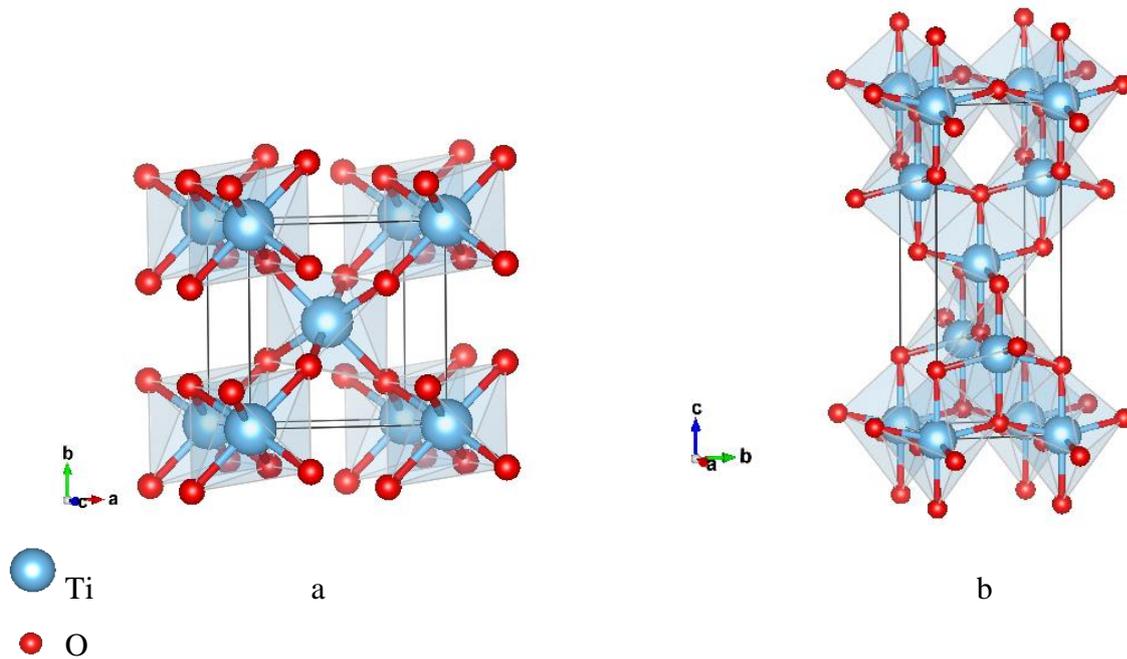


c

Figure III.2 : L'énergie de coupure du dioxyde de titane pour : (a) la phase rutile, (b) pour l'anatase et (c) pour la brookite.

III.1.2. Propriétés structurales :

Le composé TiO_2 cristallise dans trois phases différentes : la phase rutile (figure III. 3.a), la phase anatase (figure III.3.b) et la phase brookite (figure III. 3.c).



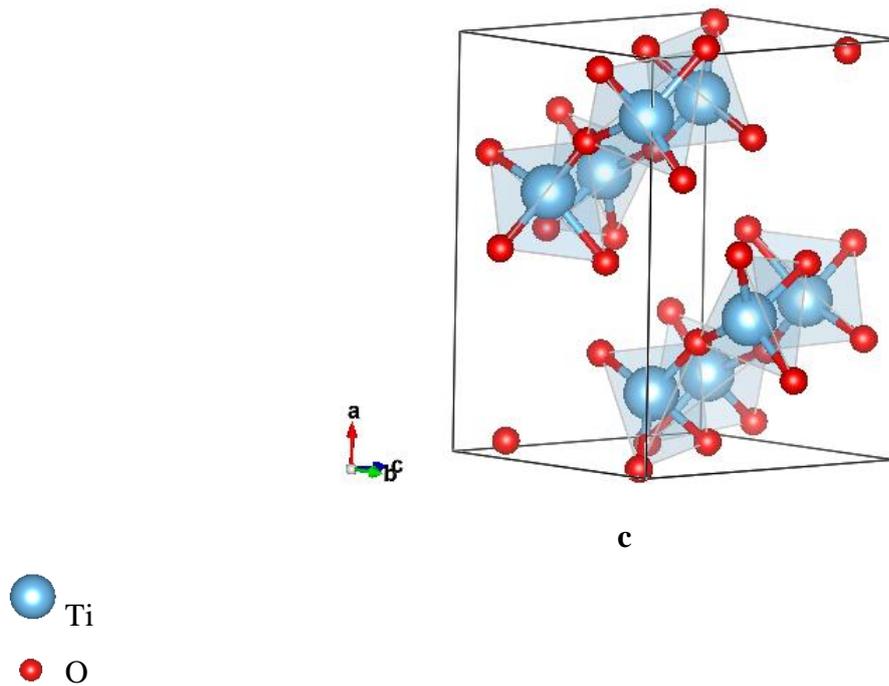


Figure III.3 : Structures cristallines du TiO_2 en phase : (a) rutile, (b) L'anatase et (c) La brookite.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de d'avoir les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes $E=f(V)$ obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de **Murnaghan** [2] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad [1]$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E=f(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad [2]$$

Afin d'examiner les propriétés structurales pour les trois phases du dioxyde de titane, nous avons présenté dans les figures (III.4), (III.5) et (III. 6) la variation de l'énergie totale en fonction du rapport de paramètre de maille (b/a), (c/a) et du volume, calculées par l'approximation GGA-PBE.

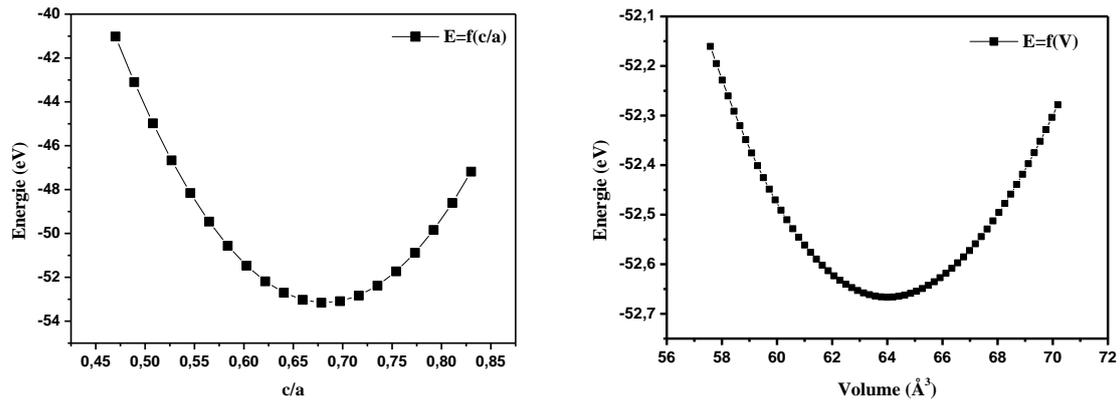


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) et le volume respectivement de la phase rutile du dioxyde de titane.

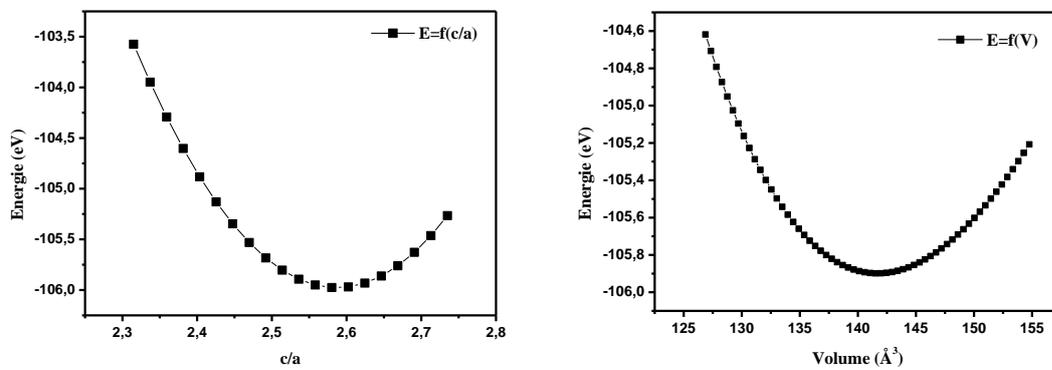
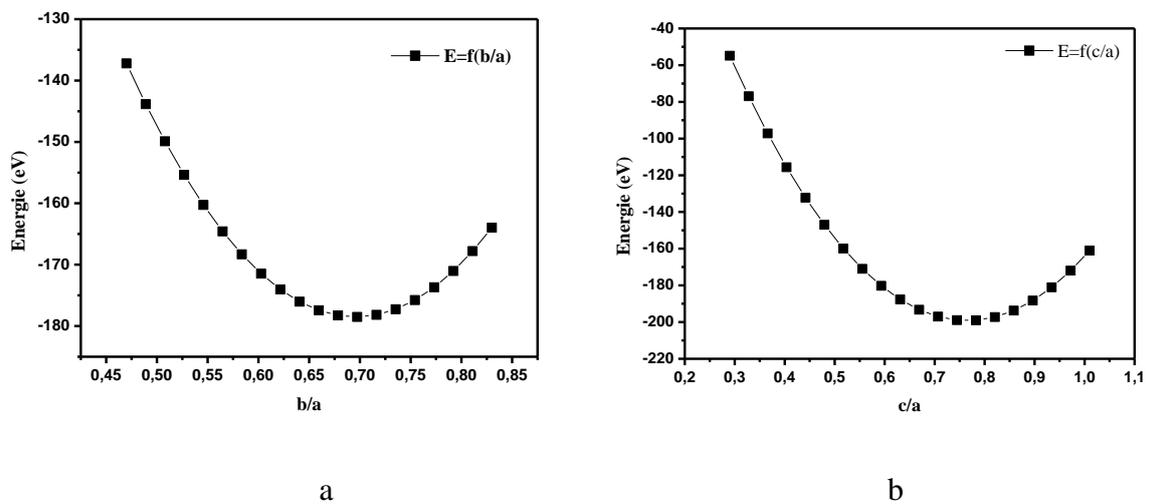
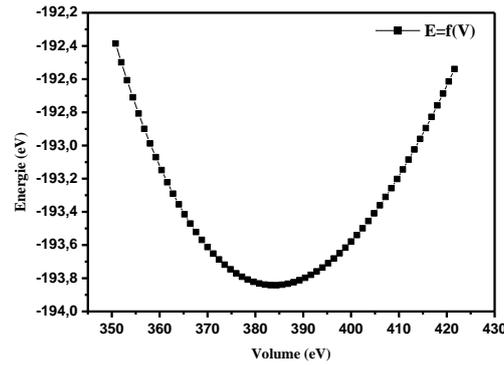


Figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) et le volume pour la phase anatase du TiO_2 .





c

Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport (b/a), (c/a) et le volume pour la phase brookite du TiO₂.

Nous présentons dans le tableau III.1 les paramètres de mailles (a, b et c), ainsi que les modules de compression B_0 des trois phases : le rutile, l'anatase et la brookite, en comparaison avec autres calculs théoriques et des données expérimentales disponibles.

Tableau III.1 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c) en (Å), le module de compression B_0 en (GPa), en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.

Phase	Paramètres de maille (Å)			Module de compression B_0 (GPa)
	a	b	c	
Rutile	4.558 ^{GGA-PBE}	4.558	3.081	213.098
	4.593 ^a -4.640 ^c	4.593 ^a -4.640 ^c	2.935 ^a -2.967 ^c	221(autre travail)
	4.594 ^e	4.594 ^e	2.959 ^e	–
Anatase	3.787 ^{GGA-PBE}	3.787	9.880	202.547
	3.759 ^a -3.799 ^c	3.759 ^a -3.799 ^c	9.585 ^a - 9.704 ^c	221(autre travail)
	3.784 ^f	3.784 ^f	9.494 ^f	–
Brookite	8.966 ^{GGA-PBE}	6.239	6.863	127.059
	9.203 ^b -9.257 ^d	5.473 ^b -5.501 ^d	5.150 ^b -5.177 ^d	--
	9.180 ^g	5.457 ^g	5.158 ^g	–

^a Réf [3], ^b Réf. [4], ^c Réf [5], ^d Réf [6], ^e Réf [7], ^f Réf [8], ^g Réf [9].

En résumé, pour les trois phases étudiées du dioxyde de titane, Nous notons que nos résultats obtenus par l'approche GGA-PBE sont en très bon accord avec d'autres calculs théoriques publiés [3-6] et les résultats expérimentaux [7-9].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude des différentes propriétés de dioxyde de titane pour seulement la phase anatase, car cette dernière est considérée comme la plus active et aussi en raison de ses applications d'intérêt, notamment dans le domaine photocatalyse.

III.1.3. Propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé du dioxyde de titane.

III.1.3.1. Les densités d'états (DOS) :

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par l'approximation GGA-PBE de la phase anatase du dioxyde de titane dans la structure cristalline considérée sont illustrées sur la figure ci-dessous, le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV et la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

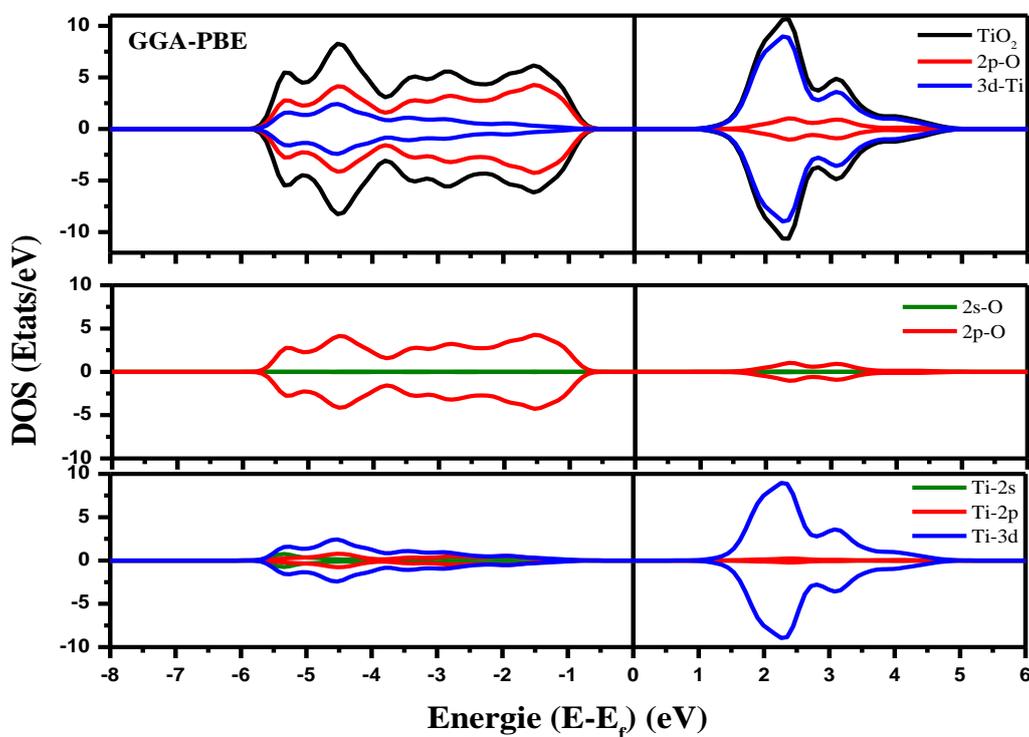


Figure III.7 : Densités d'états totales et partielles de la phase anatase du dioxyde de titane calculée à partir de l'approximation GGA-PBE.

A partir de l'approximation GGA-PBE, la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- Une région comprise entre -5.7 eV et -3 eV dominée par les états 3d des cations Ti.
- Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -3 eV est constitué par les états 2p des anions O. A partir de ces densités d'états on remarque qu'il y a de fortes hybridations entre les états 3d de Ti et les états 2p d'O.

Donc les résultats indiquent que le dioxyde de titane présente un caractère semi-conducteur au niveau de Fermi et d'après la figure (III.7) : la bande de valence est dominé par les états 2p des atomes d'oxygène (O) dans la région [-5.7 et -0.7] eV tandis que l'intervalle énergétique de la bande de conduction [1.2 et 5] eV est dominé par les états 3d des atomes de titane (Ti).

Nous avons remarqué que l'énergie de gap de TiO₂ calculée par le l'approximation GGA-PBE est beaucoup plus basses que les valeurs expérimentales.

Par contre, la valeur de l'énergie de gap obtenue par la fonctionnelle HSE06 est largement surestimé comparativement aux résultats expérimentaux.

Nous avons donc eu recours à l'approximation GGA+U qui a permis de corriger les faiblesses de la GGA-PBE concernant l'estimation du gap énergétique.

Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d. Le paramètre U a été fixé à 8 pour les états d-Ti, et le paramètre d'échange J a été fixé à 1 eV, avec $U_{\text{eff}}(U-J)$ [16].

La figure (III. 8) montre la variation de l'énergie de la bande interdite E_g de la phase anatase du dioxyde de titane en fonction du potentiel U_{eff} .

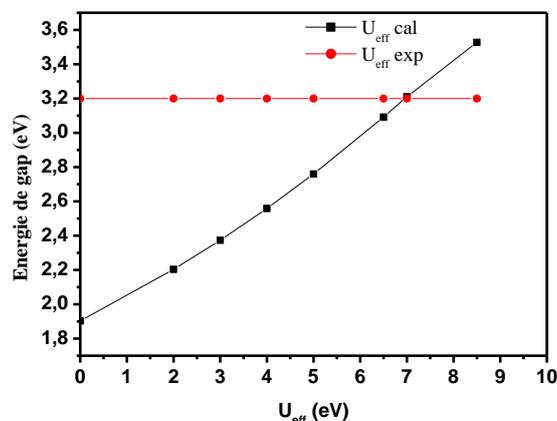


Figure III.8 : la variation de l'énergie de gap du dioxyde de titane calculée en fonction du potentiel U_{eff} .

La figure (III.9) présente la densité d'états totales et partielles de la phase anatase du TiO_2 calculée à partir de la méthode GGA+U.

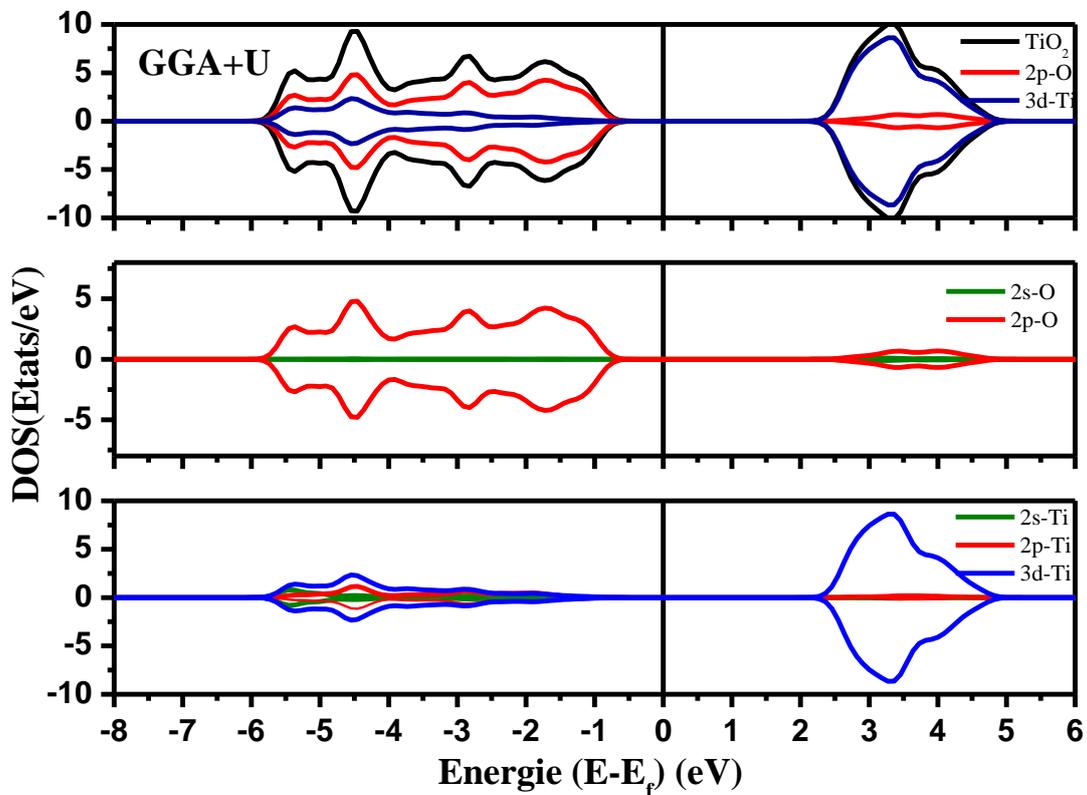


Figure III.9 : Densités d'états totales et partielles de la phase anatase du dioxyde de titane calculée à partir de la méthode GGA+U.

Pour l'approximation GGA+U, l'intervalle énergétique de la bande de valence $[-5.8, 0.8]$ eV est dominé par les états 2p des atomes de O, tandis que la région comprise entre $[2.4, 4.8]$ eV dominé par les états 3d des atomes Ti, les deux régions sont séparées par une bande interdite $E_g = 3.2$ eV

L'approximation GGA+U donne une bonne estimation de la largeur de la bande interdite ce qui est comparable aux études expérimentales.

Dans le tableau [III.2], nous reportons les valeurs calculées des énergies de gaps par les trois approximations (GGA-PBE, GGA+U, HSE06), aussi bien que d'autres valeurs de E_g expérimentale.

Tableau III.2 : Les valeurs des énergies des bandes interdites (E_g) en eV pour la phase anatase du TiO_2 .

Composés	E_g (eV)			Exp
	GGA-PBE	GGA+U	HSE06	
TiO_2	1.903	3.2	5.347	3.2 ^h

^hRéf [10].

Le tableau III.2 : regroupe les valeurs des énergies des bandes interdites E_g pour TiO_2 purs. Les énergies de gap de dioxyde de titane calculées par l'approximation GGA-PBE sont beaucoup plus basses que les valeurs expérimentales. L'approche Hybride (HSE06) quant à elle améliore la valeur de la largeur de la bande interdite, mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à l'expérience, 3.2 eV [10]. Tandis que celles obtenues par l'approximation GGA+U sont nettement meilleures.

III.1.3.2. Les densités de charge :

La densité de charge électronique joue un rôle très important, elle permet de fournir une bonne description sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la distribution de la densité de charge nous pouvons déterminer la nature de liaisons qui s'établit entre les constituants d'un matériau [11].

Pour connaître le type et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (110).

La figure [III.10] représente le contour de la densité de charge électronique de la phase anatase du dioxyde de titane. Elle indique clairement une liaison covalente de caractère ionique fort entre le titane et l'oxygène.

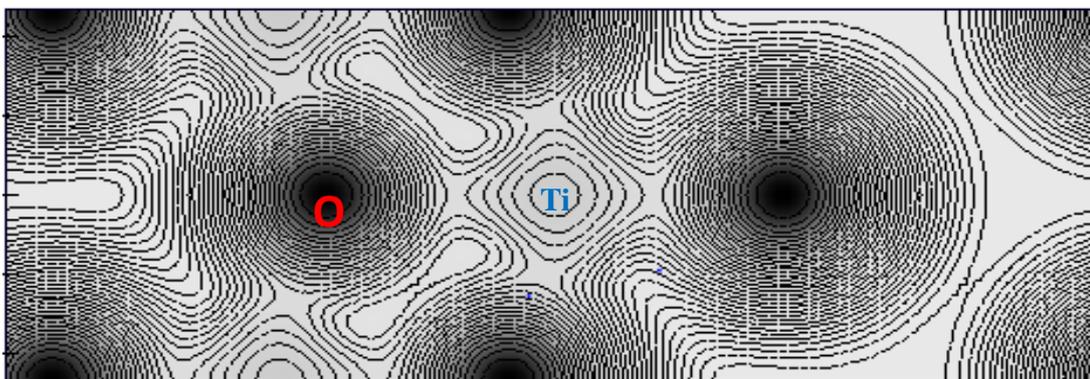


Figure III.10 : Contours de la densité de charge électronique de la phase anatase du TiO_2 suivant le plan (110).

La densité de charge électronique pour la phase anatase du TiO_2 présente plusieurs points de similitudes.

Donc la liaison est covalente avec un caractère ionique entre les atomes mixtes Ti et O.

III.1.5. Propriétés optiques :

Nous présentons dans la figure (III.11) les propriétés optiques de la phase anatase du dioxyde de titane obtenues par les deux approximations GGA-PBE et GGA+U.

Les propriétés optiques qui consistent en les parties réelles et imaginaires, l'absorption, la réflectivité et la réflectivité ainsi que l'énergie de perte ont été étudiées dans toutes les énergies de photons ($E=h\nu$) en eV.

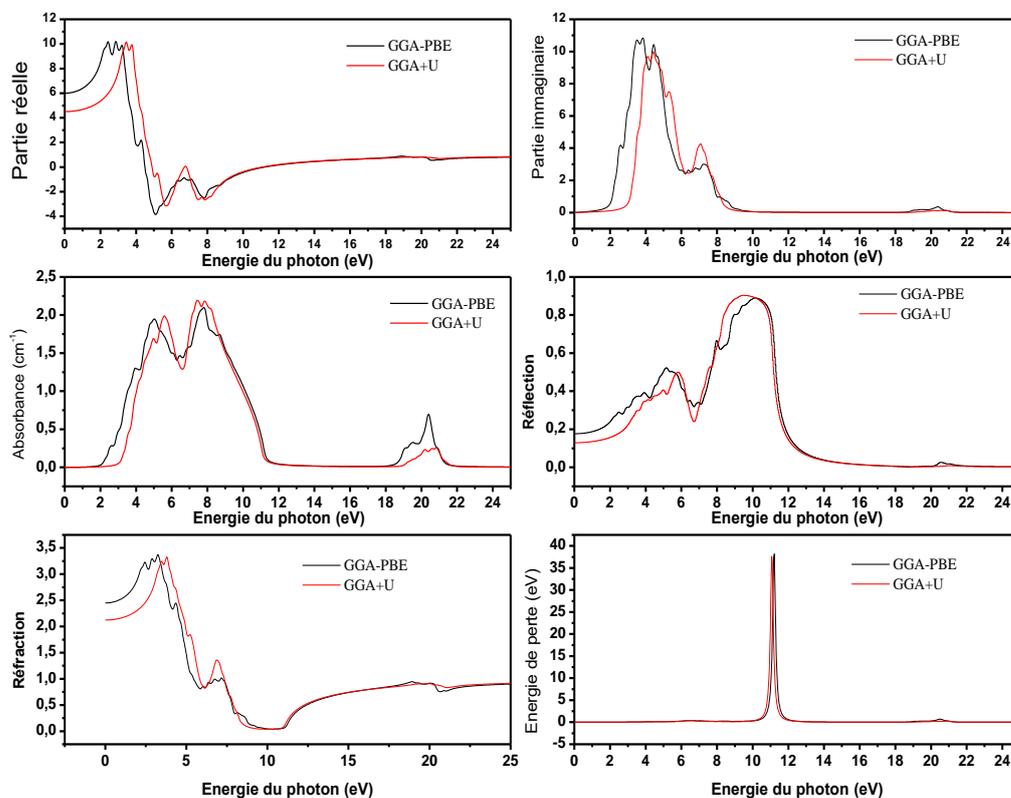


Figure III.11 : Représentation des propriétés optiques du TiO_2 : la partie réelle, la partie imaginaire, l'absorption, la réflexion, réfraction et le spectre d'énergie de perte en fonction de l'énergie de photon en (eV).

Les résultats représentés sur la figure (III.11) donnent des informations sur les propriétés optiques de la phase anatase du TiO_2 .

Nous observons un petit changement entre les spectres obtenus par l'approximation GGA-PBE et les spectres obtenus par la GGA+U.

Dans le spectre d'absorption, il existe deux pics à 5 eV (≈ 250 nm) et 8 eV (≈ 160 nm) qui indique une bonne absorption dans l'ultraviolet et une absorbance nulle dans le visible (<3 eV). Le TiO_2 pur présente une absorbance importante dans l'intervalle d'énergie entre 5 et 8 eV. Cette dernière diminue rapidement et prend des valeurs nulles dans la région spectrale au-dessus de 12 eV.

Tandis que, la réfractivité est plus élevée (≈ 2.58) dans le domaine visible ce qui est en bon accord avec l'expérimental [12].

II.2. Etude des propriétés structurales, électroniques et propriétés optiques du dioxyde de titane dopé par Fe et Au :

Après l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane à l'état pur, nous nous sommes passés à l'examen des propriétés, structurales, électroniques, la stabilité énergétique et ainsi que les propriétés optiques du TiO_2 dopé par Fe et Au avec différentes concentrations.

III.2.1. Propriétés structurales :

Comme pour le TiO_2 pur, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel pour effectuer notre calcul avec l'approximation GGA+U pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation E_{XC} et leurs effets, sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 500 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de $11 \times 11 \times 11$ points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [13]. L'énergie est calculée avec une précision de 10^{-4} eV.

La convergence a été obtenue avec une relaxation des ions et du volume sans modification de la forme de la cellule.

Dans l'approximation GGA+U, le paramètre U_{eff} ($U_{eff} = U - J$) a été fixé à 7 eV pour les états 3d de Ti et à 4 eV [14] pour les états 3d du Fe.

En plus des pseudopotentieles utilisés dans la partie III.1, on a incorporé les pseudopotentieles qui correspondent à la configuration électronique des atomes de Fe ($4s^2 3d^6$) et Au ($6s^2 4f^{14} 5d^9$) sachant que le Fer cristallise dans une structure cubique centrée et l'Or cristallise dans la structure cubique à face centrée.

La figure III.12 représente la cellule élémentaire du TiO_2 dopé par Fe ou Au pour un pourcentage (25%) de dopant.

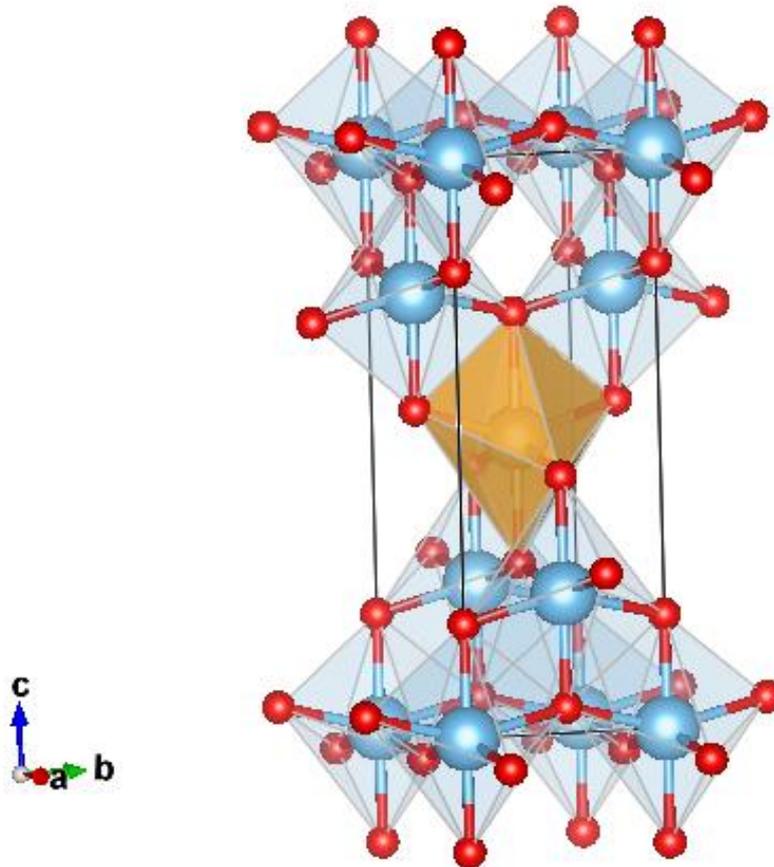


Figure III.12 : Structures cristallines du TiO_2 en phase anatase dopé par Fe ou Au.

La super-cellule de TiO_2 en phase anatase contenant 24 atomes (8 atomes de titane et 16 atomes d'oxygène). Parmi les huit sites cationiques, nous remplaçons un seul par un atome dopant (Fe ou Au).

La figure (III.13) représente la super-cellule dopé à 12.5% par Fe ou Au utilisée dans cette simulation.

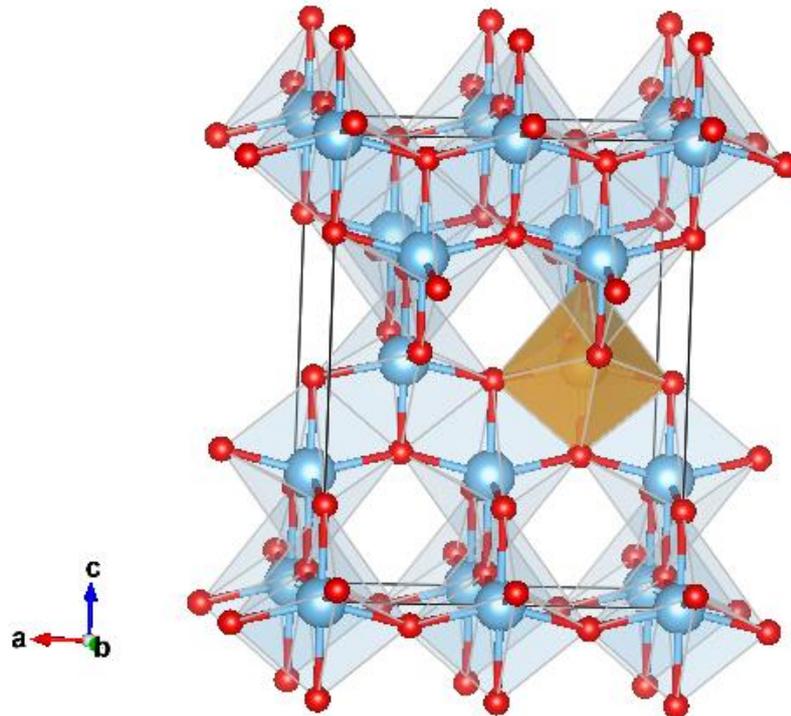


Figure III.13 : Supercellules du dioxyde de titane dopé en Fe ou Au.

Les figures : (III.14), (III.15), (III.16) présentent la variation de l'énergie en fonction du rapport c/a et le volume pour le dioxyde de titane pur et dopé par le Fer et l'Or respectivement cités précédemment calculées par l'approximation GGA+U.

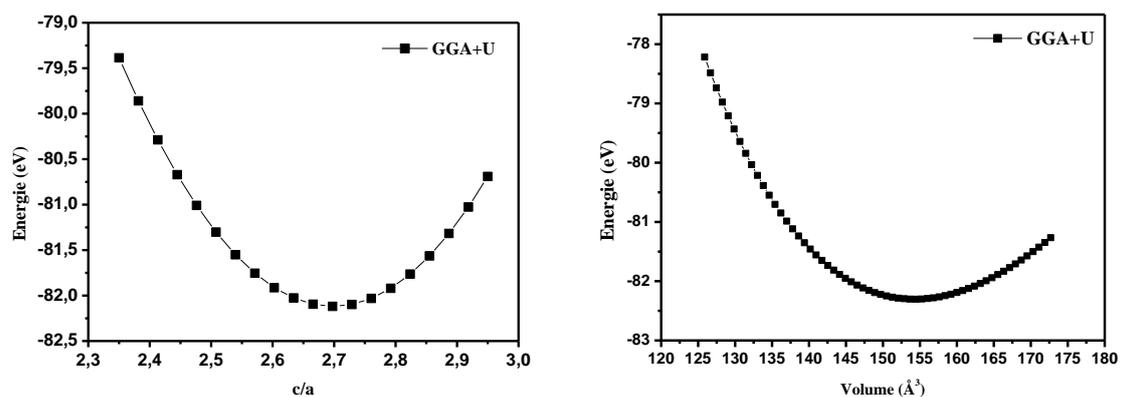


Figure III.14 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et le volume pour TiO_2 pur par l'approximation GGA+U.

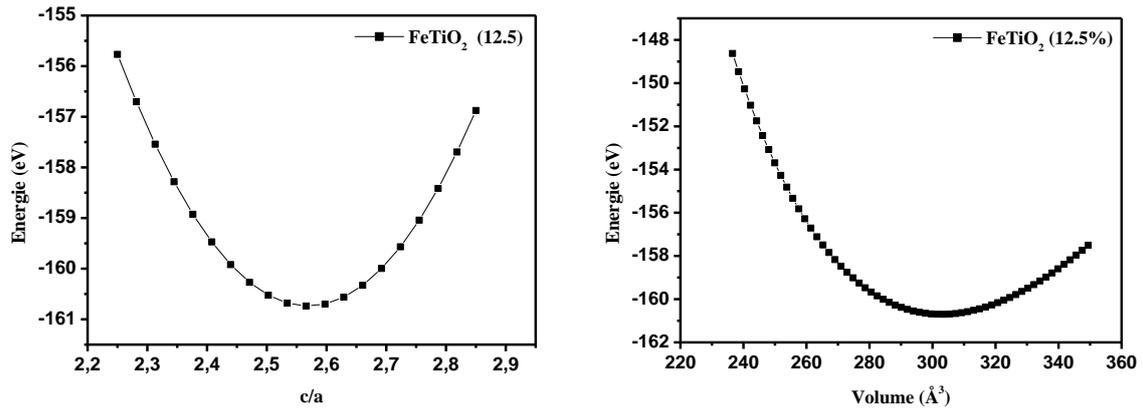


Figure III.15 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et le volume pour TiO₂ dopé par Fe par l'approximation GGA+U.

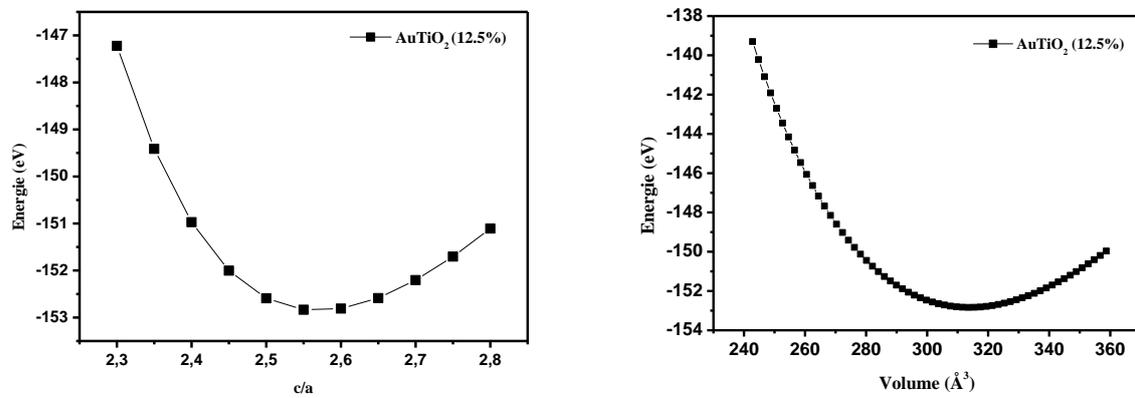


Figure III.16 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiO₂ dopé par Au par l'approximation GGA+U.

Tableau III.3 : Paramètres de maille (a, b et c) en (Å) et module de compression B en (GPa) ainsi que l'énergie de formation en (eV) du TiO₂ pur et dopé par Fe et Au.

Oxyde	Paramètres de maille (Å)			Module de compression B (GPa)	
	a	b	c		
TiO ₂ pur	3.787 ^{GGA-PBE}	3.787 ^{GGA-PBE}	9.880 ^{GGA-PBE}	202.547	
	3.8525 ^{GGA+U}	3.8525 ^{GGA+U}	10.395 ^{GGA+U}	168.736	
	3.759 ^a -3.799 ^c	3.759 ^a -3.799 ^c	9.585 ^a - 9.704 ^c	–	
	3.784 ^f	3.784 ^f	9.494 ^f	–	
TiO ₂ dopé par Fe	25%	3.886 ^{GGA+U}	4.069	10.489	196.879
		4.069 ^{GGA-PBE}	3.886	9.850	150.399
	12.5%	7.818	3.909	9.09	178.102
TiO ₂ dopé par Au	25%	3.827 ^{GGA-PBE}	3.827	10.256	177.445
		3.911 ^{GGA+u}	3.911	10.339	160.36
	12.5%	8.20	4.9	10.669	176.296

^a Réf [3], ^c Réf [5], ^f Réf [8].

III.2.2. Structure électronique :

Afin de voir les propriétés électroniques du dioxyde de titane après le dopage par Fe et Au nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations pour vérifier l'existence et la stabilité énergétique.

III.2.2.1. Stabilité énergétique :

La stabilité énergétique de TiO₂ et des différentes configurations dopées au Fe et Au a été étudiée en évaluant les enthalpies de formations [19] données par :

$$\Delta E_{\text{form}}^{\text{TiO}_2} = E_{\text{tot}}^{\text{TiO}_2} - (E_{\text{tot}}^{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}}) \quad (\text{III. 3})$$

$$\Delta E_{\text{form}}^{\text{dopé}} = E_{\text{tot}}^{\text{dopé}} - E_{\text{tot}}^{\text{TiO}_2} + E_{\text{tot}}^{\text{Ti}} - E_{\text{tot}}^{\text{M}} \quad (\text{III. 4})$$

A température 0 K et pression 0 Pa, les enthalpies et les énergies de formations sont identiques. C'est-à-dire $\Delta E_{\text{form}} = \Delta H_{\text{form}}$ [16,17]. Où $E_{\text{tot}}^{\text{TiO}_2}$, $E_{\text{tot}}^{\text{dopé}}$ représente les énergies totale du dioxyde de titane purs et dopés respectivement. $E_{\text{tot}}^{\text{Ti}}$ l'énergie par atome de Ti dans leur

état solide. μ_O est le potentiel chimique d'Oxygène déterminée par l'énergie de la molécule O_2 ($\mu_O = \mu_{O_2}/2$). E_{tot}^M est l'énergie par atome de Fer ou l'Or dans sa structure la plus stable.

Les enthalpies de formation pour le dioxyde de titane pur et dopé par le Fer et l'Or calculées à partir de l'équation (III.3) et (III.4) avec différentes approximations sont présentées dans le tableau III.4

Tableau III. 4 : Les enthalpies de formation (ΔH_{form}) en eV pour TiO_2 , $FeTiO_2$ et $AuTiO_2$.

Composés	ΔH_{form} (eV/atom)		
	GGA-PBE	GGA+U	Exp.
TiO_2	-10.112	-4.264	-9.729 ⁱ
$FeTiO_2$	-1.424	-2.296 (25%)	-
	-	-2.877(12.5%)	-
$AuTiO_2$	-0.630	-1.461(25%)	-
	-	-2.975 (12.5%)	-

ⁱRéf [17].

À partir du tableau III.4, nous remarquons que les enthalpies de formation pour le dioxyde de titane prennent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité énergétique du dioxyde de titane. En outre, les valeurs de ΔH_{form} obtenues par les deux approximations GGA-PBE et GGA+U sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En plus, nous pouvons constater que les valeurs des enthalpies de formation ΔH_{form} correspondantes aux configurations $M_xTi_{1-x}O_2$ (avec M= Fe, Au) en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA+U, prennent des valeurs négatives impliquant une stabilité énergétique de ces composés.

III.2.2.2. Propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du dioxyde de titane dopé sont présentées dans les figures (III.17) et (III.18). Pour TiO_2 , le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

La Partie A de ce chapitre a montré que l'approche GGA+U a bien reproduit les états électroniques de dioxyde de titane et a bien estimé la valeur du gap énergétique E_g , pour cela nous avons adopté la même approche pour le reste de notre travail.

La figure (III.17) représente les densités d'états totales et partielles du dioxyde de titane pur et dopé par le Fer (FeTiO_2) pour deux concentrations (25%) et (12.5%) du dopant avec l'approximation GGA+U.

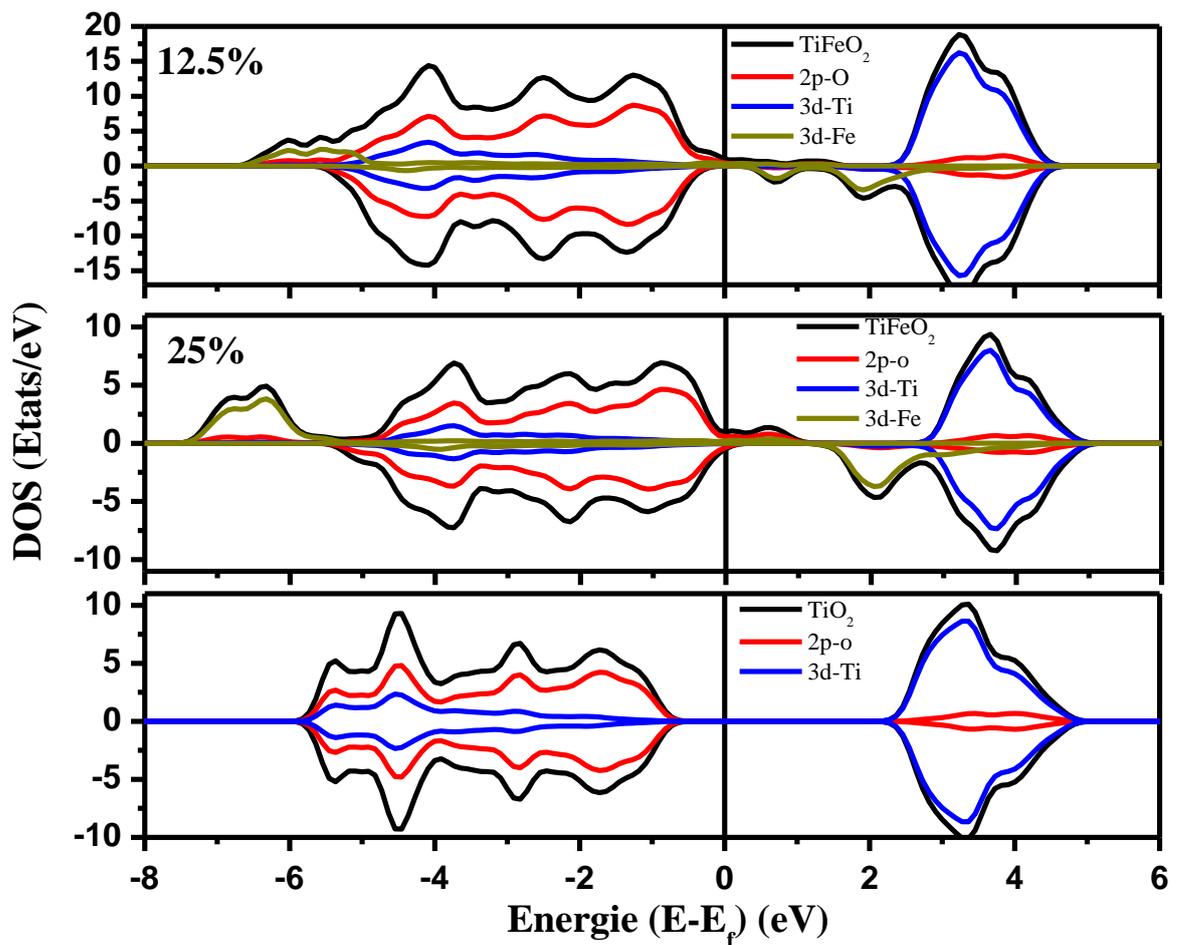


Figure III.17 : Densités d'états totales et partielles du dioxyde de titane dopé par le Fer pour deux concentrations calculée à partir de la méthode GGA+U.

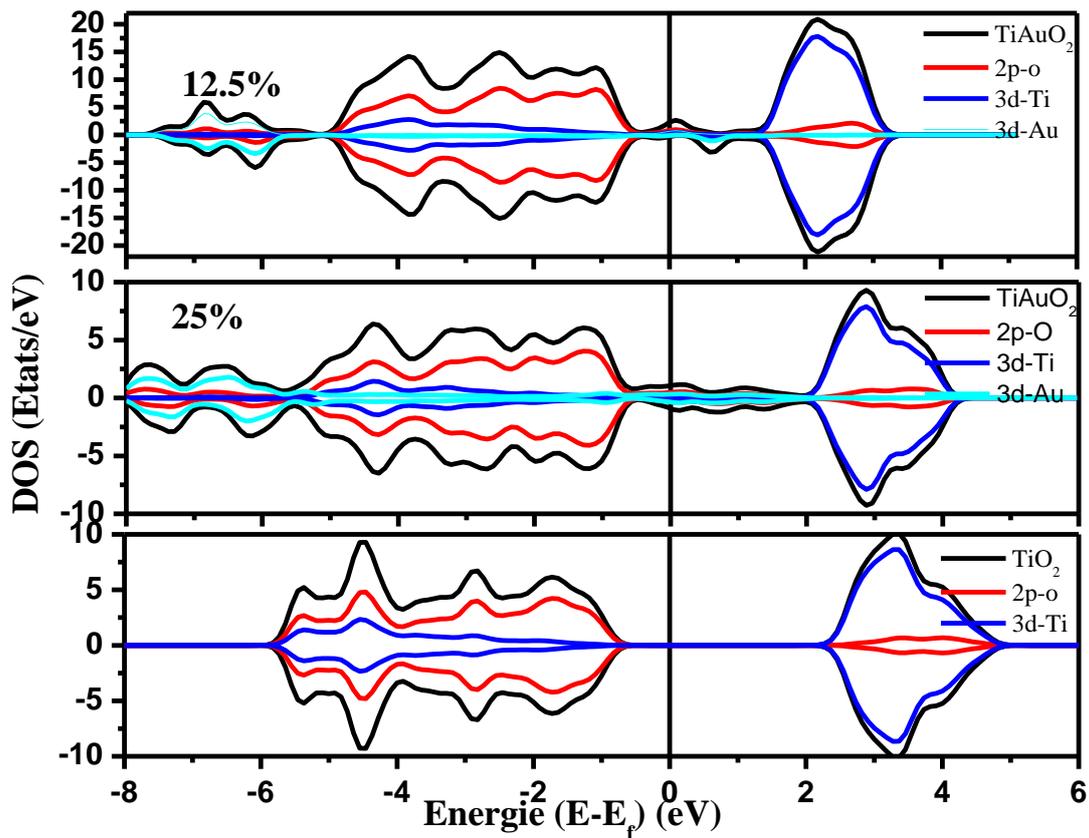


Figure III.18 : Densités d'états totales et partielles du dioxyde de titane dopé par l'Or pour deux concentrations calculée à partir de la méthode GGA+U.

À partir des figures (III.17) et (III.18), on remarque que l'incorporation de l'atome de **Fe** ou **Au** dans le TiO_2 a clairement modifié ces densités d'états au voisinage du niveau de Fermi. Cependant, nous remarquons le déplacement de la bande de conduction BC de **Au** vers le niveau de Fermi, contrairement au **Fe** où le déplacement se fait par rapport à la bande de valence BV.

Nous remarquons aussi la contribution des états 3d de Fe et Au niveau de Fermi.

Les valeurs de la largeur de la bande interdite ont été visiblement réduites. Et nous pouvons constater que les valeurs des énergies de gaps E_g correspondantes aux configurations FeTiO_2 et AuTiO_2 diminuent en augmentant la taille de la cellule (super-cellule) c'est à dire la diminution de la concentration de dopant **Fe** ou **Au**.

III.2.2.2.1. Les densités de charge :

Les figures (III.19) et (III.20) représentent le contour de la densité de charge électronique du la phase anatase du dioxyde de titane dopé par **Fe** et **Au** respectivement et suivant le plan (110).

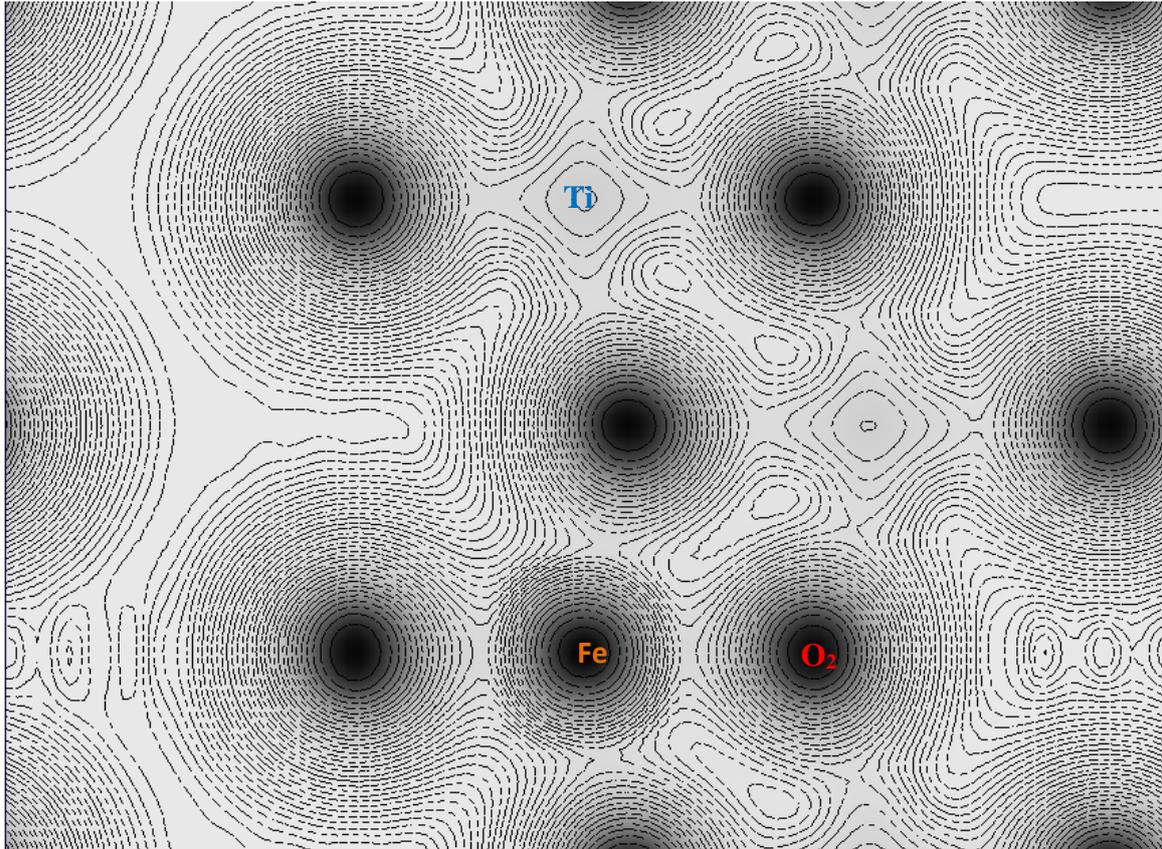


Figure III.19 : Contours de la densité de charge électronique de dioxyde de titane dopé par Fe suivant le plan (110).

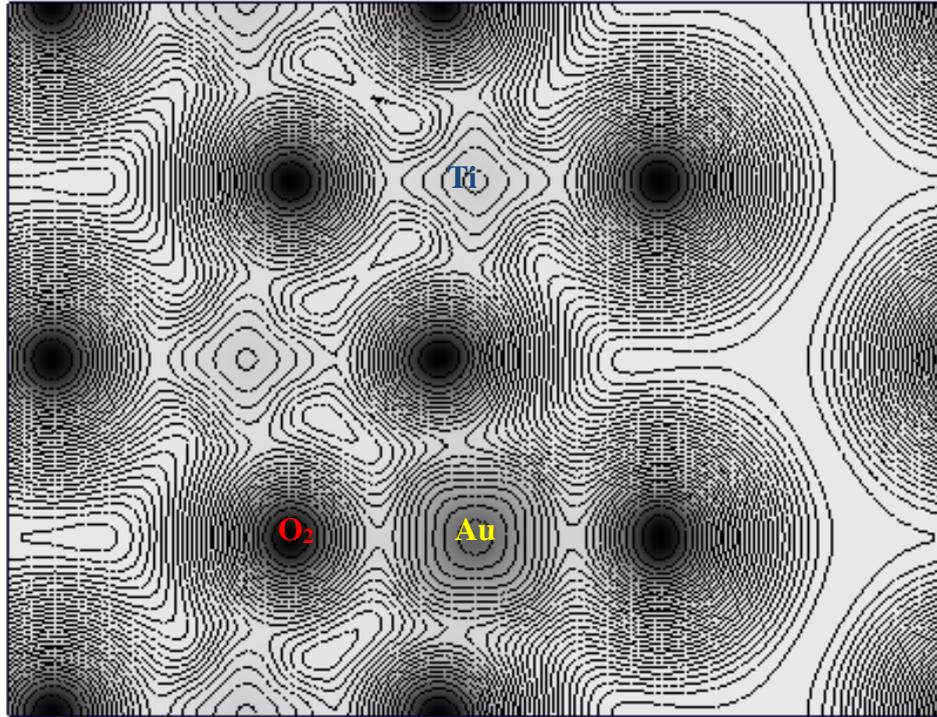


Figure III.20 : Contours de la densité de charge électronique de dioxyde de titane dopé par l'Or suivant le plan (110).

La figure (III.19) présente la distribution de charge dans le FeTiO_2 dans le plan (110), on remarque une concentration de charge autour de l'atome de Fe et O_2 plus importante comparée à celle du Ti indiquant la présence d'une liaison covalente de caractère ionique entre Fe et O_2 , Ti et O_2 , et ceci est bien confirmé dans la figure (III.20) où est représenté le profil de la densité de charge pour AuTiO_2 suivant le plan (110).

III.2.3. Propriétés optiques :

Dans cette section, les propriétés optiques telles que l'absorption du TiO_2 dopé par Fe et Au sont présentés dans les figures (III.21) et (III.22).

Dans les figures (III.21) et (III.22), nous traçons les coefficients d'absorption (dans l'ordre de 10^5 cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ en (nm) de toutes les configurations (FeTiO_2 et AuTiO_2) avec deux concentrations en comparaison aux composé pur.

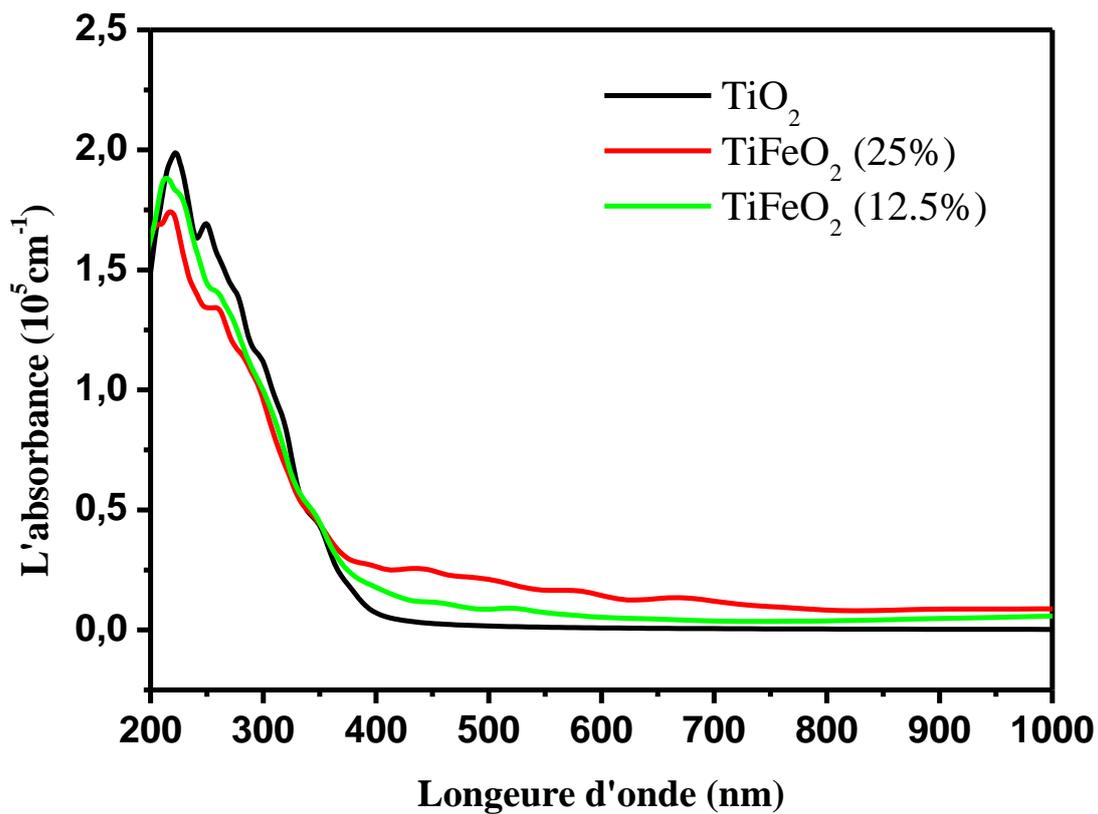


Figure III.21 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour TiO₂ pur et dopé par Fe par deux concentrations.

A partir de la figure (III.21), le coefficient d'absorption du TiO₂ pur peut être séparé en deux régions :

- La première région entre (300-400) nm où l'absorbance diminue de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $0.25 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.
- La seconde (400 à 800) nm à laquelle l'absorbance est presque nulle, ce qui est en bon accord avec des études expérimentales [18].

Pour le spectre vert qui correspond à l'absorbance de FeTiO₂ avec un pourcentage de 12.5% de dopant (Fe), on observe que l'absorbance est significativement augmentée dans la région entre (400 et 800) de la supercellule qui contient 24 atomes, et on peut remarquer aussi pour le spectre rouge de FeTiO₂, que l'absorbance augmente en raison de la forte concentration du Fe (25%).

Alors, l'absorbance du dioxyde de titane augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration du dopant Fe.

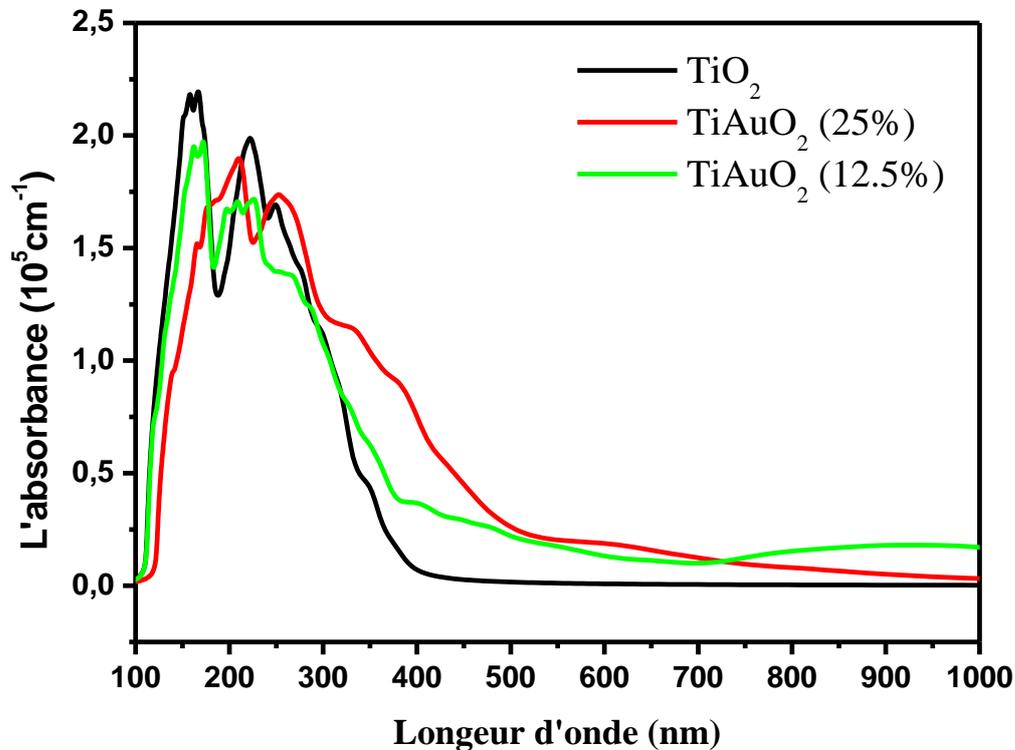


Figure III.22 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour TiO₂ pur et dopé par Au par deux concentrations.

D'après la figure (III.22), on remarque que la substitution de l'atome Au dans le TiO₂ a clairement modifié l'absorbance dans le domaine visible entre [400 et 800] nm, où l'absorption a augmenté de 0 cm⁻¹ pour TiO₂ pur à 0.6 .10⁵ cm⁻¹ pour TiAuO₂ (12.5%). Pour TiAuO₂ (25%) l'absorption augmente en plus en raison de forte concentration du dopant (Au). Les figures (III.21) et (III.22) nous ont clairement confirmé que le dopage de TiO₂ par les deux métaux de transition (Fe et Au) augmentait l'absorption du dioxyde de titane surtout dans le domaine visible entre [400 et 800] nm. L'augmentation de la concentration de dopant (Fe ou Au) augmente le taux d'absorption du dioxyde de titane dans le domaine visible et diminue dans l'UV.

Donc, le dopage a un effet sur développement des propriétés optiques et spécifiquement l'absorption.

Références :

- [1] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996 ;77 :3865–8.
- [2] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [3] Mei Z, Wang Y, Shang S, Liu Z. First-principles study of lattice dynamics and thermodynamics of TiO₂ polymorphs. *Inorg Chem* 2011; 50:6996–7003.
- [4] Iliev MN, Hadjiev VG, Litvinchuk AP. Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂) : experiment and theory. *Vib Spectrosc* 2013; 64:148–52.
- [5] Liu Q-J, Zhang N, Liu F-S, Liu Z. Structural, elastic, electronic and optical properties of various mineral phases of TiO₂ from first-principles calculations. *Phys Scr* 2014 ;89:075703.
- [6] Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys Chem Chem Phys* 2014 ;16 :20382–6.
- [7] Isaak DG, Carnes JD, Anderson OL, Cynn H, Hake E. Elasticity of TiO₂ rutile to 800 K. *Phys Chem Miner* 1998 ;26 :31–43.
- [8] Zhang W, Hu T, Yang B, Sun P, He H. The effect of boron content on properties of B-TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method. *J Adv Oxid Technol* 2013 ;16 :261–7.
- [9] Reddy MA, Kishore MS, Pralong V, Varadaraju UV, Raveau B. Lithium intercalation into nanocrystalline brookite TiO₂. *Electrochem Solid-State Lett* 2007 ;10 : A29–31.
- [10] MAHMOUDI Sana, thèse de doctorat, « Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques », Université de Constantine, 12/06/2014.
- [11] Mme SEBEAA Zoubida Nesrine, Mémoire de master, Propriétés structurales, électroniques et mécaniques des phases de laves de type YMn₂, YFe₂ et YCo₂ : Analyse Datamining, Université de Tlemcen, 2016/2017.
- [12] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afrique Science*, 10(1) (2014) 10.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [14] Lei Jin, Chungeng Zhou, *Progress in Natural Science: Materials International* 2013;23(4):413–419.
- [15] Chase, M.W., Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.
- [16] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 146.

[17] Hsuan-Chung Wu,^{1, 2} Sheng-Hong Li,¹ and Syuan-Wei Lin,¹ « Effect of Fe Concentration on Fe-Doped Anatase TiO₂ from GGA +U Calculations », 10.1155/2012/823498.

[18] G. Diadioly, thèse de Doctorat, « Mise en évidence de la structure duplex des films minces formes sur des aciers inoxydables austénitiques : type aisi 304 et 316 », Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2003.films.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les oxydes de métaux de transition représentent actuellement une classe importante des matériaux dans les domaines technologiques et industriels, En effet, ils sont très largement utilisés dans l'industrie électronique. Et spécialement le dioxyde de titane, qui se cristallise dans les trois structures : Le rutile (tetragonal), L'anatase (tetragonal), et La brookite (orthorhombique).

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane pur (TiO_2), ainsi que nous avons mis en évidence l'influence de dopage par deux métaux de transition (Fe et Au) avec différentes concentrations sur ces propriétés.

Dans la première partie, nous avons calculé par l'approximation GGA-PBE les propriétés structurales tels que le volume d'équilibre, les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée pour les trois phases. Par la suite, nous avons déterminé les propriétés électroniques tels que la densité d'état (DOS), les densités de charge et finalement, nous avons étudié les propriétés optiques de TiO_2 pour la phase anatase qui est la plus active.

Les résultats trouvés pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec l'expérience et d'autres méthodes théoriques.

L'étude des densités d'états et des densités de charge, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- Le gap de TiO_2 obtenu par l'approximation GGA-PBE est beaucoup plus bas par rapport aux données expérimentales. Par contre, la valeur de l'énergie de gap obtenue par la fonctionnelle HSE06 est largement surestimé (1.903 eV par la GGA-PBE et 5.347 eV par la HSE06). Tandis que le meilleur accord de E_g du TiO_2 fut trouvé par l'approximation GGA+U.
- Le type de liaison dans ce composé est une liaison covalente avec un caractère ionique fort entre les atomes de Ti et les atomes de O et d'un caractère métallique entre les atomes de Ti.

Concernant les propriétés optiques, le TiO_2 pur présente une absorbance importante dans le domaine des UV.

Conclusion générale

La deuxième étape de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 dopé par Fe et Au par l'approximation GGA+U et avec deux concentrations (25% et 12.5%). Pour la concentration 12.5% nous avons construit une Supercellules de TiO_2 contenant 16 atomes où seulement un atome de titane est substitué par un atome de Fe ou Au.

Nous sommes arrivés à conclure que :

- *Pour la stabilité énergétique :*

Les enthalpies de formation pour le dioxyde de titane prennent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité énergétique du dioxyde de titane.

- *Pour les propriétés électroniques :*

Les valeurs des énergies de gaps E_g correspondantes aux configurations FeTiO_2 et AuTiO_2 diminuent.

- *Pour les propriétés optiques :*

L'absorbance du dioxyde de titane augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration du dopant (Fe ou Au), dans le domaine du visible entre [400 et 800] nm. Donc le dopage du dioxyde de titane par les deux métaux de transition (Fe et Au) montre bien que les propriétés électroniques et optiques sont améliorées.

En conclusion, ce travail a clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés du dioxyde de titane. Elle est également un outil efficace pour étudier l'influence du dopage sur les propriétés électroniques et optiques du TiO_2 dopé Fe ou Au

Résumé

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui appartient à la famille des oxydes de métaux de transition, il existe sous plusieurs formes dont trois principales sont le rutile, l'anatase et la brookite. Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase la plus active du point de vue photocatalytique. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses comme les dispositifs photovoltaïques, Les systèmes électrochromes

L'objectif de ce travail est de présenter une étude modélisatrice par des calculs DFT pour évaluer l'effet de dopage au (Fe, Au) avec deux concentrations (12.5% et 25%) sur les stabilités énergétiques, les structures électroniques et les propriétés optiques du TiO₂. A cet effet, nous allons utiliser les méthodes ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de gradient généralisé (GGA+U), implémentée dans le code VASP.

Mots Clé : TiO₂, les méthodes ab-initio, DFT, VASP.

Abstract

Titanium dioxide is a semiconductor that belongs to the family of transition metal oxides, it exists in several forms, rutile, anatase and brookite. Among these phases, anatase is probably the most active phase from a photocatalytic point of view. In addition, titanium dioxide has very good semiconductor properties, which has generated a great craze from scientists for various applications such as photovoltaic devices, electrochromic systems

The objective of this work is to present a modeling study by DFT calculations to evaluate the (Fe, Au) doping effect with two concentrations (12.5% and 25%) on energy stability, electronic structures and the optical properties of TiO₂. For this purpose, we will use the ab-initio methods based on DFT density functional theory, treating the exchange and correlation energy by the generalized gradient approximation (GGA + U), implemented in the VAS code.

Key words : TiO₂, ab-initio methods, DFT, VASP.

ملخص

ثاني أكسيد التيتانيوم هو شبه ناقل ينتمي إلى عائلة أكاسيد المعادن الناقلة، وهو موجود في عدة أشكال، ثلاثة منها هي الروتيل، الاناتاز والبروكيت. من بين هذه الأشكال الاناتاز هو الشكل الأكثر نشاطاً من وجهة نظر التحفيز الضوئي. بالإضافة إلى ذلك، يحتوي ثاني أكسيد التيتانيوم على خصائص جيدة لأشباه النواقل، والتي حفزت العديد من العلماء في العديد من التطبيقات مثل الأجهزة الكهروضوئية، والأنظمة الكهروميكانيكية.....

الهدف من هذا العمل هو تقديم دراسة نموذجية من خلال حسابات DFT لتقييم تأثير المنشطات (Au, Fe) بتركيزات (12.5% , 25%) على استقرار الطاقة، الخصائص الإلكترونية والهياكل البصرية لثنائي أكسيد التيتانيوم. لهذا الغرض، سوف نستخدم أساليب ab-initio القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية DFT و معالجة الطاقة التبادلية والارتباطية بتقريب التدرج المعمم (GGA + U) الذي يتم تنفيذه في كود VASP.

الكلمات المفتاحية: TiO₂ ، طرق ab-initio ، DFT ، VASP.