

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

**Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master**



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

**ALOUANI Dhilal**

---

**Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des  
composés  $Ti_{1-x}A_xO_2$  (A= Fe, Ce et  $x= 0.125$ )  
et de composé  $Ti_{1-2x}A_xB_xO_2$  (A= Fe, B=Ce et  $x= 0.125$ )**

---

*Sous la direction de :*

**Pr. CHETTIBI Sabah**

**Juin 2022**

# *Dédicaces*

*Avant tout, merci Allah qui est toujours présent avec moi dans ma vie.*

*Je dédie ce modeste travail*

*A l'homme, mon précieux offre de Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon*

*respect, Mon cher père Mohamed Zine.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'épargne aucun effort pour me rendre heureuse, mon adorable*

*mère Zohra.*

*A mes chères sœurs : Aya, Oumaima et Anfel. Que Dieu les protège et*

*leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon grand-père, mes grands-mères, mes oncles, mes tantes et mes cousins.*

*Que Dieu leurs donne une longue et joyeuse vie.*

*A celui qui était avec moi, merci pour ton encouragement.*

*A tous ceux et celles que j'aime.*

*Dhilal \_ Mowani*

# *Remerciements*

Je remercie en premier lieu *ALLAH* le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la force de mener à terme ce présent travail durant toutes ces années d'études.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (*L2PM*), Département des sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 - Guelma.

J'exprime ma profonde gratitude et mes premiers remerciements vont à celle qui a dirigé ce travail, madame *CHETTIBI Sabah*, professeur à l'Université de Guelma, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour sa gentillesse, son soutien moral et ses encouragements, sa compétence et ses conseils, ses orientations et sa disponibilité malgré ses multiples occupations.

Je remercie sincèrement madame *DOGHMANE Malika*, Maitre de Conférence "B" à l'université de Guelma, pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie également tous les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à la source de mon existence, à mes chers parents, que je gratifie d'abnégation et de dévouement.

Un grand merci à mon adorable famille, et je remercie spécialement mes chères sœurs que *Dieu* les protège et leur accorde le succès et le bonheur.

Je remercie Mr *GOUS Mohamed Hadí*, Mr *AMRAOUI Rabie* et tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

*"Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries."*

*Marcel Proust*

## *Abstract*

This work aims to evaluate the doping effect of a transition metal (Fe) and a rare earth metal (Ce) on the optical properties of the rutile TiO<sub>2</sub>.

The computation is based on the density functional theory (DFT) with the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code. Electronic and optical properties of TiO<sub>2</sub> doped and co-doped with Ce and Fe are simulated by the generalized gradient approximation (GGA) and Tran and Blaha's modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ).

The results show that Ce and Fe dopants reduce the energy gap of TiO<sub>2</sub>, leading to redshift and visible light in the optical absorption edge. Doping with Fe induces intermediate bands in the forbidden gap.

These calculations gave meaningful information to develop TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications in the visible region.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> rutile, Fe, Ce, co-doped, DFT, Wien2k, photocatalysis.

## *Résumé*

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet de codopage par un métal de transition (Fer) et un métal des terres rares (Cérium) sur les propriétés optiques de  $\text{TiO}_2$  dans la phase rutile.

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2k. Les propriétés électroniques et optiques du  $\text{TiO}_2$  dopé et codopé par Ce et Fe sont simulées par l'approximation du gradient généralisée (GGA) et le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ).

Les résultats montrent que les dopants Ce et Fe réduisent la bande interdite de  $\text{TiO}_2$ , entraînant un décalage de bord d'absorption optique vers l'infrarouge et la lumière visible. Le dopage par Fe induit des bandes intermédiaires favorables pour des transitions électroniques.

Ces calculs ont fourni des informations significatives pour développer  $\text{TiO}_2$  pour des applications photocatalytiques dans le domaine visible.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$  rutile, Fe, Ce, codopage, DFT, Wien2k, photocatalyse.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير ثنائي التطعيم بمعدن انتقالي (Fe) ومعدن أرضي نادر (Ce) على الخواص البصرية لمركب  $TiO_2$  روتيل.

يعتمد الحساب على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة (FP-LAPW) المطبقة في كود Wien2k. تتم دراسة الخواص الإلكترونية والبصرية لـ  $TiO_2$  المطعم بـ Ce و Fe بتقريب GGA+TB-mBJ، أظهرت النتائج أن التطعيم بـ Ce و Fe يقلل من فجوة الطاقة لـ  $TiO_2$ ، مما يؤدي إلى انزياح حافة الامتصاص البصري نحو الأشعة تحت الحمراء والمرئية. يؤدي التطعيم بالحديد إلى تحريض النطاقات المتوسطة على الممنوعة. تسبب التطعيم بـ Fe في تقسيم فجوة الطاقة بزيادة مستويات الطاقة داخلها.

قدمت هذه الحسابات معلومات مهمة لتطوير  $TiO_2$  لتطبيقه في التحفيز الضوئي في النطاق المرئي.

**الكلمات المفتاحية:** التطعيم،  $TiO_2$ ، Fe، Ce، DFT، التحفيز الضوئي، Wien2k.

# *Listes des figures*

## **Chapitre I**

**Figure 1** : Répartition des cellules atomiques unitaire en sphères muffin tin (I) et en région interstitielle (II).

**Figure 2** : Organigramme du programme Wien2k.

## **Chapitre II**

**Figure 1** : Images de : a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite.

**Figure 2** : Structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  dans la phase : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite.

**Figure 3** : Structures de bandes de  $\text{TiO}_2$  calculées pour la phase rutile, anatase et brookite.

**Figure 4** : Densité d'états total et partielle de  $\text{TiO}_2$  pour le rutile, l'anatase et la brookite calculé avec mBJ.

**Figure 5** : Partie réelle de la fonction diélectrique pour : R Rutile, A Anatase et B Brookite.

**Figure 6** : Partie imaginaire de la fonction d diélectrique pour : R Rutile, A Anatase et B Brookite.

**Figure 7** : Indice de réfraction de  $\text{TiO}_2$  pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

**Figure 8** : Réflectivité de  $\text{TiO}_2$  pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

**Figure 9** : L'absorption et transmission du  $\text{TiO}_2$  pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

**Figure 10** :  $\text{TiO}_2$  comme : (a) savon, (b) et (c) Produit cosmétiques.

**Figure 11** :  $\text{TiO}_2$  comme : (a) Pigment, (b) Dentifrice et (c) Médicaments.

**Figure 12** : Fenêtres d'un gratte-ciel.

**Figure 13 :** Cellules solaires.

## Chapitre III

**Figure 1 :** Structure cristalline du dioxyde de titane dans la phase rutile.

**Figure 2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{TiO}_2$  pur.

**Figure 3 :** Structure de bande de  $\text{TiO}_2$  pur.

**Figure 4 :** Densité d'état : (a) totale et (b) partielle de  $\text{TiO}_2$  pur.

**Figure 5 :** Structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  dopé par : (a) Ce et (b) Fe.

**Figure 6 :** Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour :

(a)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  et (b)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 7 :** Structure de bande pour  $\text{TiO}_2$  dopé par : (a) Ce et (b) Fe.

**Figure 8 :** Densité d'état : (a) total et (b) partielle de  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce.

**Figure 9 :** Densité d'état : (a) total et (b) partielle de Fe dopé  $\text{TiO}_2$ .

**Figure 10 :** Structure cristalline de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 11 :** Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 12 :** Structure de bande de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 13 :** Densité d'état : (a) total et (b) partielle du  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 14 :** Partie réelle de la fonction diélectrique selon les directions : (a) xx et (b) zz de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 15 :** Partie imaginaire de la fonction diélectrique selon les directions : (a) xx et (b) zz de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Figure 16 :** Absorption du  $\text{TiO}_2$  pur et dopé par Ce et/ou Fe selon la direction : (a) xx et (b) zz.



**Figure 17 :** Schéma représentant le gap des différentes structures de TiO<sub>2</sub> pur et dopé.

# *Listes des tableaux*

## **Chapitre II**

**Tableau 1 :** Positions des atomes de Titane (Ti) et d'oxygène (O) dans chaque structure de  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau 2 :** Propriétés des trois polymorphes de  $\text{TiO}_2$ .

## **Chapitre III**

**Tableau 1 :** configuration électronique des éléments : Ti, O, Ce et Fe.

**Tableau 2 :** Paramètres de maille a et c, module de compressibilité B, en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.

**Tableau 3 :** Valeur du gap calculé et autres résultats.

**Tableau 4 :** Paramètres de mailles a et c de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé par Ce et Fe.

**Tableau 5 :** Valeurs de gap du  $\text{TiO}_2$  dopée par le Ce et le Fe comparée avec d'autres calculs.

**Tableau 6 :** Paramètres de maille de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

**Tableau 7 :** Valeurs statiques et maximale de  $\epsilon_1(\omega)$  des composés  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b> .....	<b>2</b>
<b>Références</b> .....	<b>4</b>
<b>Chapitre I : Étude théorique, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT</b>	
<b>1.Introduction</b> .....	<b>8</b>
<b>2.Equation de Schrödinger</b> .....	<b>8</b>
<b>3.Approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	<b>9</b>
<b>4.La méthode de Hartree-Fock</b> .....	<b>10</b>
<b>5.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</b> .....	<b>10</b>
5.1.Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	10
5.2.Equations de Kohn-Sham .....	11
<b>6.Fonctionnelle d'échange et de corrélation</b> .....	<b>12</b>
6.1.Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	13
6.2.Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	13
<b>7.Résolution des équations de Kohn-Sham</b> .....	<b>15</b>
7.1.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	15
7.2.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	16
7.3.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) .....	17
<b>8.Code wien2k</b> .....	<b>18</b>
8.1.Initialisation.....	18
8.2.Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	19
8.3.Calcul des propriétés .....	19
<b>Références</b> .....	<b>21</b>
<b>Chapitre II : Contexte général : L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub></b>	
<b>1.Introduction</b> .....	<b>27</b>
<b>2.Propriétés structurales du dioxyde de titane</b> .....	<b>27</b>
<b>3.Propriétés électroniques du dioxyde de titane</b> .....	<b>29</b>

3.1. Structure de bande .....	29
3.2. Densité d'états .....	30
<b>4. Propriétés optiques .....</b>	<b>32</b>
4.1. Fonction diélectrique .....	32
4.2. Indice de réfraction .....	33
4.3. Réflectivité .....	34
4.4. Absorption et transmission .....	34
<b>5. Effet de dopage.....</b>	<b>35</b>
<b>6. Applications.....</b>	<b>36</b>
6.1. Produit pharmaceutiques et cosmétiques.....	36
6.2. Pigments .....	36
6.3. Autonettoyants.....	37
6.4. Des surfaces à nettoyer accrue .....	37
6.5. Photocatalyse .....	38
6.6. Cellules solaires.....	39
<b>Références.....</b>	<b>40</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
<b>1. Introduction.....</b>	<b>46</b>
<b>2. Détails de calcul.....</b>	<b>46</b>
<b>3. Étude du dioxyde de Titane pur (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>47</b>
3.1. Propriétés structurales .....	48
3.2. Propriétés électroniques.....	49
3.2.1. Structure de bande et gap d'énergie .....	50
3.2.2. Densité d'états (DOS) .....	51
<b>4. Étude de TiO<sub>2</sub> dopée par Ce et Fe.....</b>	<b>51</b>
4.1. Propriétés structurales .....	52
4.2. Propriétés électroniques.....	53
4.2.1. Structure de bande .....	53
4.2.2. Densité d'états (DOS) .....	54
<b>5. Effet du codopage (Ce+Fe) sur les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>55</b>
5.1. Propriétés structurales .....	56

5.2. Propriétés électroniques.....	57
5.3. Propriétés optiques .....	58
5.3.1. Fonction diélectrique .....	59
5.3.2. Absorption .....	62
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>63</b>
<b>Références.....</b>	<b>64</b>

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Depuis que Fujishima et Honda ont découvert en 1972, la séparation photocatalytique de l'eau sur des électrodes de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [1], les efforts de recherche visant à comprendre les processus fondamentaux et à améliorer l'efficacité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  n'ont pas cessé de croître et de se développer.

Le dioxyde de titane est l'un des matériaux prometteurs qui répond aux exigences d'un bon photocatalyseur en raison de sa non-toxicité, de sa stabilité à long terme, de son fort pouvoir oxydant et de sa photoactivité élevée. Ce matériau montre qu'il peut conduire à la minéralisation complète des polluants en  $\text{CO}_2$ , eau et acides minéraux. Il a donc attiré l'attention pour son utilisation dans divers champs d'applications telles que la production d'hydrogène [2], la décontamination de l'eau et dans les cellules solaires [3]. Cependant l'inconvénient majeur de l'oxyde de titane est qu'il ne peut être activé que par la lumière ultraviolette (UV) en raison de sa large bande interdite (3,0 eV pour le rutile et 3,2 eV pour l'anatase) [4]. Cela limite l'absorbance de la lumière solaire dans la gamme UV, représentant (3 - 5 %) du spectre solaire complet et rendant  $\text{TiO}_2$  pur inefficace pour la conversion de l'énergie solaire.

L'utilisation efficace de la lumière visible est donc l'un des sujets importants pour l'utilité de  $\text{TiO}_2$  en tant que photocatalyseur. La diminution de la bande interdite ( $< 3$  eV) par dopage conduit à une photo-excitation des porteurs de la bande de valence à la bande de conduction et permet une utilisation solaire optimale.

Ces dernières années, de nombreux résultats de recherche clarifient en détail les effets de dopage des impuretés et montrent que l'implantation ionique par des métaux de transition et les terres rares, le dopage cationique et le codopage cation-anion déplace le bord d'absorption vers la région visible, augmentant ainsi la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  dans la région visible.

Le dopage conduit à des états d'impuretés dans la bande interdite permet de créer sous-bande interdite par des transitions électroniques de la bande de valence à des états d'impureté ou des états d'impuretés à la bande de conduction, améliorant ainsi l'activité de la lumière visible. Cependant, ces états interbandes peuvent également servir de centres de recombinaison conduisant à une baisse significative de l'efficacité photocatalytique globale.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ , dopé avec un métal de transition (Fe) et une terre rare (Ce), par un calcul

## Introduction générale

---

de premier principe, en utilisant la méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La rédaction de ce mémoire comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre est présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentée et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Le deuxième chapitre est consacré à une description générale de dioxyde de titane : ses principales propriétés telles que la structure cristalline, la structure de bandes électroniques, ses propriétés optiques et. Le chapitre se termine par l'exposé des études de la littérature de l'effet de dopage de  $\text{TiO}_2$  et les différents domaines d'applications de  $\text{TiO}_2$ .

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des détails de calcul et les résultats obtenus. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques de  $\text{TiO}_2$  pur, monodopé et codopé et la deuxième concerne l'étude de l'effet de dopage par Ce et Fe sur les propriétés optiques de  $\text{TiO}_2$ .



### Références

- [1] A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, “Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 11, pp. 1487–1489, 1975, doi: 10.1149/1.2134048.
- [2] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [3] C. Longo, A. F. Nogueira, and Marco-A., “Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells : a Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy Related papers,” *J. Phys. Chem.*, vol. 106, pp. 5925–5930, 2002.
- [4] J. Wang, S. Uma, and K. J. Klabunde, “Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 48, no. 2, pp. 151–154, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.10.006.

*Chapitre I :*

*Étude théorique, Théorie de  
la Fonctionnelle de la  
Densité DFT*

*« Les lois de la physique fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues et la , difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues. »*

*Paul A.M. Dirac, 1929*

*Le présent chapitre élucide les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme une méthode théorique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Aussi, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) employée, dans le code wien2k utilisé dans ce travail, est illustrée.*

## 1. Introduction

Dans la science des matériaux de nombreux types de méthodes de modélisation sont utilisés au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et ceux des solides. L'introduction des nouvelles techniques (méthodes) de calcul a permis une meilleure prédiction sur les solides.[1] A partir des années 80 une question fut posée : "Pouvons-nous calculer les propriétés des matériaux avec des données initiales en connaissant seulement les atomes et leurs structures ?". Chaque méthode est caractérisée par la façon dont elle décrit les interactions atomiques et électroniques, le nombre d'atomes qui peut être traité, la précision et la puissance de calcul. Donc il est possible de calculer les propriétés physiques des solides avec une grande exactitude.

Ces méthodes sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour la résolution de l'équation de Schrödinger afin d'obtenir les différentes propriétés des matériaux.

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a)

$$\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$$

Tel que  $m_e$  la masse de l'électron,  $e$  la charge élémentaire et  $\hbar$  la constante de Planck réduite  $h/2\pi$ .

## 2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement d'un système cristallin constitué d'un ensemble de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et des particules plus légères chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $N+ZN$  particules qui interagissent entre elles. C'est le problème à plusieurs corps, et parce que les particules sont légères, la mécanique quantique est nécessaire.

La détermination de l'énergie  $E$  et la fonction d'onde  $\Psi$  de ce système quantique décrit par la résolution de l'équation de Schrödinger [2]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où  $E$  : Energie totale du système.

$\Psi$  : La fonction d'onde de système.

$\hat{H}$  : Opérateurs hamiltonien du système.

Avec 
$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (2)$$

Tel que :  $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$  est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}$  est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$  est l'opérateur d'énergie de répulsion électron-électron.

$\hat{V}_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{1}{|R_I - R_J|}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction noyau-noyau.

$\hat{V}_{e-n} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{1}{|r_i - R_I|}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction électron-noyau.

La résolution de l'équation (1) revient à résoudre un problème à plusieurs corps qui ne peut pas être résolu directement. Pour trouver les états propres acceptables. Donc, plusieurs approximations ont été appliquées, parmi celles-ci l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock.

### 3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation publiée en 1927 par Borne et Oppenheimer [3], aussi appelée approximation adiabatique consiste à simplifier l'Hamiltonien du système et découpler le mouvement des électrons et des noyaux. La fonction d'onde totale du système est alors le produit de la fonction d'onde qui décrit les électrons et celle décrivant les noyaux :

$$\Psi_{BO} = \Psi_{\text{ele}} \times \Psi_{\text{noy}} \quad (3)$$

Elle est basée sur l'idée de la masse plus élevée des noyaux, par rapport à celle des électrons. C'est-à-dire le mouvement des noyaux peut être négligé par rapport à celui des électrons. Donc les noyaux sont considérés fixes ( $\mathbf{T}_N = \mathbf{0}$  et  $\mathbf{V}_{N-N} = \text{constante}$ ) et l'équation de Schrödinger s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (4)$$

Où  $\hat{H}_e$  est l'hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (5)$$

$\hat{V}_{n-e}$  L'opérateur d'attraction électron-noyau appelé le potentiel externe dans la terminologie DFT (les noyaux sont des objets externes fixes qui exercent leur potentiel de Coulomb sur les électrons).

Malgré ces simplifications, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps est toujours difficile à résoudre à cause du terme d'interaction électrons-

électrons  $\widehat{V}_{e-e}$ . Le problème est alors purement électronique, d'autres méthodes sont disponibles pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (Eq 4). Telle que la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnel Theory : DFT). En général, ces approximations agissent soit sur les fonctions d'ondes soit sur l'Hamiltonien.

### 4. La méthode de Hartree-Fock

La première méthode de calcul de la structure électronique est la méthode de Hartree-Fock [4]. Dans un premier temps, en 1927 Hartree [5] a considéré que les électrons sont indépendants les uns des autres dans le potentiel central dus à d'autres électrons et noyaux, puis en 1930 Fock [4] a introduit le principe d'exclusion de Pauli en prenant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [6]. Donc, la méthode de Hartree-Fock peut être améliorée en écrivant la fonction d'onde comme une somme des déterminants de Slater.

La méthode de Hartree-Fock est basée sur l'hypothèse de l'électron libre, elle est bien adaptée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour étudier le cas des solides. La méthode la plus adéquate pour les solides est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui a été introduite en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7] et Kohn et Sham [8].

### 5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

De point de vue historique, la DFT est principalement basée sur le modèle développé par Thomas et Fermi [9, 10]. Au milieu des années 1960 les contributions de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [7] d'une part et Kohn et Sham [8] d'autre part qui ont permis d'établir la forme théorique sur laquelle repose la DFT utilisée aujourd'hui.

#### 5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn [7] ont proposé les deux théorèmes suivants [11]:

***Théorème 1 :** L'énergie totale de l'état fondamentale d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe donné  $V_{ext}(\vec{r})$ :*

$$E = E[\rho] \quad (6)$$

Cela signifie que la connaissance du nombre d'électrons du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , permet de déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc de calculer les différentes propriétés du système étudié.

**Théorème 2 :** *Il existe une fonctionnelle  $E[\rho]$  tel que la valeur minimale de cette fonctionnelle représente l'énergie exacte de l'état fondamental correspondant à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_{fond}(\vec{r})$ .*

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

Avec 
$$F_{HF}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

Où  $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$  : est la fonctionnelle universelle pour un système à plusieurs électrons.

$T_e[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique de l'électron.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  : est l'interaction électron-électron.

Malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$ , car le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn à l'inconvénient de l'application directe dans la pratique, car la forme de la fonctionnelle  $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. La question qui se pose donc est : comment déterminer la fonctionnelle  $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$  de manière plus simple ?

### 5.2. Equations de Kohn-Sham

"Walter Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998 [12] pour le calcul des propriétés électroniques des solides basé sur la DFT". La DFT est une approche universelle du problème de nombreux corps de la mécanique quantique. Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie totale  $E$  d'un gaz d'électrons en interaction inhomogène en présence d'un potentiel externe est une fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  tel que  $\rho(\vec{r})$  paramétrise de manière unique le principe variationnel pour l'énergie totale  $E$  du système.

Dans la manière conventionnelle de mettre en œuvre le principe variationnel dans la DFT, le système d'électrons en interaction est uniquement attribué à un système fictif d'électrons sans interaction avec la même densité électronique totale. Plus précisément, Kohn et Sham ont décomposé la fonction variationnelle inconnue :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (10)$$

Où :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$V_{ext}$  : est le potentiel externe désigne l'interaction électron-noyau.



## Chapitre I : Étude théorique, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : est le terme de Hartree représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

L'équation de Schrödinger à résoudre par l'approche de Kohn et Sham s'écrit :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_c(\rho(\vec{r})) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (11)$$

Avec le potentiel de Hartree (Potentiel d'interaction entre les électrons) :

$$V_c(\rho(\vec{r})) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (12)$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (13)$$

Le terme  $\varepsilon_i$  représente les énergies propres de Kohn-Sham.

La densité électronique de Kohn-Sham est obtenue par la somme de tous les états occupés, c'est-à-dire en remplissant les orbitales de KS (avec une énergie croissante) :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (14)$$

Les potentiels  $V_c[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  sont calculées de manière itérative avec une densité électronique de départ, donc les équations de Kohn-Sham sont résolues de façon auto-cohérente pour obtenir la densité de l'état fondamental.

La forme exacte de la fonctionnelle  $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$  et donc du potentiel  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  n'est pas connue et il faut faire des approximations pour lesquels le problème d'échange et de corrélation peut être résolu [13].

### 6. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour résoudre les équations de KS et trouver la forme exacte de la fonctionnelle  $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ , diverses approximations de cette énergie peuvent être utilisées. Deux principales approximations sont développées, parmi celles-ci l'approximation de la densité locale (Local Density Theory : LDA) et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximations : GGA). Elles sont généralement basées sur les propriétés du gaz d'électrons libres, et reposent principalement sur une fonctionnelle intermédiaire appelée fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ , qui est définie en chaque point de l'espace du système par :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} dV \quad (15)$$

### 6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation la plus courante pour le calcul des termes d'échange et de corrélation est la LDA. Cette approximation suppose que la densité électronique change assez lentement à l'intérieur du système, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène. Ainsi, le potentiel d'échange et de corrélation en tout point de l'espace est remplacé par un gaz homogène d'électrons en interaction. La densité du gaz électronique est la même dans tous les points. Cela permet de donner des expressions précises en interpolant les calculs Monte Carlo [14].

La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (16)$$

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

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en une énergie d'échange  $\varepsilon_x^{hom} [\rho(\vec{r})]$  et une énergie corrélation  $\varepsilon_c^{hom} \rho(\vec{r})$ .

$$\varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom} [\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom} [\rho(\vec{r})] \quad (17)$$

Avec :  $\varepsilon_x [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$  calculée par la fonctionnelle d'échange de Dirac [15].

Les valeurs précises de  $\varepsilon_c^{LDA} [\rho(\vec{r})]$  sont obtenue par des calculs quantiques Monte-Carlo de Ceperley et Alder. Ces valeurs sont interpolées par Vosko, Wilk et Nusair [16] et puis par Perdew et Zunger [17] pour obtenir finalement la forme analytique de  $E_c^{LDA} [\rho(\vec{r})]$ .

En prenant en compte le spin de l'électron, on parle alors d'approximation LSDA et la fonctionnelle d'échange devient [17] :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] d\vec{r} \quad (18)$$

Cependant, l'approximation LDA permet d'obtenir de bons résultats. Celle-ci tend en fait à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, au final, d'obtenir des bonnes valeurs pour l'énergie d'échange-corrélation. Généralement la LDA sous-estime les paramètres de maille [18] avec une erreur faible de l'ordre de 1 à 2 %, mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der Waals sont mis en jeu [19].

### 6.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximations : GGA) [20] est introduite afin d'améliorer les résultats de la LDA. Dans l'approximation locale, le

## Chapitre I : Étude théorique, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que la GGA considère une combinaison entre la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  en chaque point et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ , c'est-à-dire sa dérivée première.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (19)$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  Étant la fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Dans le cas d'un spin polarisé [21]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), \nabla\rho^\uparrow(\vec{r}), \nabla\rho^\downarrow(\vec{r})] d\vec{r} \quad (20)$$

Il existe différentes paramétrisations de la GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (GGA-PW) [22] et Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [21].

Elle donne de bons résultats et améliore le calcul des propriétés comme l'énergie de cohésion, le paramètre de maille et le module de compressibilité. Cependant, la valeur du gap pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par la méthode GGA classiques. D'autres approximations sont introduites pour l'amélioration du gap énergétique.

Tran et Blaha [23] ont proposé une approche alternative pour améliorer l'énergie de gap par la modification du potentiel de Becke et Johnson, note BJ [24] et qui est représenté par la relation suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(\vec{r}) = v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (21)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  : représente le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) [25], qui a été proposé au model du potentiel de coulomb crée par l'échange de trou.

$t_\sigma(\vec{r})$  : est la densité d'énergie cinétique.

$\rho_\sigma(\vec{r})$  : est la densité électronique dépendante du spin.

En 2007 Tran et Blaha [23, 26] ont introduit un nouveau paramètre dans le potentiel de BJ c'est le potentiel modifié (TB-mBJ) donné par l'expression suivante :

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2 t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (22)$$

Avec :  $c = \alpha + [\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3r]^{\frac{1}{2}}$

Ou  $V_{cell}$  : est le volume de la cellule unitaire.

$\alpha$  et  $\beta$  : sont les paramètres libres dont leurs valeurs sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$  selon l'ajustement des résultats expérimentaux.

### 7. Résolution des équations de Kohn-Sham

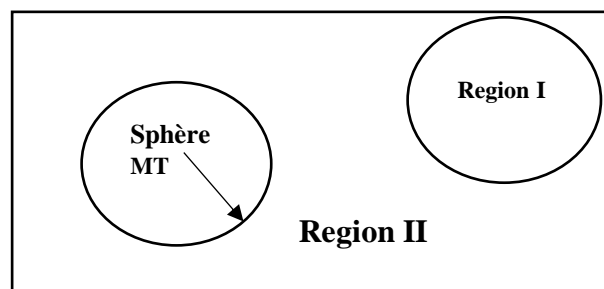
Il existe plusieurs méthodes pour la résolution des équations de Kohn-Sham basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et par les fonctions d'ondes prises comme bases. A titre d'exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO signifie orbitales de type Muffin-Tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), FP-LAPW indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) et la dernière PW/PP signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plan Waves / Pseudo Potentiel).

La partie suivante traite et éclairci la méthode utilisée dans ce travail qui est celle du potentiel complet avec ses successives améliorations. Une présentation d'abord de la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis celle des ondes planes linéarisées (LAPW) et enfin celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

#### 7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [27] a introduit les ondes planes augmentées (APW) comme fonction de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la DFT.

Dans la méthode APW la cellule unitaire est divisée en deux types de région : (I) des sphères centrées autour de tous les sites atomiques  $r_\alpha$  avec un rayon  $R_\alpha$  dans lesquelles les fonctions d'ondes sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger et (II) une région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle. Dans cette dernière, les fonctions de bases sont des ondes planes [12].



*Figure 1 : Répartition des cellules atomiques unitaire en sphères muffin tin (I) et en région interstitielle (II).*

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par une fonction d'onde s'écrivant sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (23)$$

Où  $\Omega$  : Est le volume de la maille unitaire.

$C_G$  ,  $A_{l,m}$ : sont les coefficients du développement des ondes planes.

$Y_{l,m}(\vec{r})$ : Les harmoniques sphériques.

$\vec{G}$  : Le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{K}$  : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

$U_l(\vec{r})$ : La solution radiale de l'équation :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (24)$$

Pour la construction de ces fonctions, l'approximation de « Muffin-Tin » est utilisée, c'est-à-dire que le potentiel est supposé être à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère atomique mais constant à l'extérieur.

Des fonctions de type atomique sont utilisées dans la région (I) mais des ondes planes dans la région (II). Chaque onde plane est augmentée par des ondes partielles atomiques correspondantes, c'est-à-dire des solutions de type atomique à l'intérieure de chaque sphère atomique consistant en une fonction radiale  $U_l$  multipliée par des harmoniques sphériques [28].

L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'y a pas de continuité et l'autre problème qui se pose est qu'il faut trouver la fonction d'onde pour chaque valeur d'énergie  $E_l$ , ce qui rend le temps de calcul très long. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Anderson [29] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

## 7.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique de l'hamiltonien, des méthodes linéarisées ont été inventées au milieu des années 70 par Anderson et Koelling et Arbman [30]. Sur la base d'une idée proposée par Marcus, les fonctions de bas  $U_l(\vec{r})$  dans les Muffin-Tin étaient complétées par leurs dérivées énergétiques  $\dot{U}_l(\vec{r})$ .

La fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [ A_{l,m} U_l(\vec{r}) + B_{l,m} \dot{U}_l(\vec{r}) ] Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (25)$$

Avec  $\dot{U}_l(\vec{r}) = \frac{d U_l}{d E_l}$

Où :  $A_{l,m}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $U_l$

$B_{l,m}$  Sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{l,m}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW, mais à l'intérieure des sphères sont mieux adaptés que les fonctions APW.

Les fonctions  $U_l(\vec{r})$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = r U_l(\vec{r}, E_l) \quad (26)$$

Cette méthode est très bonne et plus précise, mais le problème majeur est la lourdeur et le temps de calcul.

### 7.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plan Waves) fournit une base plus précise pour le calcul des structures de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode garde la division de l'espace en deux zones, la première est la sphère Muffin-Tin et la deuxième est la région interstitielle. Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques  $U_l(\vec{r})$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\vec{r})$  [29].

Les fonctions radiales peuvent être développées en fonction de la dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\vec{r})$  comme suit :

$$U_l(\vec{r}, E) = U_l(\vec{r}, E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(\vec{r}, E) + O(\vec{r}, E)^2 \quad (27)$$

Avec :  $O(\vec{r}, E)^2$  est l'erreur quadratique commise.

La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées.
- 2- La détermination des coefficients  $A_{l,m}$  et  $B_{l,m}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Elles sont plutôt développées en harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et il est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_k e^{i\vec{k}r} & r < R_\alpha \\ \sum_{l,m} V_{l,m} Y_{l,m}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (28)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_k e^{i\vec{k}r} & r < R_\alpha \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m} Y_{l,m}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (29)$$

La méthode FP-LAPW est une technique largement utilisée avec une efficacité de calcul pour simuler les propriétés électroniques des matériaux basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En raison de sa grande précision, il est largement admis qu'elle fournit la réponse de la fonction d'onde prise en compte avec une grande précision.

### 8. Code wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé le code WIEN, pour calculer les propriétés du solide. C'est un code développé par une équipe de l'université technique d'Autriche (Vienna university of Technology, Austria) sous la direction des professeurs : P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin et collaborateurs. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont WIEN97 [31], qui est par la suite amélioré pour donner le Wien2k [32].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par « C-Shell Scripts » décrit ci-dessous [32].

#### 8.1. Initialisation

**NN** : Détermine les distances entre tous les atomes jusqu'à deux fois la distance de plus proches voisins. En outre, il vérifie les sphères qui se chevauchent et émet un message d'erreur si les sphères se chevauchent.

**SGROUP** : Vérifie la structure et détermine le groupe d'espaces. Il regroupe les atomes en ensembles d'équivalents selon les positions de Wyckoff du groupe spatial correspondant. En outre, il vérifie et détermine la cellule la plus petite possible (primitive) et crée le fichier de structure correspondant si nécessaire. Par exemple, considérons la structure NaCl comme une structure cubique primitive avec quatre atomes de Na et quatre atomes de Cl, il crée automatiquement une cellule FCC primitive avec un seul atome de Na et de Cl.

**LSTART** : programme qui permet de générer les densités atomiques et déterminer comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est-à-dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales...)

**SYMMETRY** : Trouve les opérations de symétrie du groupe spatial ainsi que le groupe de symétrie ponctuelle de chaque atome et l'expansion LM correspondante pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Génère un maillage équidistant décalé ou non décalé avec une densité spécifiée par l'utilisateur dans la partie irréductible de la ZB.

**DSTART** : Superpose les densités atomiques et crée la densité de départ pour le cycle SCF.

### 8.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Calcule le potentiel de Coulomb et le potentiel  $V_{xc}$  à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcule les valeurs propres de valence et de semi-cœur et vecteurs propres à tous les points  $k$  demandés.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les valeurs propres et la densité du cœur.

**MIXER** : Additionne les densités de cœur et de valence et mélange les densités totales avec les densités des itérations précédentes.

Une fois le calcul auto-cohérent atteint, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide.

### 8.3. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés se fait à l'aide des programmes :

**OPTIMISE** : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

**TETRA** : Calcule la densité d'état totale et partielle.

**SPAGHETTI** : Calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**OPTIC** : Calcule les propriétés optiques.

**XSPEC** : Calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

L'organigramme itératif du code wien2k est représenté dans la figure 2, ce code est divisé



# Chapitre I : Étude théorique, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

en deux parties : la première partie (à gauche) sont les dossiers d'entrée, tandis que la deuxième partie (à droite) exécute le calcul self-consistent (SCF).

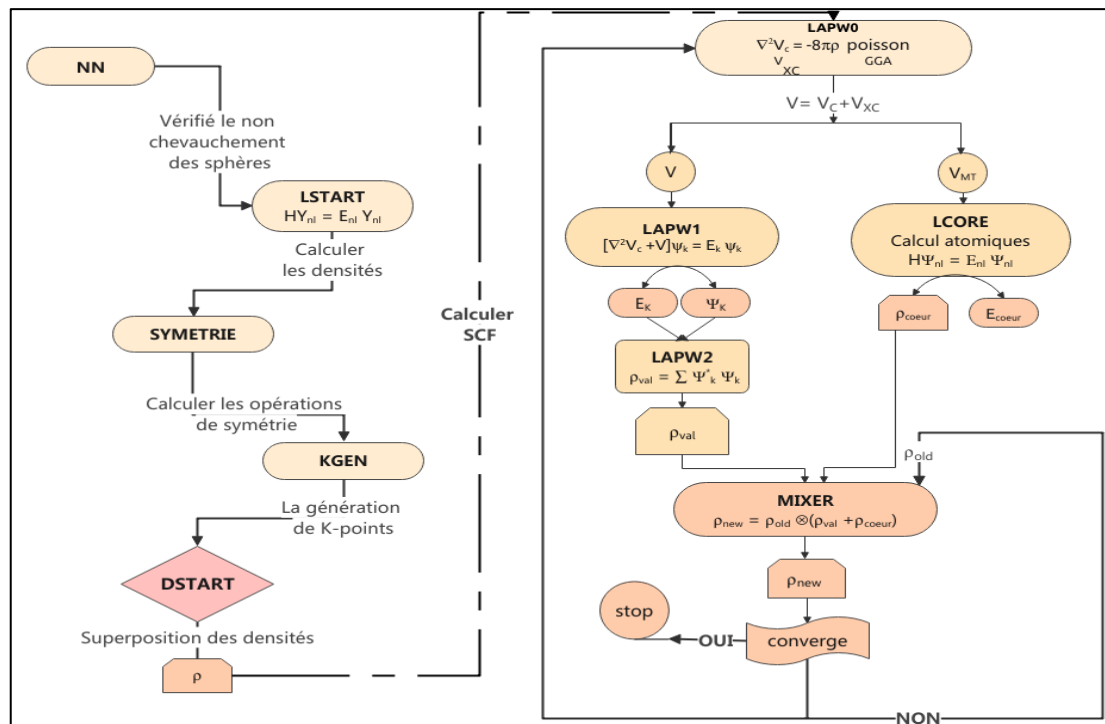


Figure 2 : Organigramme du programme Wien2k.

### Références

- [1] A.mahmoudi, “L’évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents,” UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM, 2016.
- [2] E. Schrodinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem,” in *ANNALEN DER PHYSIK VIERTE FOLGE. BAND 80*, 1926, pp. 437–490. doi: 10.1007/978-3-662-47059-6\_13.
- [3] M. Born and R. J. Oppenheimer, “On the Quantum Theory of Molecules,” *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [4] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930, doi: 10.1007/BF01340294.
- [5] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1927.
- [6] CHR. Møller and M. S. Plesset, “Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems,” *Eur. J. Cardio-thoracic Surg.*, vol. 46, no. 6, pp. 618–622, 1934.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” vol. 136, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Korean J. Physiol. Pharmacol.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [9] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1927, doi: 10.1017/S0305004100011683.
- [10] E. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 73–79, 1928, doi: 10.1007/BF01351576.
- [11] G. Giuliani and G. Vignale, “Density functional theory,” *Quantum Theory Electron Liq.*, pp. 327–404, 2010, doi: 10.1017/cbo9780511619915.008.
- [12] K. Schwarz, “From APW to LAPW to (L)APW+lo,” 2002.
- [13] K. Schwarz, “DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k,” *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 2, pp. 319–328, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00213-5.
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [15] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980, doi: 10.1139/p80-159.

- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 689–746, 1989.
- [19] Virginie Trinite, “Etude ab initio et simulation ` a 1 ’ Echelle atomique des transitions de phase du titane . Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de 1 ’ Ecole Polytechnique Spécialité : Physique - Sciences des Matériaux Etude théorique des phases du titane par,” *Phys. [physics]. Ec. Polytech. X*, p. 217, 2010.
- [20] O. Sinanoğlu and K. A. Brueckner, *Three approaches to electron correlation in atoms*. New Haven: Yale University Press, 1970.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [22] J. P. Perdew and Yue Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy (Physical Review B (1992) 45 (13244) DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244),” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 723, pp. 13 244-13 249, 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.98.079904.
- [23] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, pp. 5–8, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [24] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A simple effective potential for exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 22, 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [25] A. D. Beck and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,” *Gen. Phys.*, vol. 39, no. 8, pp. 165–234, 1988, doi: 10.1201/b20951-15.
- [26] H. Jiang, “Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 13, 2013, doi: 10.1063/1.4798706.
- [27] J. C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 846–851, 1937.
- [28] P. Blaha and P. Blaha, “WIEN2k : An APW + lo program for calculating the properties of solids,” no. February, 2020, doi: 10.1063/1.5143061.
- [29] O. Krogh Anderson, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, 1975.
- [30] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper,” *Phys. F Met. Phys.*, vol. 5, pp. 2041–2054, 1975.

[31] S. Pseudopotentials, “No Title,” vol. 42, pp. 662–665, 1979.

[32] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, vol. 1. 2021.

## *Chapitre II :*

*Contexte général :*

*L'oxyde de titane  $TiO_2$*

*"Science....*

*Never solves a problem without creating ten more*

*Ne résout jamais un problème sans créer dix autres."*

*George Bernard Shaw*

*Le présent chapitre est réservé à une étude bibliographique générale sur les principales structures du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et ses propriétés électroniques et optiques utiles à la compréhension de ce document, ainsi que l'effet du dopage sur les propriétés optiques. Un intérêt particulier est accordé à la présentation de ses différents domaines d'applications*

### 1. Introduction

Le dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub> a attiré l'attention des scientifiques, lorsque Fushijima et Honda, en 1971 ont révélé l'effet de la photo-électrochimie du TiO<sub>2</sub> en l'utilisant comme anode [1].

Wang et al. [2] ont utilisé TiO<sub>2</sub> pour fabriquer un photodétecteur ultraviolet (UV) et ont signalé qu'il est plus efficace que les photodétecteurs UV au silicium (Si), au nitrure de gallium (GaN) et à l'oxyde de zinc (ZnO). Cependant, dans la technologie des cellules solaires, le TiO<sub>2</sub> a des applications limitées en raison de sa nature semi-conductrice à large bande interdite (> 3 eV). Il est principalement utilisé comme fenêtre/substrat solaire pour la technologie des cellules solaires à couches minces [3].

Ces dernières années 2002 et 2003 [4,5], de nombreux résultats de recherche montrent que l'implantation ionique de métaux de transition 3d, tels que V, Cr et Fe, déplace le bord d'absorption vers la région visible, en augmentant ainsi la photo-activité du TiO<sub>2</sub> dans cette région. De plus, TiO<sub>2</sub> est largement utilisé dans diverses applications, de la pigmentation aux cellules solaires colorant.

### 2. Propriétés structurales du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un membre important de la famille des semi-conducteurs de type n. Il existe sous plusieurs formes cristallographiques : rutile, anatase, brookite, columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite. Les trois premières (Figure 1) existent dans la nature : Rutile, Anatase et Brookite, tandis que les autres sont obtenues par synthèse [3].



(a)



(b)



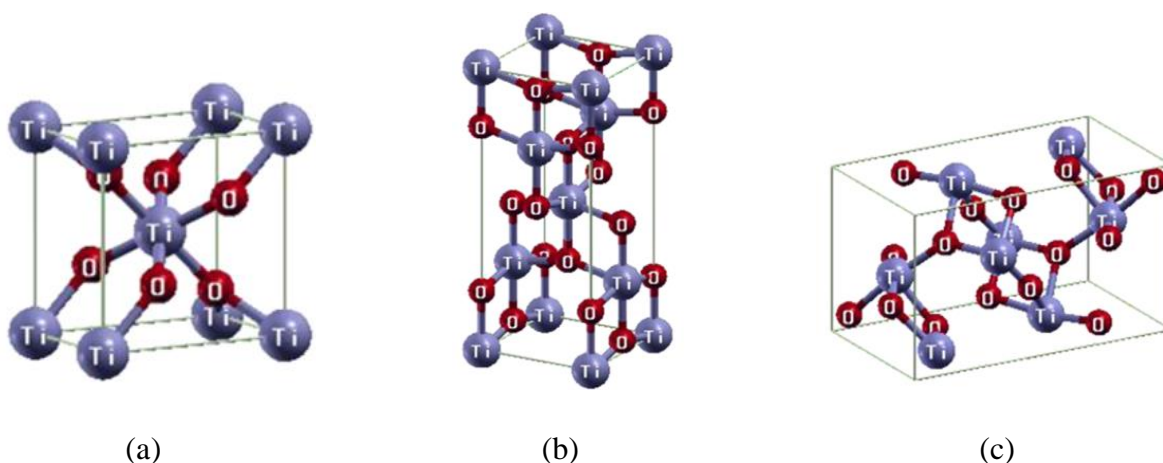


(c)

**Figure 1 :** Images de : a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite. [6].

Le TiO<sub>2</sub> est généralement cristallisé sous forme anatase à basse température, lorsque celle-ci augmente, cette phase métastable est transformée en une phase rutile plus stable grâce à de fortes liaisons entre les cations Ti<sup>+4</sup> et les anions O<sup>-2</sup> [7].

Les trois polymorphes les plus connus du dioxyde de titane sont le rutile et l'anatase de structure tétragonale et la brookite de structure orthorhombique avec les groupes spatiaux (P4<sub>2</sub>/mm), (I4<sub>1</sub>/amd) et (Pbca) respectivement. Dans la structure rutile chaque atome de titane est lié à six atomes d'oxygène dans la cellule unitaire formant un octaèdre de TiO<sub>6</sub>. La structure anatase est similaire mais légèrement plus déformée que le rutile. La brookite a une cellule orthorhombique, bien que les distances interatomiques et les angles de liaison O – Ti – O soient similaires à ceux du rutile et de l'anatase [8]. La figure 2 représente les trois géométries des trois phases.



**Figure 2 :** Structure cristalline de TiO<sub>2</sub> dans la phase : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite [3].

## Chapitre II : Contexte général : L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Les positions de Wyckoff du TiO<sub>2</sub> dans les trois géométries sont répertoriées dans le tableau 1[3].

**Tableau 1 :** Positions des atomes de Titane (Ti) et d'oxygène (O) dans chaque structure de TiO<sub>2</sub>.

Structure	Position	
	Ti	O
<b>Rutile</b>	(0, 0, 0); (½, ½, ½)	± (u, u, 0); ± (u + ½, ½ - u, ½)
<b>Anatase</b>	(0, 0, 0); (½, ½, ¼); (½, ½, ½); (½, 0, ¾)	(½, 0, u - ¼); (0, ½, ¼ - u); (½, ½, ½ - u); (0, 0, u); (0, ½, ¼ + u); (½, 0, ¾ - u); (0, 0, $\bar{u}$ ); (½, ½, ½ + u).
<b>Brookite</b>	(0.129, 0.104, 0.138)	(0.006, 0.093, - 0.199) ; (0.237, 0.161, 0.461)

Les principales propriétés structurales des trois phases du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant [9] :

**Tableau 2 :** Propriétés structurales des trois polymorphes de TiO<sub>2</sub> :

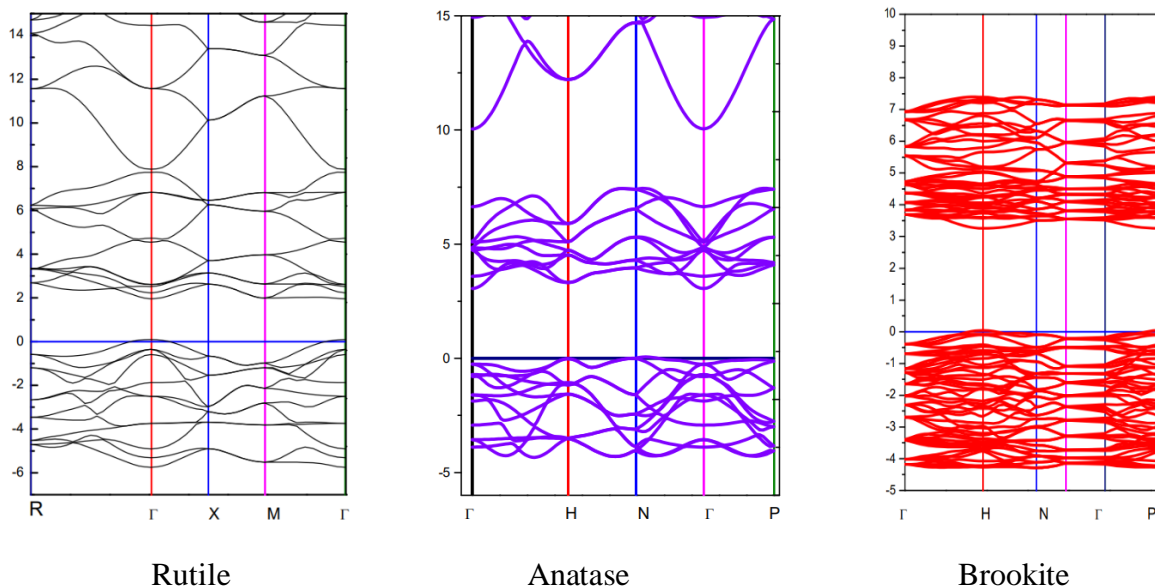
Polymorphe de TiO <sub>2</sub>	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Structure</b>	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	a = 4.5845	a = 3.7842	a = 9.184
	b = a	b = a	b = 5.447
	c = 2.9533	c = 9.5136	c = 5.145

### 3. Propriétés électroniques du dioxyde de titane

#### 3.1. Structure de bande

Les propriétés électroniques du dioxyde de titane varient selon le polymorphe étudié. C'est un semi-conducteur à large gap [10], La largeur de la bande interdite (band gap) à température ambiante pour le rutile, l'anatase et la brookite sont 3.0 eV, 3.2 eV et 3.14 eV respectivement.

La figure 3 donne la structure de bande calculée, pour les trois phases de TiO<sub>2</sub> par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA + mBJ [11].



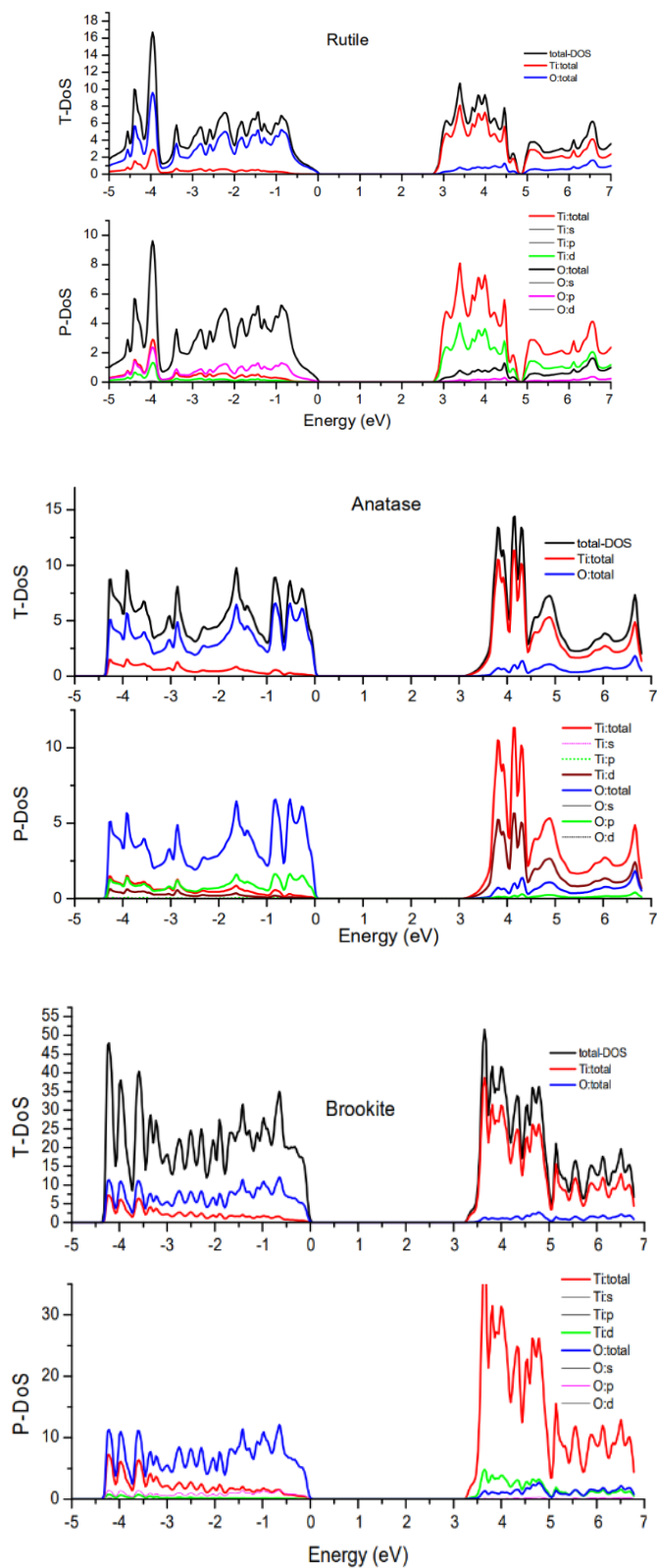
**Figure 3 :** Structures de bandes de TiO<sub>2</sub> calculées pour la phase rutile, anatase et brookite [11].

La figure montre que la phase rutile à une bande interdite directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont au même point  $\Gamma$ . Pour la phase brookite, ces valeurs sont au point H. Pour la phase Anatase, le TiO<sub>2</sub> a une bande indirecte, le minimum de la bande de conduction est à  $\Gamma$  et le maximum de la bande de valence est au point N.

### 3.2. Densité d'états

La densité totale d'état est dominée par les orbitales O dans la bande de valence et par les orbitales Ti dans la bande de conduction comme le montre la figure 4 [11].

La densité partielle montre que l'orbitale Ti-d domine la bande de conduction pour des énergies supérieures à 2,68 eV pour le rutile, à 3,044 eV pour l'anatase et 3,18 eV pour la brookite. L'orbitale O-p est dominante dans la bande de valence pour les trois phases



**Figure 4 :** Densité d'états total et partielle de  $\text{TiO}_2$  pour le rutile, l'anatase et la brookite calculé avec mBJ [11].

### 4. Propriétés optiques

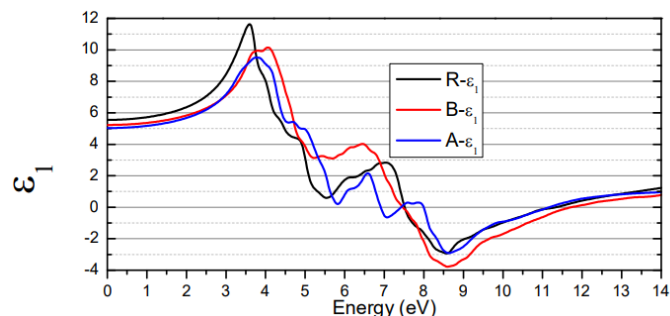
Les études actuelles sur les propriétés optiques du rutile, de l'anatase et de la brookite du TiO<sub>2</sub> sont liés principalement aux paramètres optiques tels que : la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , la conductivité  $\sigma(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et le spectre de perte d'énergie.

#### 4.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique joue un rôle très important dans les propriétés optiques car elle est directement associée à la structure électronique. C'est une fonction complexe qui est la somme des parties réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ . Les paramètres optiques restants peuvent être facilement déterminés à partir de la fonction diélectrique en utilisant les transformations de Kramers-Kronig :

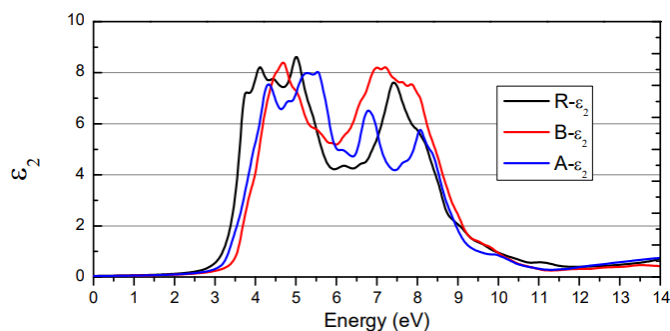
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$$

La figure 5 donne la partie réelle de la fonction diélectrique pour le rutile (R- $\epsilon_1$ ), l'anatase (A- $\epsilon_1$ ) et le brookite (B- $\epsilon_1$ ) [4]. Pour des énergies supérieures à 6,9 eV, l'anatase change de comportement en métallique, ce phénomène se produit à 7,46 eV pour la brookite et 7,52 eV pour le rutile.



**Figure 5** : Partie réelle de la fonction diélectrique pour : R Rutile, A Anatase et B Brookite.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique du rutile, l'anatase et la brookite, sont illustrées dans la figure 6, par les graphes R- $\epsilon_2$ , A- $\epsilon_2$  et B- $\epsilon_2$  respectivement [4]. Elle décrit l'absorption du matériau.



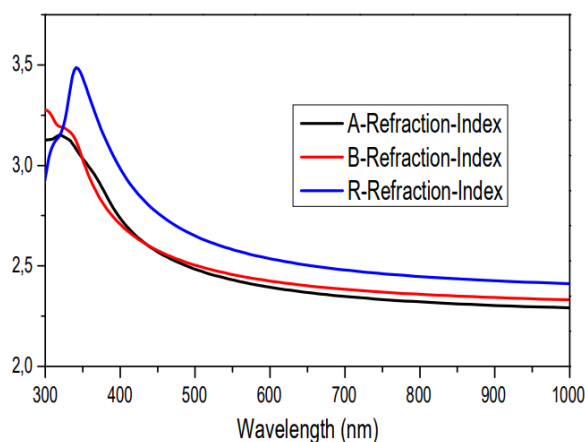
**Figure 6 :** Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour : R Rutile, A Anatase et B Brookite

Les pics majeurs dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent à la transition électronique qui a lieu entre les états O-p dans la bande de valence et les états Ti-d dans la bande de conduction. Cependant, il convient de noter que tout pic dans cette fonction diélectrique ne peut pas illustrer une seule transition car plusieurs transitions peuvent se produire simultanément à la même énergie [4].

### 4.2. Indice de réfraction

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 meilleures [12].

Parmi les trois phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, le rutile à l'indice de réfraction le plus élevé dans la région visible et infrarouge (Figure 7). Les valeurs d'indice de réfraction varient entre 2,5 et 3,5 pour le rutile et entre 2,29 et 3,25 pour la brookite et l'anatase.



**Figure 7 :** Indice de réfraction de TiO<sub>2</sub> pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

### 4.3. Réflectivité

La réflectivité est le rapport de l'énergie de l'onde réfléchie à l'énergie incidente par l'onde transmise en surface. La figure 8 représente la réflectivité du TiO<sub>2</sub> pour les trois phases. Le rutile a la réflectivité la plus élevée.

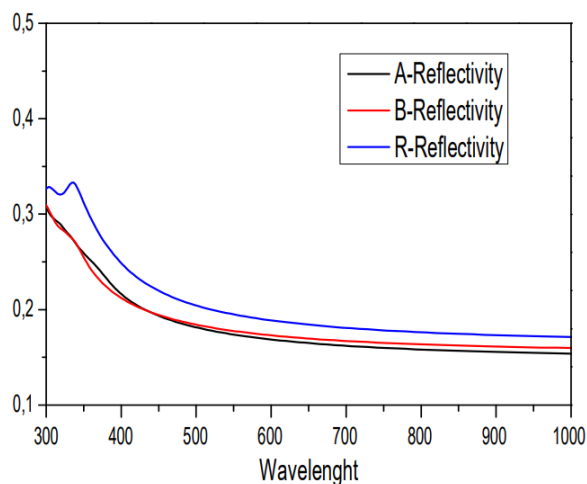


Figure 8 : Réflectivité de TiO<sub>2</sub> pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

### 4.4. Absorption et transmission

L'absorbance du rutile est plus élevée dans la région proche du UV que de la brookite est plus faible. Par contre, la brookite a une transmittance plus élevée et est presque égale à la transmittance de l'anatase pour la longueur d'onde dans la région rouge et infrarouge. Le rutile a la transmittance la plus faible (Figure 9).

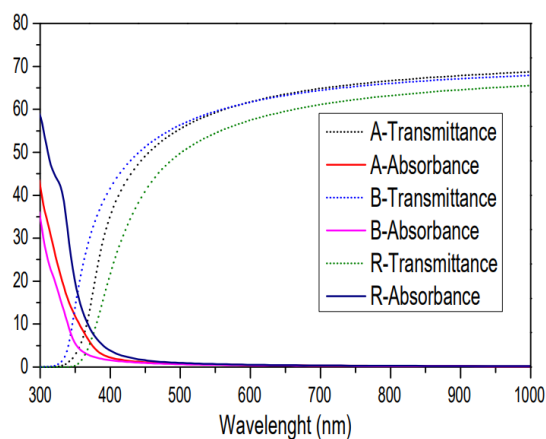


Figure 9 : Absorption transmission du TiO<sub>2</sub> pour : R rutile, A anatase et B Brookite.

### 5. Effet de dopage

Le dioxyde de titane est largement étudié en tant que photocatalyseur le plus prometteur dans les domaines de la production d'hydrogène et la protection de l'environnement en raison de son rendement élevé, son faible coût, sa non-toxicité et de sa photo-stabilité. Malheureusement, le TiO<sub>2</sub> a une large bande interdite, qui ne répond qu'à l'irradiation par la lumière UV et qui ne représente qu'une petite fraction de la lumière solaire, tandis que la lumière visible qui occupe la majeure partie de la lumière solaire ne peut pas être utilisée [13].

Une approche efficace pour étendre le bord d'absorption optique du TiO<sub>2</sub> dans la région visible consiste à le doper avec des métaux de transition, terres rares, .... De nombreux travaux théoriques ou expérimentaux ont été menés pour étudier les effets de dopage des métaux de transition 3d : V [14], Cr [15], Mn [15][16], Fe [16][17], Co [15][17], Ni [18], Cu [19] et Zn [14-21]. Ce qui favorise l'efficacité photocatalytique et étend la réponse optique de l'ultraviolet à la région visible [21].

Le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti<sup>4+</sup>) ou anionique (remplacement de l'ion O<sup>2-</sup>) peut modifier les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub>. Dans ce cas il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> [22].

Par exemple, Dholam et al ont rapporté l'étude de la production d'hydrogène par séparation photocatalytique de l'eau à l'aide d'un photocatalyseur en couches minces composites à base de TiO<sub>2</sub> dopé au Cr ou Fe [23]. Lin et al ont étudié l'activité photocatalytique en lumière visible du TiO<sub>2</sub> dopé par le Ni à partir de calculs ab initio, les résultats calculés ont indiqué que le Ni crée une série de niveaux d'énergie d'impureté, ce qui peut être responsable au décalage du bord d'absorption optique vers le rouge et de l'activité photocatalytique dans le visible [24]. Tan et al. ont étudié l'absorption dans le visible et l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> codopé par Mo et N et ont trouvé que l'échantillon codopé présentait de meilleures performances d'absorption que l'échantillon monodopé dans la région visible [25]. Chen et al ont étudié les propriétés électroniques et photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> anatase dopé au Fe par DFT et a montré que l'influence des impuretés Fe sur la structure électronique du système est localisée [26].



### 6. Applications

#### 6.1. Produit pharmaceutiques et cosmétiques

$TiO_2$  est largement utilisé comme pigment pour la coloration de différents produits dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques. L'objectif principal est de fournir un produit de couleur appropriée qui provoque des sensations subjectives agréables chez le consommateur final, sur la base de la réfraction provoquée par le pigment ajouté. Les caractéristiques du dioxyde de titane donnent des couleurs intéressantes et permettent de nouvelles propriétés aux produits pharmaceutiques avec de très petites quantités de pigments.

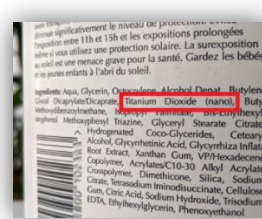
Il existe de nombreux produits dans ce domaine qui contiennent du dioxyde de titane, notamment : shampoings, lotions, crèmes, savons, crèmes solaires, dentifrices, [6].



(a)



(b)



(c)

*Figure 10 :  $TiO_2$  comme : (a) savon [27], (b) et (c) Produit cosmétiques [28].*

#### 6.2. Pigments

L'utilisation du pigment de dioxyde de titane dans les industries de peinture et de revêtement est très étendue, là où d'autres pigments ont été remplacés. Étant donné que les revêtements sont appliqués en couches minces, une quantité relativement élevée de pigment doit être utilisée pour obtenir un masquage. Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé comme pigment dans les peintures, revêtements, plastiques, encres.... Il entre également, pour la même raison, dans la composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le  $TiO_2$  est un colorant alimentaire (E171) [29].

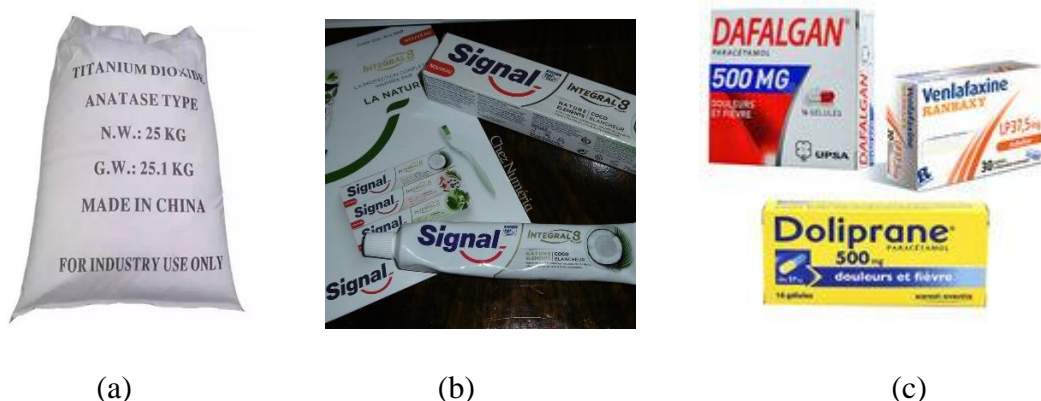


Figure 11 :  $TiO_2$  comme : (a) Pigment [31], (b) Dentifrice [32] et (c) Médicaments [33].

### 6.3. Autonettoyants

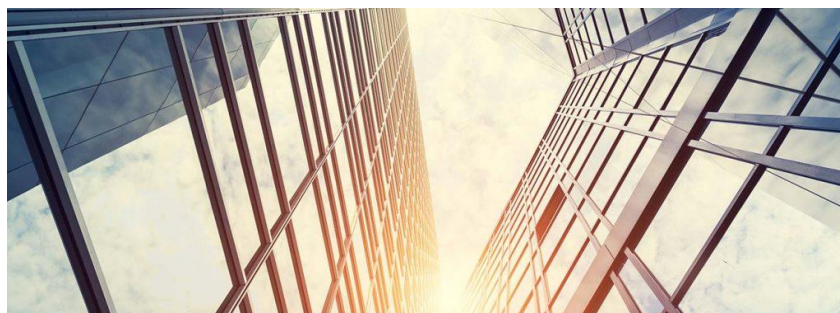
Le rayonnement solaire est l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil, y compris les ultraviolets (UV), les infrarouges et la lumière visible. La plupart des UV sont filtrés par les différentes couches de l'atmosphère avant d'arriver sur Terre, mais une infime partie nous parvient. Quand ces UV atteignent le  $TiO_2$ , ils causent une réaction électrochimique qui active le composé, produisant des radicaux libres. Ces radicaux libres peuvent décomposer les polluants et dégrader les micro-organismes, les bactéries, les champignons et les virus avant de se disperser.

M. Nadagouda et ses collègues ont publié un article [33] dans lequel ils passent en revue les publications traitant du  $TiO_2$ . Ils ont conclu que les surfaces antibactériennes composées de  $TiO_2$  pourraient être utilisées dans les hôpitaux, ainsi que dans le secteur de l'agro-alimentaire, de la céramique et l'assainissement de l'environnement.

### 6.4. Des surfaces à nettoyage accrue

Le Professeur Michael Vergöhl de l'institut allemand Fraunhofer IST a remarqué que « si vous appliquez une fine pellicule de dioxyde de titane sur une surface en verre, comme l'écran d'un smartphone, les traces de doigts et de gras disparaissent peu à peu de l'écran, sans aucune intervention extérieure. »

Cela signifie donc qu'un revêtement composé de nanoparticules de  $TiO_2$  peut faciliter le nettoyage manuel et permettre de nettoyer plus efficacement les surfaces difficiles à nettoyer, comme les fenêtres d'un gratte-ciel [34].



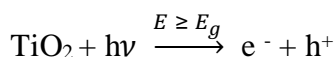
*Figure 12 : Fenêtres d'un gratte-ciel*

Les chercheurs du monde entier s'intéressent à la création de revêtements qui pourront servir à différentes applications, des fenêtres d'immeubles qui bénéficient d'une excellente luminosité naturelle aux surfaces de travail que l'on retrouve dans les hôpitaux, sans oublier les cuisines qui pourraient être exposées aux rayons UV. L'entreprise canadienne NanoFixIt a mis au point un liquide protecteur d'écrans grâce aux propriétés autonettoyantes du TiO<sub>2</sub> [35].

### 6.5. Photocatalyse

Fujishima en 1967 alors qu'il était étudiant à l'université de Yokohama observa l'apparition de bulles de gaz (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) à la surface d'une électrode d'oxyde de titane plongée dans une solution aqueuse sous une forte irradiation et en présence d'une électrode de platine [35].

Ce processus repose sur L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semiconducteur (TiO<sub>2</sub>) a pour effet du passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



En présence de dioxygène jouant le rôle d'accepteur d'électron, les électrons se recombinent pour former des ions superoxydes O<sup>-2</sup>. Ainsi que les trous h<sup>+</sup> réagissent avec les donneurs d'électron comme l'eau, les anions OH<sup>-</sup> ou encore les produits organiques R adsorbés à la surface du titane pour produire des radicaux hydroxyles OH et R.

L'activité photocatalytique dépend de plusieurs facteurs [36] :

1. La propriété d'absorption de la lumière du matériau.
2. La vitesse de réduction ou d'oxydation à la surface.
3. La vitesse de recombinaison des électrons et des trous dans le matériau.

## Chapitre II : Contexte général : L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

---

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [37]. Les UV adsorbés à la surface du TiO<sub>2</sub> nanométrique permettent d'oxyder l'eau en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima) [38].

### 6.6. Cellules solaires

Le TiO<sub>2</sub> est le premier oxyde utilisé dans les cellules à oxyde nanocristallin et jusqu'à aujourd'hui cet oxyde semi-conducteur a conduit aux meilleures performances, le rendement obtenu sous éclairage est de 11,2% pour le système le plus efficace. Ces performances sont toujours obtenues avec une couche poreuse de TiO<sub>2</sub> frittée à haute température [39].



*Figure 14 : Cellules solaires.*

### Références

- [1] FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semi-conductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] W. J. Wang *et al.*, “Metal-insulator-semiconductor-insulator-metal structured titanium dioxide ultraviolet photodetector,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 4, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/4/045102.
- [3] M. Mohamad, B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, and R. Hussain, “A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 405–414, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.027.
- [4] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, and M. Anpo, “Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 257–261, 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00051-5.
- [5] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, and M. Anpo, “Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO<sub>2</sub> catalysts: Fe ion-implanted TiO<sub>2</sub>,” *Catal. Today*, vol. 84, no. 3–4, pp. 191–196, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00273-6.
- [6] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, and F. Vaca, “A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 05, no. 07, pp. 441–458, 2014, doi: 10.4236/msa.2014.57048.
- [7] G. Samira and D. Sara, “memoire de Master en Physique des matériaux,” Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2018.
- [8] K. Sohlberg, X. Nie, S. Zhuo, and G. Maeng, “Doping of TiO<sub>2</sub> polymorphs for altered optical and photocatalytic properties,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2009, doi: 10.1155/2009/294042.
- [9] Joseph R. Smith, “TiO<sub>2</sub> Structures,” *University of Colorado*, 2020. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (accessed Jun. 10, 2022).
- [10] P. Simon, P. S. Synth, P. Simon, and Y. Leconte, “Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique To cite this version : Docteur de l'Université Paris Sud XI,” 2011.
- [11] A. Mohamed, A. El Houssine, F. Nejmaa, and B. Ibrahim, “Ab-initio Study of Electronic, Optical and Thermoelectric properties of TiO<sub>2</sub> phases using mBJ approximation,” *6th Int. Conf. Optim. Appl. ICOA 2020 - Proc.*, pp. 4–8, 2020, doi: 10.1109/ICOA49421.2020.9094485.
- [12] LAIDI Khadra, “Memoire de master PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS,” UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN, 2019.
- [13] M. Guo and J. Du, “Electronic and optical properties of C-codoped TiO<sub>2</sub>: A first-principles gga+u investigation N,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 27, no. 23, pp. 1–10, 2013,

- doi: 10.1142/S0217979213501233.
- [14] W. Reinhardt, "Zum frühen Deichbau im niedersächsischen Küstengebiet," *Probl. der Küstenforsch. im südlichen Nord.*, vol. 15, pp. 29–40, 1984. REVOIR LA REF
- [15] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 2, pp. 91–105, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00335-6.
- [16] G. Shao, "Red Shift in Manganese- and Iron-Doped TiO : A DFT + U Analysis Red Shift in Manganese- and Iron-Doped TiO 2 : A DFT + U Analysis," *J. Phys. Chem.*, vol. 113, no. March, pp. 6800–6808, 2009.
- [17] L. A. Errico, M. Rentería, and M. Weissmann, "Theoretical study of magnetism in transition-metal-doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>- $\delta$ ," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 18, pp. 1–8, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.184425.
- [18] M. Manzoor, A. Rafiq, M. Ikram, M. Nafees, and S. Ali, "Structural, optical, and magnetic study of Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol–gel method," *Int. Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1007/s40089-018-0225-7.
- [19] X. J. Yang, S. Wang, H. M. Sun, X. B. Wang, and J. S. Lian, "Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 2, pp. 504–509, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63631-7.
- [20] M. J. Pawar and V. B. Nimbalkar, "Synthesis and phenol degradation activity of Zn and Cr doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," vol. 2, no. 1, pp. 3–8, 2012.
- [21] K. Song, X. Han, and G. Shao, "Electronic properties of rutile TiO<sub>2</sub> doped with 4d transition metals: First-principles study," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 118–124, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.077.
- [22] M. Zineb and M. Khalida, "Étude physique et structurale des poudres nanométriques de TiO<sub>2</sub> pur et dopé au Zn : Effet du dopage," Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 2019. NE SE TROUVE PAS DANS LE TEXTE???
- [23] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, and A. Miotello, "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO<sub>2</sub> composite thin films photocatalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 13, pp. 5337–5346, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.011.
- [24] X. Li, R. Xiong, and G. Wei, "Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO<sub>2</sub>," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 587–591, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.069.
- [25] K. Yang, Y. Dai, and B. Huang, "Understanding photocatalytic activity of S- And P-doped TiO<sub>2</sub> under visible light from first-principles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 51, pp. 18985–18994, 2007, doi: 10.1021/jp0756350.
- [26] Q. L. Chen, B. Li, G. Zheng, K. H. He, and A. S. Zheng, "First-principles calculations on electronic structures of Fe-vacancy-codoped TiO<sub>2</sub> anatase (1 0 1) surface," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 20, pp. 3841–3846, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.07.007.

## Chapitre II : Contexte général : L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

---

- [27] “petit-marseillais.jpg (Image JPEG, 700 × 519 pixels).” <https://d2i94jcvhd3nst.cloudfront.net/wp-content/uploads/2014/02/petit-marseillais.jpg> (accessed Jun. 10, 2022).
- [28] W. France, “Une enquête de Wecf France et Agir pour l’Environnement,” *Wecf France et Agir pour l’Environnement*, 2020.
- [29] L. Armand, “Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases , influence des paramètres physicochimiques,” AgroParisTech, 2013.
- [30] “Anatase Titanium Dioxide with Competitive Price - Chemate Group.” <https://www.chemategroup.com/anatase-titanium-dioxide/> (accessed Jun. 11, 2022).
- [31] “Dentifrice Signal Intégral 8 Coco [test avec trnd] - Chez Nyméria.” <http://cheznymeria.canalblog.com/archives/2018/03/23/36256096.html> (accessed Jun. 10, 2022).
- [32] “Colorant E171 - Les médicaments aussi! - Actualité - UFC-Que Choisir.” <https://www.quechoisir.org/actualite-colorant-e171-les-medicaments-aussi-n24269/> (accessed Jun. 10, 2022).
- [33] C. Han, J. Lalley, D. Namboodiri, K. Cromer, and M. N. Nadagouda, “Titanium dioxide-based antibacterial surfaces for water treatment,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 11, pp. 46–51, 2016, doi: 10.1016/j.coche.2015.11.007.
- [34] “Bientôt des smartphones autonettoyants - TDMA.” <https://tdma.info/fr/bientot-des-smartphones-autonettoyants/> (accessed Jun. 10, 2022).
- [35] A. Fujishima, K. Honda, and J. S. Kikuchi, “No Title,” *Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi)*, vol. 72, p. 108, 1969.
- [36] C. Pighini, “Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.” 2006. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00129329v2/document>
- [37] M. C. Leu and W. Zhang, “Interactive sketch-based digital prototyping by using the level-set method,” *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.*, vol. 3, pp. 257–264, 2007, doi: 10.1115/IMECE200743738.
- [38] E. M. Rossi *et al.*, “Airway exposure to silica-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles induces pulmonary neutrophilia in mice,” *Toxicol. Sci.*, vol. 113, no. 2, pp. 422–433, 2009, doi: 10.1093/toxsci/kfp254.
- [39] LAMINE ZINA, “Etude du semi-conducteur transparent transparent TiO<sub>2</sub> et ses applications.(Photovoltaïque et capteur de gaz et capteur de gaz),” UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2009.

*Chapitre III :*

*Résultats et discussions*



*Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.  
Les sciences n'ont pas de fin. On ne peut pas s'imaginer  
un temps où on consentira à dire: Nous savons tout ce qui  
est connaissable." C'est toujours le chemin qui compte,  
parce que le chemin, c'est ce que les hommes, font.  
Le but, c'est quelque chose qui les en délivre."*

*Erwin Chargaff*

*Ce chapitre consiste en une analyse et discussion des résultats obtenus au cours de ce travail. Les propriétés structurales, électroniques et optiques de  $\text{TiO}_2$  pur, monodopé et codopé par le Cérium et le Fer dans sa phase rutile sont simulées, interprétés et comparés avec d'autres résultats de la littérature.*

### 1. Introduction

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est l'un des matériaux qui est largement étudié pour l'importance de ses applications dans l'industrie. Pour comprendre le comportement physique de ce matériau, il faut connaître ses propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques, ....

Dans ce travail, les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel totale (FP-LAPW), basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2k [1], afin de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de  $\text{TiO}_2$  pur dans la phase rutile monodopé et codopé par le Cérium et le Fer.

L'étude menée au cours de ce travail est subdivisée en deux parties :

- Dans la première partie, nous nous sommes intéressées à l'étude des propriétés structurales, électroniques de  $\text{TiO}_2$  à l'état pur et dopé par Ce ou Fe.
- Dans la deuxième partie nous étudions l'effet du codopage par Ce et Fe sur les propriétés optiques de  $\text{TiO}_2$ .

### 2. Détails de calcul

Dans cette étude, les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de Gradient Généralisé dans le paramétrage de Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [2] pour calculer les propriétés structurales. Cependant, pour les propriétés électroniques et optiques, le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) est également appliqué [3].

Dans la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères dites muffin-tin).
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les paramètres d'entrée sont les suivants :

- Le nombre quantique orbital  $l$  du développement de la fonction d'onde dans la sphère atomique est  $l_{\max}=10$ .
- Le paramètre de coupure  $R_{\text{MT}} \times K_{\max}$  qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est choisi égale à 7 ( $K_{\max}$  est le module du plus grand vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque et  $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin). Suivant la procédure de Monkhorst-Pack,

## Chapitre III : Résultats et discussions

l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de  $12 \times 12 \times 13$  pour la cellule unitaire de  $\text{TiO}_2$  dans la phase rutile et  $3 \times 3 \times 9$  pour une supercellule de  $2 \times 2 \times 1$ . Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée atteigne la convergence avec une précision de  $10^{-3}$  Ry. L'énergie de coupure qui définit la séparation entre le noyau et les états de valence est fixée à  $-6.0$  Ry. La configuration électronique de chacun des éléments étudiés est représentée dans le tableau 1.

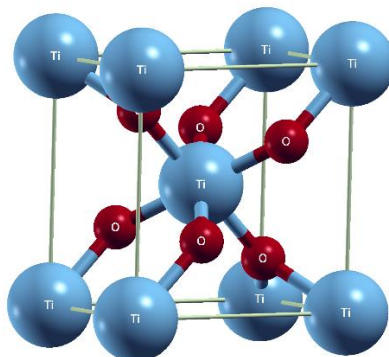
*Tableau 1 : Configuration électronique des éléments : Ti, O, Ce et Fe.*

Atome	Numéro atomique Z	Configuration électronique
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ [Ar] $3d^2 4s^2$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$ [He] $2s^2 2p^4$
Ce	58	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^1 5d^1$ [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ [Ar] $3d^6 4s^2$

### 3. Étude du dioxyde de Titane pur ( $\text{TiO}_2$ )

Pour déterminer les propriétés de  $\text{TiO}_2$ , il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier structure, ce dernier contient :

- Les éléments constituant du matériau et leurs positions : Ti (0, 0, 0), O (0.3045, 0.3045, 0).
- Les paramètres de maille  $a = 4.586 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.954 \text{ \AA}$  et les angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
- Le groupe d'espace  $P4_2/mnm$  ( $N^\circ$  : 136 dans les tables internationales).



*Figure 1 : Structure cristalline du dioxyde de titane dans la phase rutile.*

## Chapitre III : Résultats et discussions

La figure 1 donnée par Xcrysden schématise la structure cristalline et les positions atomiques de TiO<sub>2</sub> rutile.

### 3.1. Propriétés structurales

Avant la détermination des propriétés structurales, il faut réaliser une optimisation de la structure qui consiste à déterminer l'état fondamental, c'est à dire les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ .

Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction de volume sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (1)$$

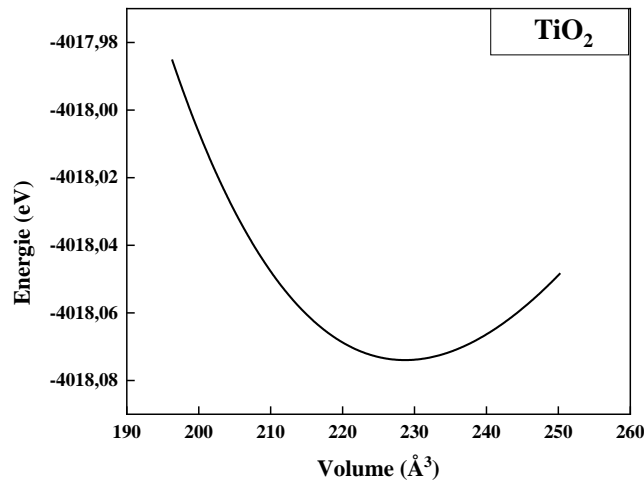
Où :  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compression et sa dérivée sont exprimés selon les équations :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3)$$

La figure 2 montre l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume obtenue par l'approximation GGA-PBE.



**Figure 2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiO<sub>2</sub> pur.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau 2 regroupe les grandeurs physiques à l'équilibre, de TiO<sub>2</sub> pur dans sa phase rutile tels que les paramètres de maille *a* et *c*, le module de compressibilité *B* ainsi que quelques valeurs expérimentales et d'autres obtenues théoriquement disponibles, pour comparaison.

**Tableau 2 :** Paramètres de maille *a* et *c*, module de compressibilité *B*, en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.

TiO <sub>2</sub>	Nos calculs	Autres calculs	Exp
<b>a</b> (Å)	4.635	4.6397 [4]	4.586 [6]
		4.634 [5]	
<b>c</b> (Å)	2.979	2.967 [4]	2.954 [6]
		2.976 [5]	
<b>B</b> (GPa)	230.217	205.2 [4]	/
		229.218 [5]	

[4] : GGA(CASTEP), [5] : GGA-PBE (Wien2k), [6] : Diffraction par neutrons.

Les résultats montrent que les paramètres de maille *a* et *c* sont surestimés par rapport aux données expérimentales avec une erreur de 0.86 % et sont en bon accord avec les résultats obtenus théoriquement. Ce qui confirme la tendance générale de la GGA qui surestime les paramètres de réseau et le volume de la maille à l'équilibre par rapport aux valeurs expérimentales.

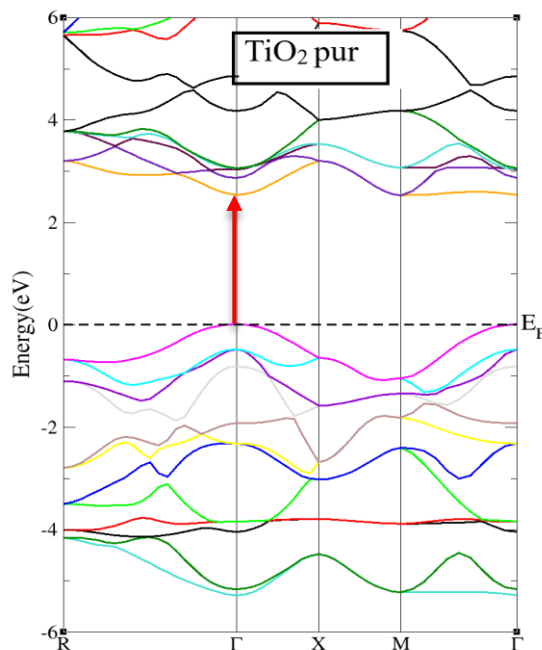
### 3.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau est de préciser le type de matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant, ...). La plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques car elles permettent de donner une bonne compréhension des phénomènes physiques.

Les calculs de la structure de bande et les densités d'états totales et partielles sont obtenus par l'approximation GGA-PBE plus l'approche TB-mBJ. Ce potentiel est adapté dans le but d'améliorer le gap énergétique et l'approcher de la valeur expérimentale.

### 3.2.1. Structure de bande et gap d'énergie

La structure de bande obtenue de  $\text{TiO}_2$ , le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, calculée avec les paramètres de maille obtenus par optimisation de la géométrie est illustrée sur la figure 3. Le niveau de Fermi  $E_F$  est pris à  $E = 0$  eV.



**Figure 3 :** Structure de bande de  $\text{TiO}_2$  pur

Le gap d'énergie c'est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Dans ce cas la structure électronique de  $\text{TiO}_2$  rutile a révélé la nature d'un gap énergétique direct puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident au même point de symétrie  $\Gamma$ .

La valeur de gap d'énergie calculée et autres calculs théoriques sont regroupés dans le tableau 3, Les résultats des gaps calculés sont en bon accord avec les valeurs théorique citées dans la littérature.

**Tableau 3 :** Valeur du gap calculé et autres résultats.

<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Nos calcul</b>	<b>Autres calculs</b>
<b>Eg (eV)</b>	2.54	2.71 [5]
		2.68 [7]

[5], [7]: GGA-PBE+ mBJ.

### 3.2.2. Densité d'états (DOS)

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure de bandes, les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de  $\text{TiO}_2$  pur sont calculées et présentées sur la figure 4. La bande de valence est dominée par l'état O-2p par contre la bande de conduction est constituée principalement par les états Ti-3d.

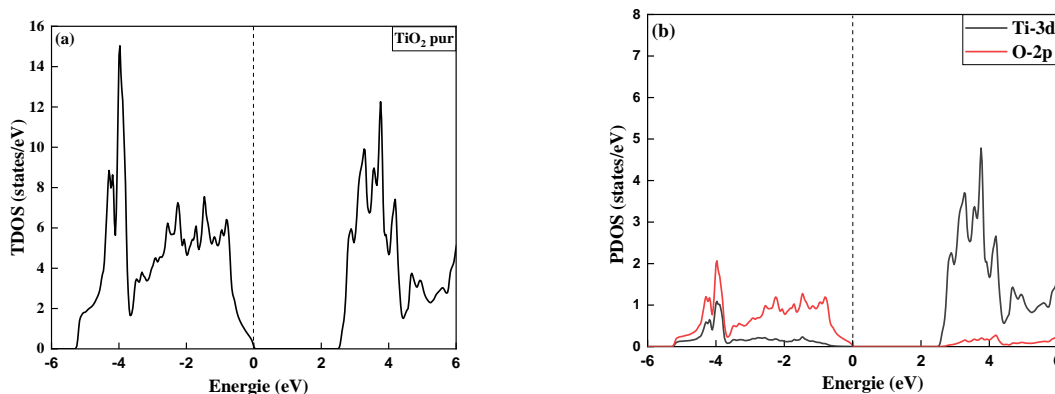


Figure 4 : Densité d'état : (a) totale et (b) partielle de  $\text{TiO}_2$  pur.

## 4. Étude de $\text{TiO}_2$ dopée par Ce et Fe

Il existe un grand nombre de méthodes visant à améliorer l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  en réduisant sa bande interdite, parmi lesquelles le dopage. Il a été rapporté que la photoactivité de la lumière visible peut être sensible pour  $\text{TiO}_2$  dopé en introduisant de nouveaux états d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. L'implantation d'un atome de Ti par un autre atome (Fe ou Ce) est efficace pour améliorer la photoactivité en déplaçant le bord d'absorption de  $\text{TiO}_2$  vers la région visible.

Les calculs de base sont effectués dans une supercellule de 24 atomes, avec une substitution de 12.5 % des atomes de Ti par des atomes de Fe et Ce. La figure 5 représente la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  dopé par : (a) Ce et (b) Fe.



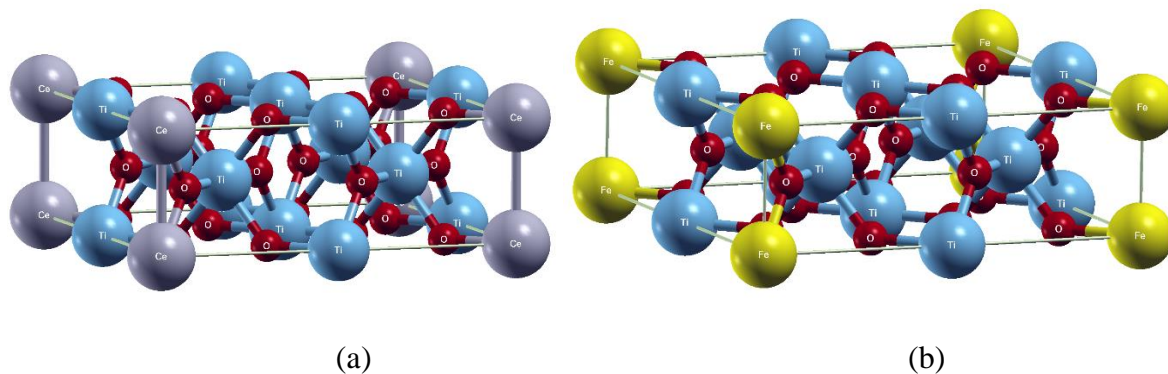


Figure 5 : Structure cristalline de  $TiO_2$  dopé par : (a) Ce et (b) Fe

#### 4.1. Propriétés structurales

Les résultats de l'optimisation de la géométrie sont représentés par la variation de l'énergie totale en fonction de volume.

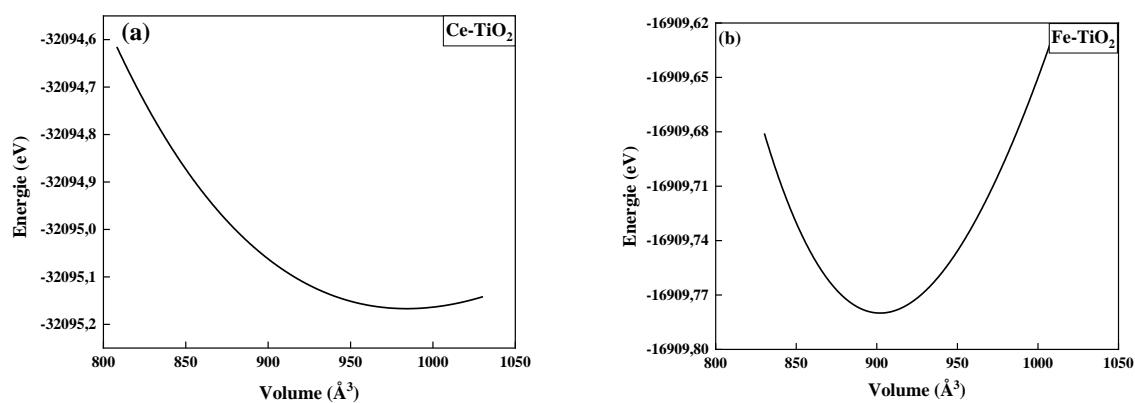


Figure 6 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour :

(a)  $Ti_{0.875}Ce_{0.125}O_2$  et (b)  $Ti_{0.875}Fe_{0.125}O_2$ .

Les paramètres de maille à l'équilibre sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres de mailles a et c de  $TiO_2$  pur et dopé par Ce et Fe.

Composé	a (Å)	c (Å)
<b>TiO<sub>2</sub> pur</b>	9.3065	2.9692
<b>Ti<sub>0.875</sub>Ce<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub></b>	9.4506	3.0851
<b>Ti<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub></b>	9.2726	2.9378

## Chapitre III : Résultats et discussions

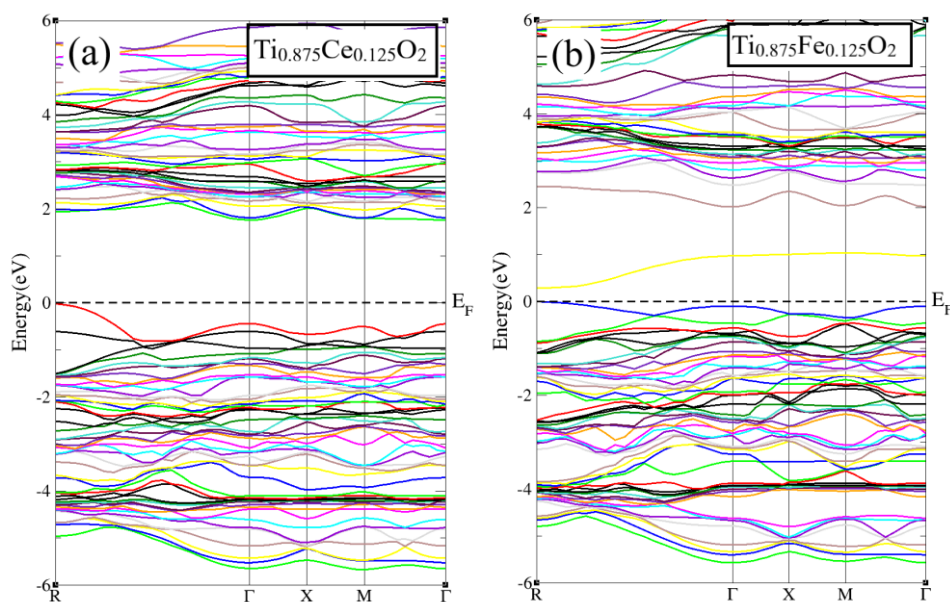
Les valeurs des constantes de réseau  $a$  et  $c$  calculées (cas de la supercellule), pour  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce ont subi une augmentation, cependant  $\text{TiO}_2$  dopé par Fe a montré une diminution par rapport à  $\text{TiO}_2$  pur. Ceci est en relation avec la variation de la valeur des rayons atomiques de Ti ( $1.47\text{\AA}$ ) par rapport à Ce ( $1.81\text{\AA}$ ) et Fe ( $1.26\text{\AA}$ ).

### 4.2. Propriétés électroniques

L'énergie de gap, la distribution des charges et la nature de liaison entre les différents éléments de matériau permet la détermination et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

#### 4.2.1. Structure de bande

La figure 7 représente la structure de bande électronique de  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce et Fe suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculée avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation des géométries. Le niveau de Fermi  $E_F$ , représenté à  $E = 0$  eV. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite (gap).



**Figure 7** : Structure de bande pour  $\text{TiO}_2$  dopé par : (a) Ce et (b) Fe.

Sur la figure 7(a), le haut de la bande de valence est situé au point R et le bas de la bande de conduction au point  $\Gamma$ . Cela signifie que le  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce est un semi-conducteur à gap indirect. Un rétrécissement du gap (1.74 eV) provoqué par la formation des niveaux

## Chapitre III : Résultats et discussions

énergétiques d'impureté issue de Ce qui ont déplacé le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction vers le bas.

A partir de la structure de bande du Fe dopé TiO<sub>2</sub> (Fig. 7b), l'incorporation de l'atome de Fe dans le TiO<sub>2</sub> a créé un niveau d'énergie d'impureté proche du minimum de la BC à 2.47 eV, deux autres niveaux d'impureté à l'intérieur de la bande interdite et un dernier niveau d'impureté situé au maximum de la bande de valence très proche du niveau de Fermi (- 0.0059 eV). La création des niveaux d'impuretés facilite les transitions électroniques Lors de l'irradiation photonique. Le gap de TiO<sub>2</sub> dopée par Fe est égal à 2.28 eV le matériau est un semi-conducteur à gap indirect (X → Γ). Les valeurs de gap du TiO<sub>2</sub> dopée par Ce et Fe comparée avec d'autres calculs sont rassemblées dans le tableau 5.

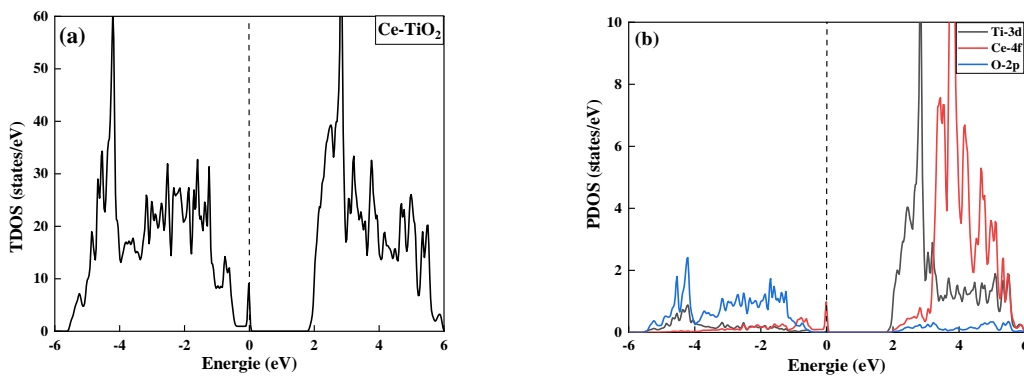
**Tableau 5 :** Valeurs de gap du TiO<sub>2</sub> dopée par Ce et Fe comparée avec d'autres calculs.

	L'énergie de gap (eV)	
	Nos calculs	Autre calculs
Ti <sub>0.875</sub> Ce <sub>0.125</sub> O <sub>2</sub>	1.74	/
Ti <sub>0.875</sub> Fe <sub>0.125</sub> O <sub>2</sub>	2.28	2.62 [9] 2.62 <sup>Exp</sup> [10]

[9] : GGA+mBJ, [10] <sup>Exp</sup> : UV-DRS

### 4.2.2. Densité d'états (DOS)

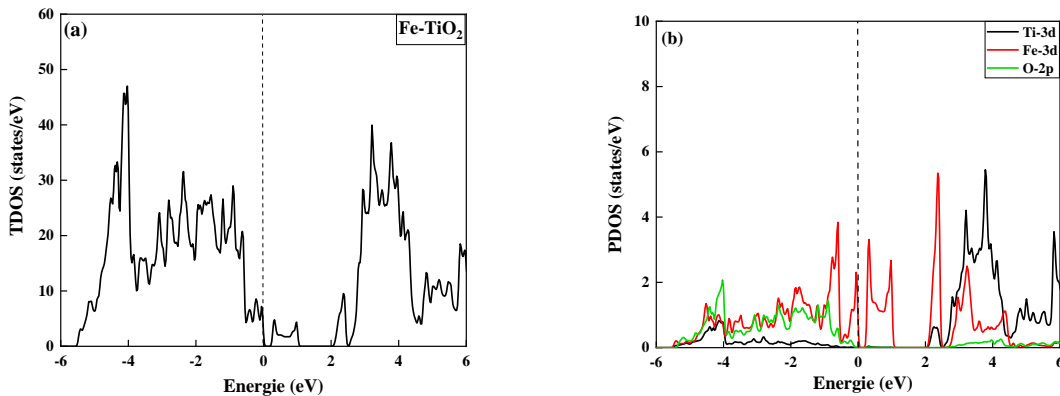
Les DOS totales et partielles de TiO<sub>2</sub> dopé par Ce et Fe sont illustrés sur les figures 8 et 9. De toute évidence, les densités électroniques présentent des caractères différents lorsque le TiO<sub>2</sub> est dopé soit par Ce soit par Fe.



**Figure 8 :** Densité d'état : (a) total et (b) partielle de TiO<sub>2</sub> dopé par Ce

## Chapitre III : Résultats et discussions

La figure 8 (a et b) montre les DOS totales et partielles de  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce. Il est bien clair que la bande de valence (BV) est principalement constitué d'états O-2p et une minorité des états Ti-3d et Ce-4f tandis que la bande de conduction (BC) est majoritairement constituée par les états Ti-3d et Ce-4f. Ces dernières orbitales (Ce-4f) ont contribué au déplacement du minimum de la BC et du maximum de la bande de valence du côté du niveau de Fermi, et ainsi conduire à un rétrécissement de la bande interdite (1.74 eV). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de structures de bandes.



**Figure 9 :** Densité d'état : (a) total et (b) partielle de  $\text{TiO}_2$  dopé par Fe.

Pour le  $\text{TiO}_2$  dopé par le Fe (Fig. 9), la BV est constituée par les états O-2p, Ti-3d et Fe-3d. Dans la région  $[-1, 0]$  très proche du niveau de Fermi (VBM) les niveaux d'impuretés de Fe-3d s'hybrident faiblement avec les états O-2p. Deux niveaux d'énergie d'impureté (IELs) de l'atome du Fe sont bien localisés au-dessus du niveau de Fermi dans le domaine  $[0.2, 1]$ . Un état Fe-3d bien localisé aussi est observé pour une énergie proche de 2 eV et qui forme aussi une faible hybridation avec Ti-3d. le reste de la bande de conduction est dominé par une hybridation forte des orbitales Ti-3d, Fe-3d et O-2p. Les électrons peuvent être alors excités entre deux niveaux du maximum de la BV aux IELs (à l'intérieur de la bande interdite) puis excités au minimum de la BC par irradiations de la lumière visible. Les états intermédiaires induits par les états 3d de Fe réduisent la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  de 2,54 à 2.28 eV.

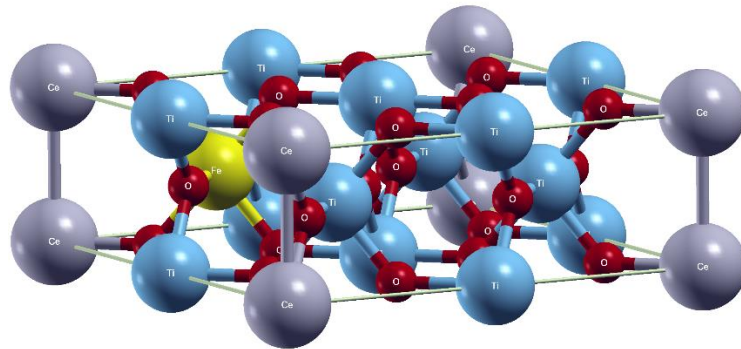
### 5. Effet du codopage (Ce+Fe) sur les propriétés optiques du $\text{TiO}_2$

Ces dernières années, le dopage d'impuretés a été largement réalisé par synthèse chimique afin de créer des photocatalyseurs fonctionnant sous irradiation de lumière visible. De nombreux résultats de recherches théoriques et expérimentaux sur l'effet du dopage montrent

## Chapitre III : Résultats et discussions

que le bord d'absorption se déplace vers la région visible, augmentant ainsi la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  dans cette région [11].

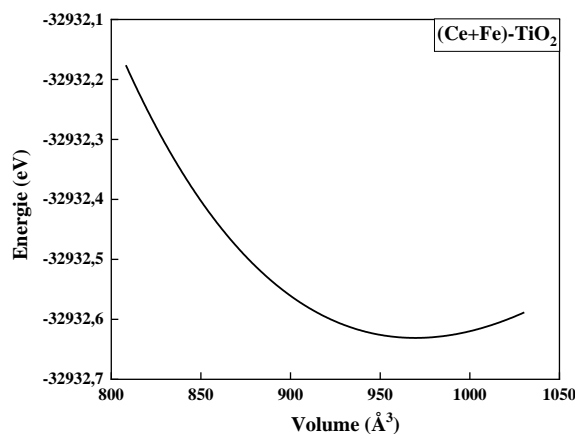
Dans cette partie, Les calculs sont aussi effectués dans une supercellule de 24 atomes où 25 % des atomes de Ti sont substitués par des atomes de Ce et de Fe en même temps. La figure 10 représente la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  codopé par Ce + Fe.



*Figure 10 : Structure cristalline de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .*

### 5.1. Propriétés structurales

La figure 11 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille pour  $\text{TiO}_2$  codopé par Ce et Fe.



*Figure 11 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ .*

Les paramètres de maille obtenus par l'optimisation de la géométrie sont représentés dans le tableau 6. Les valeurs de ces paramètres sont intermédiaires entre le composé  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$

Tableau 6 : Paramètres de maille de  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$ .

	a(Å)	c(Å)
$Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$	9.4032	3.0706

### 5.2. Propriétés électroniques

Les structures de bandes de  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$  le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont représentées sur la figure 12. Celle-ci montre que les atomes Ce induisent un déplacement du premier niveau d'impureté IEL de Fe de minimum de la bande de valence (VBM) au-dessus du niveau de Fermi. Le second IEL à l'intérieur de la bande interdite s'est approché du maximum de la bande de conduction (CBM). Les bandes de valence et de conduction se sont serrées. L'effet de ces phénomènes donne un gap énergétique indirect de 1.77eV plus petit que celui de  $TiO_2$  pur et intermédiaire entre les composés monodopés.

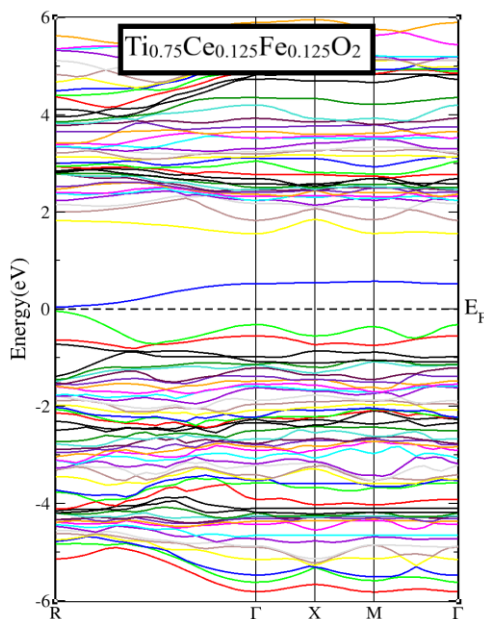
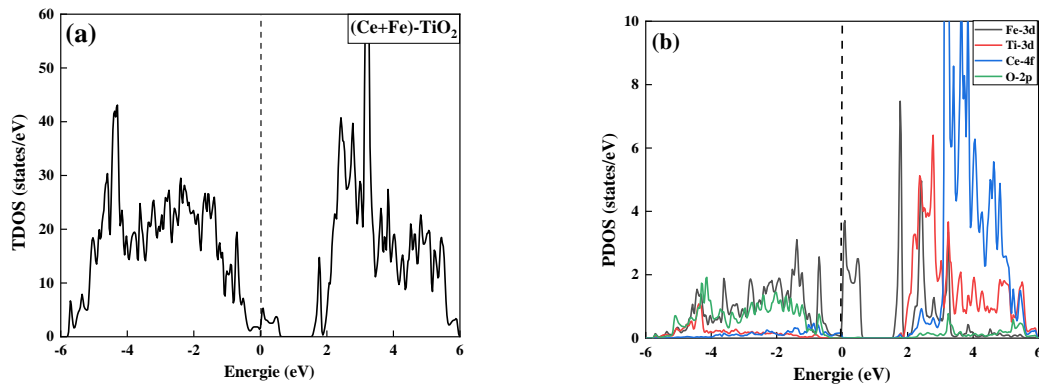


Figure 12 : Structure de bande de  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$ .



**Figure 13 :** Densité d'état du  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$  : (a) total et (b) partielle du

À partie de la figure 13, l'incorporation de l'atome du Fe avec l'atome du Ce dans la matrice de l'oxyde de titane a clairement modifié ces densités d'états au voisinage du niveau de Fermi par la contribution des états 3d de Fe et 4f de Ce. La bande de conduction est dominée par les états 4f-Ce. La valeur de la largeur de la bande interdite est visiblement réduite.

### 5.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau soumis à l'effet d'une excitation externe (rayonnement) sont décrites par la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ . La détermination de la partie réel et imaginaire de cette fonction diélectrique permet d'évaluer d'autres coefficients optiques importants, telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, ... Tous les paramètres optiques sont étudiés dans la gamme d'énergie [0, 6] eV L'étude de la structure électronique et atomique fournit un outil puissant pour la compréhension des propriétés optiques des matériaux.

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  décrit comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (4)$$

Avec la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est liée à la polarisabilité électronique du matériau et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est associée à l'absorption. Les calculs de ces fonctions diélectriques font intervenir les valeurs propres d'énergie et les fonctions d'onde électronique. Il existe également deux contributions à  $\varepsilon(\omega)$  à savoir les transitions intra-bande et interbande. La contribution des transitions intra-bande n'est importante que pour les métaux. Les transitions interbandes peuvent en outre être divisées en transitions directes et indirectes (les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction).

Les deux fonctions  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont reliées par les équations de Kramers-Kroning :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega^2} d\omega' \quad (5)$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int |M_{c,v}(k)|^2 \delta[\omega_{c,v}(k) - \omega] d^3k \quad (6)$$

Avec :  $M_{c,v}(k) = \langle U_{ck} | e\nabla | U_{vk} \rangle$  sont les éléments de la matrice qui décrivent les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction

$e\nabla$  est le vecteur de polarisation du champ électrique.

$U_{ck}$  et  $U_{vk}$  sont les fonctions d'onde de Bloch pour la bande de conduction et la bande de valence respectivement.

$\omega_{c,v}(k)$  est l'énergie d'excitation et est égal à  $E_{ck} - E_{vk}$ .

D'autres constantes optiques comme la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $K(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  peuvent être calculés, en utilisant la fonction diélectrique à travers les relations suivantes :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (7)$$

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (8)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (9)$$

### 5.3.1. Fonction diélectrique

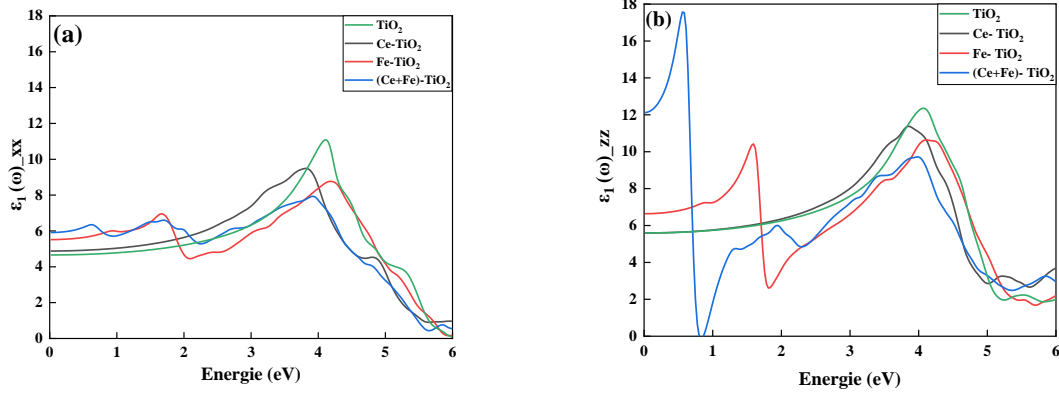
La variation de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ , selon les directions xx et zz, des composés étudiés est représentée dans la gamme d'énergie 0-6eV sur les figures 13 et 14.

La figure 14 (a), montre la variation de  $\varepsilon_{1-xx}(\omega)$  de  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ . On observe, dans la région de basse énergie, que  $\varepsilon_{1-xx}$ , des composés à base de fer monodopé  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  et codopé  $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  atteint chacune des maximas situés à 0.91-1.67eV et 0.61-1.70 eV respectivement, elle continue à croître pour atteindre de nouveaux pics situés à 4.17 et 3.92 eV dans le domaine UV. Pour  $\text{TiO}_2$  pur et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  les valeurs maximales sont observées uniquement dans la région ultraviolette à



## Chapitre III : Résultats et discussions

4.09 et 3.79 respectivement. Les valeurs statiques  $\epsilon_{1-xx}(0)$  correspondantes à un champ électrique nul sont rassemblées dans le tableau 7.

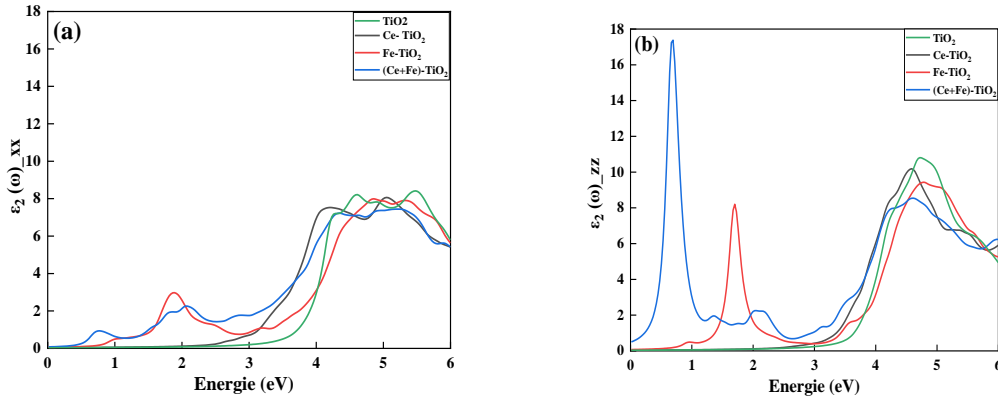


**Figure 14** : Partie réelle de la fonction diélectrique, selon les directions : (a) xx et (b) zz.

La figure 14 (b) illustre la variation de la partie réelle  $\epsilon_{1-zz}(\omega)$ , de la fonction diélectrique, selon la direction zz des composés  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$ . En plus des pics situés à 4.06 eV, 3.87 eV, 4.12 eV et 3.93 eV dans l'ultraviolet, de tous les composés pur, dopé et codopé respectivement, Il existe deux autres pics dans la région infrarouge pour les composés  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$  à environ 1.59 eV et 0.58 eV. Les valeurs statiques  $\epsilon_{1-zz}(0)$  correspondantes à un champ électrique nul sont rassemblées dans le tableau 7.

**Tableau 7** : Valeurs statiques  $\epsilon_1(0)$  de la fonction diélectrique et maximale de  $\epsilon_1(\omega)$  des composés  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  :

$\epsilon_1(\omega)$	$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$	$\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$	$\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$
$\epsilon_{1-xx}(0)$	4.66	4.88	5.52	5.91
$\epsilon_{1-xx}^{Max}(\omega)$	4.09	3.79	0.91	0.61
			1.67	1.70
			4.17	3.93
$\epsilon_{1-zz}(0)$	5.59	5.59	6.64	12.13
$\epsilon_{1-zz}^{Max}(\omega)$	4.06	3.87	1.59	0.58
			4.12	3.93



**Figure 15 :** Partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$  selon les directions : (a)  $xx$  et (b)  $zz$ .

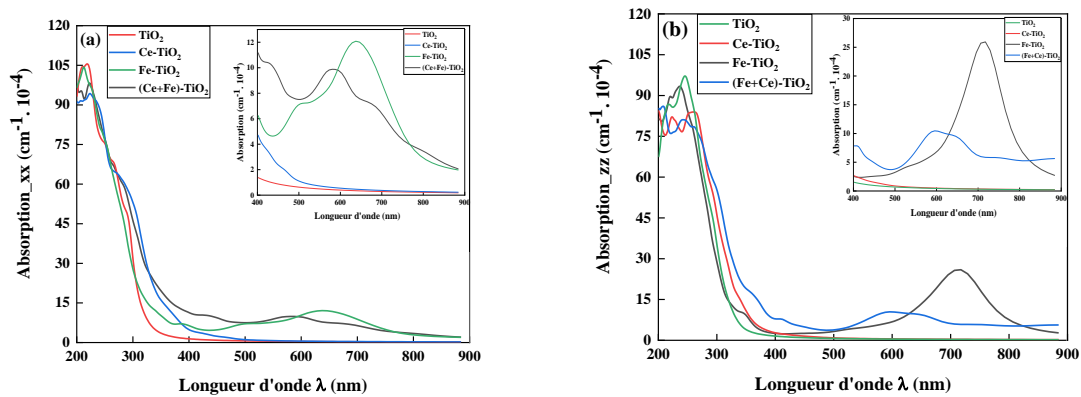
La partie imaginaire  $\varepsilon_{2-xx}(\omega)$ , de  $TiO_2$ ,  $Ti_{0.875}Ce_{0.125}O_2$ ,  $Ti_{0.875}Fe_{0.125}O_2$  et  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$  est illustrée sur la figure 15(a). La composante  $\varepsilon_{2-xx}$  du composés  $Ti_{0.875}Fe_{0.125}O_2$  présente un pic intense après avoir absorbé 1.89 eV et un autre moins intense situé à 3.19 eV. Le composé  $Ti_{0.75}Fe_{0.125}Ce_{0.125}O_2$  montre deux pics d'intensité faible l'un situé à 0.77eV dans le domaine infrarouge et l'autre situé à 1.80 dans le visible. Dans le domaine UV, tous les composés sont caractérisés par des pics larges situés à des énergies plus ou moins différentes qui correspondent aux transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction. Le déplacement du gap optique vers les énergies du domaine visible est bien évident pour tous les composés monodopés et particulièrement le codopé.

La variation de la partie imaginaire  $\varepsilon_{2-zz}(\omega)$ , de la fonction diélectrique, selon la direction  $zz$  (fig.15 (b)), des composés  $TiO_2$  pur,  $Ti_{0.875}Fe_{0.125}O_2$ ,  $Ti_{0.875}Ce_{0.125}O_2$  et  $Ti_{0.75}Fe_{0.125}Ce_{0.125}O_2$  montre une augmentation significative des pics d'absorption des composés dopés au Fer dans l'infrarouge et le visible.  $Ti_{0.75}Ce_{0.125}Fe_{0.125}O_2$  présente un pic dans l'IR très intense situé à 0.67eV et deux autres moins intenses dans le visible à 1.37 et 2.13 eV. Les mêmes observations sur la partie UV qui reste sensiblement inchangée par rapport à  $\varepsilon_{2-xx}(\omega)$ .

Les courbes de la fonction diélectrique, selon la direction  $xx$  et  $zz$  présentent un phénomène d'anisotropie qui se manifeste par : l'augmentation des valeurs statiques, décalage des pics vers les basses énergies avec des intensités supérieures.

### 5.3.2. Absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  calculé dans cette section caractérise la partie d'énergie absorbée par le composé. La figure 16 représente l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le domaine spectral UV-vis-IR pour les différents composés étudiés, selon les deux directions (xx et zz).

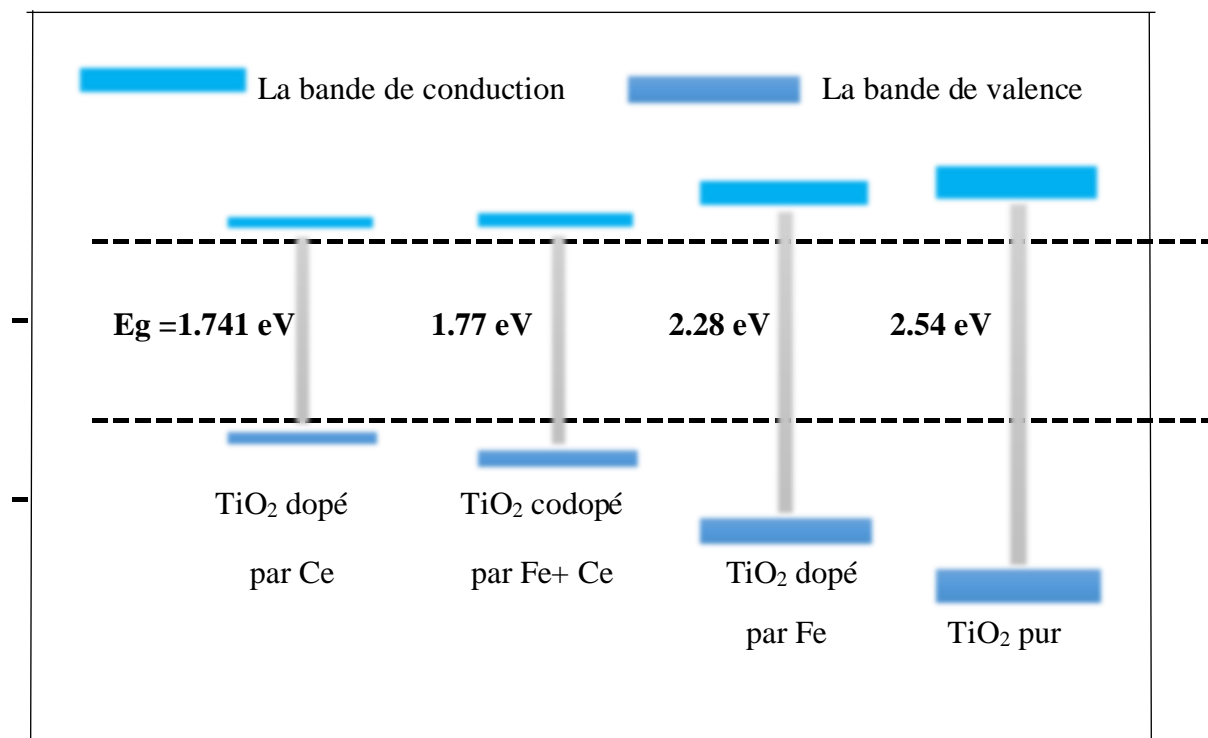


**Figure 16 :** Absorption du  $\text{TiO}_2$  pur et dopé par Ce et/ou Fe selon la direction : (a) xx et (b) zz.

Pour le  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce ou/et Fe (Fig. 16), on constate que le  $\text{TiO}_2$  pur ne présente aucune absorption optique dans le domaine de la lumière visible et ne peut absorber que la lumière UV. Pour le  $\text{TiO}_2$  dopé par Fe, il est clair que les performances d'absorption optique sont améliorées dans la région de la lumière visible dû au couplage de Fe-3d et la BV qui entraîne un rétrécissement de la bande interdite. Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  dopé par Ce, le dopage par Ce absorbe peu dans la région du visible par rapport à  $\text{TiO}_2$  pur. Le seuil d'absorption s'est déplacé vers le bleu.  $\text{TiO}_2$  rutile codopé (Fe et Ce) a une absorption plus forte de la lumière IR et de la lumière visible par rapport aux autres composés, qui peuvent être dus au rétrécissement de la bande interdite et à l'apparition des IELs (états de Fe-3d) dans le gap énergétique.

Nous observons aussi que l'absorption selon la direction zz est plus forte dans la région visible et IR par rapport à celle selon les directions xx, c'est l'effet de l'anisotropie.

Les résultats calculés indiquent que le codopage (Fe et Ce) est l'une des approches les plus efficaces pour étendre le bord d'absorption optique à la région de la lumière visible et améliorer l'activité photocatalytique de la lumière visible pour la génération d'hydrogène par division de l'eau des nanomatériaux de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 17).



*Figure 17 : Schéma représentant le gap des différentes structures de TiO<sub>2</sub> pur et dopé.*

## 6. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO<sub>2</sub> pur, dopé et codopé par Fe et Ce sont calculées par l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ pour rapprocher les valeurs des gaps à celles de l'expérimentales ainsi que l'ajout de l'opérateur scissor pour améliorer le gap optique.

Le dopage induit des états d'impureté dans la bande interdite du TiO<sub>2</sub>, ce qui améliore la propriété d'absorption optique de TiO<sub>2</sub> dans la région de la lumière visible et de la lumière infrarouge. Les résultats sont prometteurs dans la photocatalyse, la décomposition photocatalytique de l'eau dans le domaine du visible.

### Références

- [1] K. Schwarz, “DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k,” *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 2, pp. 319–328, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00213-5.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [3] H. Jiang, “Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 13, 2013, doi: 10.1063/1.4798706.
- [4] Q. J. Liu, N. C. Zhang, F. S. Liu, and Z. T. Liu, “Structural, elastic, electronic and optical properties of various mineral phases of TiO<sub>2</sub> from first-principles calculations,” *Phys. Scr.*, vol. 89, no. 7, 2014, doi: 10.1088/0031-8949/89/7/075703.
- [5] M. Mohamad, B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, and R. Hussain, “A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 405–414, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.027.
- [6] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. V. Smith, and J. W. Richardson, “Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 12, pp. 3639–3646, 1987, doi: 10.1021/ja00246a021.
- [7] A. Mohamed, A. El Houssine, F. Nejmaa, and B. Ibrahim, “Ab-initio Study of Electronic, Optical and Thermoelectric properties of TiO<sub>2</sub> phases using mBJ approximation,” *6th Int. Conf. Optim. Appl. ICOA 2020 - Proc.*, pp. 4–8, 2020, doi: 10.1109/ICOA49421.2020.9094485.
- [8] Y. Abed, F. Mostaghni, and M. Khosravi, “Optical and Dielectric Properties of Co Doped TiO<sub>2</sub> as Judged by Simulation Analysis,” vol. 5, no. 5, pp. 147–150, 2015, doi: 10.5923/j.optics.20150505.01.
- [9] M. Esakkimuthuraju, R. Mahesh, T. Sreekanth, and P. Venugopal Reddy, “Electronic, Magnetic and Optical Properties of Rutile Ti<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (TM = V, Fe, Co, Ni) Using Tran and Blaha’s Modified Becke–Johnson Exchange Potential Model,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, no. 10, pp. 2641–2650, 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3583-2.
- [10] M. G. Ha *et al.*, “Electronic band structure and photocatalytic activity of M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co and Fe),” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, no. SUPPL. 2, pp. 675–679, 2006.
- [11] X. Hou, M. Huang, X. Wu, and A. Liu, “First-principles calculations on implanted TiO<sub>2</sub> by 3d transition metal ions,” *Sci. China, Ser. G Physics, Mech. Astron.*, vol. 52, no. 6, pp. 838–842, 2009, doi: 10.1007/s11433-009-0108-z.

# *Conclusion générale*

*"Je possède un immense trésor : mon ignorance. La vaincre est une grande joie pour moi, et cette joie double quand je peux faire profiter les autres de ce que j'ai appris. Tant que je continuerai à découvrir du nouveau, la vie sera belle pour moi, mais trop courte pour tout ce que je veux apprendre."*

*Roberto Rossellini*

## Conclusion générale

---

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un oxyde semi-conducteur à large gap, il est opaque au rayonnement visible, il n'absorbe que 5% du spectre solaire confiné dans l'UV, ce qui limite ses performances et ses applications dans le domaine visible. Dans le but de remédier à ce problème, nous avons introduit des concentrations de 12.5% des impuretés en tant que substitution dans la matrice  $\text{TiO}_2$

Pour la réalisation de ce travail, une méthode ab-initio, dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k est employée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de dioxyde de titane pur ( $\text{TiO}_2$ ), ainsi que l'étude de l'influence du co-dopage par un métal de transition (Fe) et un métal des terres rares (Ce) sur les propriétés optiques.

Le calcul des propriétés structurales et électroniques est effectué, par GGA-PBE et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation, de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé. L'étude de l'effet de codopage par Ce et Fe sur les propriétés optiques de  $\text{TiO}_2$  rutile est corrigé par l'opérateur "scissor".

La première partie de ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques de  $\text{TiO}_2$  pur dans sa phase rutile à travers le calcul de ces paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. Les propriétés électroniques montrent que  $\text{TiO}_2$  possède un gap d'énergie direct au point de haute symétrie  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. La valeur du gap d'énergie calculée reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale, ceci ne peut être expliqué que par la déficience connue de la DFT.

L'investigation des propriétés électroniques a montré que le dopage avec le Cérium diminue la valeur du gap tandis que la substitution de Ti par Fe réduit le gap et introduit des IELs dans la bande interdite, les deux phénomènes sont observés pour le co-dopage du  $\text{TiO}_2$ , la présence des IELs facilitent le déplacement de l'électron à travers ces derniers de la BV vers la BC avec une radiation sensible dans la région infrarouge et visible. La réponse au spectre de la lumière du  $\text{TiO}_2$  dopé se diffère d'un composé à l'autre. Le dopage avec le Cérium montre un décalage du seuil d'absorption vers le visible. L'effet de l'ajout de Fer se manifeste par une absorption dans l'infra-rouge et une réponse positive au spectre visible



## Conclusion générale

---

En conclusion, les résultats de calculs présentés dans ce travail ont clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés de dioxyde de titane. Elle constitue un outil efficace pour la compréhension des propriétés des matériaux. En plus, ces résultats très satisfaisants constituent une étape préliminaire à des futures recherches portant sur l'étude de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), dopé avec d'autres éléments que Ce et Fe et à différentes concentrations.