

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



Faculté des mathématiques, de l'informatique et des Sciences de la matière
Département des Sciences de la matière

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT 3ème
CYCLE

Domaine : **Sciences de la Matière** Filière : **Physique**

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée**

Présentée par

BENMALEK Aida

Intitulée

Effets des dopants sur les propriétés d'un oxyde à large gap

Soutenu le : 08/07/2025

Le jury est composé de :

Nom et Prénom	Grade		
MEDDOUR Athmane	Pr	Université 8 mai 1945 Guelma	Président
CHETTIBI Sabah	Pr	Université 8 mai 1945 Guelma	Encadreur
DOGHMANE Abdelaziz	Pr	Université Badji Mokhtar Annaba	Examinateur
YAHY Hakima	Pr	Université 8 mai 1945 Guelma	Examinatrice
DOGHMANE Malika	MCA	Université 8 mai 1945 Guelma	Co-encadreur

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicaces

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

*Je dédie ce travail à mes très chers parents,
À ma sœur Malek, à mon neveu Yanis,
À Khayer Eddine*

*A tous ceux et celles que j'aime Du fond du cœur, merci à
vous tous.*

AIDA



Remerciements

Ce travail de thèse est réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), rattaché au Département des Sciences de la Matière de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude envers Madame **Sabah CHETTIBI**, Professeure à l'Université de Guelma, pour sa contribution exceptionnelle à ma thèse de doctorat. Son soutien inestimable, son expertise et ses conseils ont été essentiels tout au long de ce parcours académique exigeant. Je suis honorée d'avoir eu la chance de bénéficier de ses connaissances et de sa précieuse expérience. Ses conseils éclairés, sa supervision attentive et son engagement envers mon projet ont grandement contribué à son succès. Sa générosité intellectuelle, sa patience, ainsi que sa disponibilité pour répondre à mes questions et discuter de mes idées ont été une source d'inspiration constante. Sa capacité à m'orienter vers des ressources pertinentes, à me guider dans mes recherches et à m'encourager à repousser mes limites ont été d'une valeur inestimable.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **Malika DOGHMANE**, Maître de conférences Classe A à l'Université de Guelma, pour son rôle inestimable en tant que co-encadrante de cette thèse. Son engagement sans faille, ses précieux conseils et son expertise scientifique ont été d'une aide précieuse à chaque étape de ce travail. J'ai eu la chance de bénéficier de son encadrement attentif et de ses recommandations éclairées, qui ont joué un rôle clé dans l'avancement de cette recherche. Sa rigueur scientifique, son soutien constant et sa disponibilité ont été une source de motivation et de progression. Sa générosité intellectuelle et son implication dans mon travail ont contribué à renforcer la qualité et la profondeur de cette étude.*

*Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur **Athmane MEDDOUR**, Professeur à l'Université de Guelma, pour avoir accepté la présidence du jury. Lors de ma soutenance de thèse, son expertise et son regard critique sur ce travail sont d'un apport considérable.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **DOGHMANE Abdelaziz**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour son rôle d'examineur et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Ses observations pertinentes et ses remarques constructives vont permettre d'améliorer cette étude.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame **Hakima YAH**I, Professeure à l'Université de Guelma, qui a accepté avec bienveillance d'évaluer ce travail en tant qu'examinatrice. Ses remarques précieuses et son regard scientifique vont grandement contribuer à l'amélioration de cette recherche.*

Je souhaite également exprimer ma sincère reconnaissance à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) pour leur aide précieuse, leurs échanges enrichissants et leur soutien constant.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de cette thèse. Leur appui, leurs encouragements et leurs conseils sont d'une valeur inestimable.

Table des matières

Introduction générale.....	13
Références.....	16
Chapitre I : Analyse bibliographique sur les oxydes à large bande interdite : état pur, dopé et co-dopé	
I.1. Introduction.....	18
I.2. Données de base sur les oxydes à large gap	18
I.3. Oxyde de cérium CeO ₂ : état de l'art.....	19
I.3.1. Propriétés de l'oxyde de Cérium CeO ₂	20
I.3.1.a. Propriétés structurales.....	20
I.3.1.b. Propriétés physiques	21
I.3.1.c. Propriétés électroniques : diagramme de bandes.....	23
I.3.1.d. Propriétés optiques	24
I.3.1.e. Propriétés magnétiques.....	25
I.3.1.f. Propriétés catalytiques.....	25
I.3.2. Applications de CeO ₂	26
I.3.2.a. catalyse.....	26
I.3.2.b. Industrie automobile.....	27
I.3.2.c. Traitement des eaux usées.....	28
I.3.2.d. Polissage du verre optique	28
I.3.2.e. Processus de décoloration du verre.....	28
I.3.3. Aperçu des études menées sur les propriétés de CeO ₂	29
I.4. Oxyde de Titane TiO ₂ : état de l'art.....	30
I.4.1. Propriétés de l'oxyde de Titane.....	31
I.4.1.a. Propriétés structurales.....	31
I.4.1.b. Propriétés électroniques.....	35
I.4.1.c. Propriétés optiques.....	35
I.4.1.d. Propriétés magnétique.....	36
I.4.1.e. Propriétés photo-catalytiques.....	37
I.4.2. Applications du l'oxyde de Titane	37
I.4.2.a. Pigment.....	37
I.4.2.b. Produits cosmétiques	38

I.4.2.c. Systèmes électrochromes	38
I.4.3. Dopage et co-dopage de TiO ₂	40
I.5. Spintronique des oxydes	41
I.5.1. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) (Diluted Magnetic Semi-conducator).....	41
I.5.2. Oxydes pour la spintronique.....	42
I.5.3. Domaine d'application de la spintronique.....	42
I.6. Propriétés thermoélectriques.....	43
I.7. Conclusion	
Références Bibliographiques	

Chapitre II : Partie théorique : méthodologie et calcul

II.1. Introduction	54
II.2. Équation de Schrödinger	54
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	55
II.4. Approximation de Hartree	56
II.5. Approximation de Hartree-Fock	57
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory).....	58
II.7. Traitement de l'échange et de la corrélation.....	61
II.8. Différentes approximations utilisées en DFT	61
II.8.1.a. LDA, GGA et méta-GGA.....	61
II.8.1.b. Approximation PBEsol.....	62
II.8.2.Fonctionnelles hybrides.....	62
II.8.2. Méthodes pour calculer le gap.....	63
II.9. code Wien2k.....	64
II.10. Conclusion	
Références Bibliographiques	

Chapitre III

Partie 01

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes purs : CeO₂ et TiO₂

III.1.1 Introduction.....	75
III.1.2 Méthode de calcul	76
III.1.3 Paramètres de calcul.....	76
III.1.4 Stabilité géométrique.....	77
III.1.5 Stabilité magnétique.....	80
III.1.6 Propriétés électroniques.....	80
III.1.6.1 Structures de bandes.....	81
III.1.6.2 Densité d'états (DOS).....	82
III.1.7 Propriétés optiques.....	83
III.1.7.1 Fonction diélectrique.....	84
III.1.7.2 Absorption.....	87
III.1.8 onclusion.....	88

Partie 02.

Impact du dopage et du codopage sur les propriétés électroniques et optiques des oxydes prometteurs CeO₂ et TiO₂

III.2.1 Introduction.....	91
III.2.2 Méthodologie de calcul.....	92
III.2.3 Propriétés structurales.....	93
III.2.4 Stabilité électronique et magnétique.....	96
III.2.5 Propriétés Optiques	103
III.2.6 Propriétés thermoélectrique.....	107

III.2.7 Conclusion.....	110
--------------------------------	------------

Partie 03

Effet du dopage par des métaux de transition 3d (Zn, Cd et Hg) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de CeO₂ en présence de lacunes d'oxygène

III.3.1. Introduction.....	114
III.3.2. Méthodologie de calcul.....	115
III.3.3. Propriétés structurales.....	116
III.3.4. Propriétés électroniques.....	120
III.3.4.a. Structure de bande.....	121
III.3.4.b. Densité d'États.....	123
III.3.5. Propriétés Optiques.....	126
III.3.5.a. Partie Réelle de la Fonction Diélectrique $\epsilon_1(\omega)$.....	126
III.3.5.b. Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.....	128
III.3.5.c. Coefficient d'Absorption.....	130
III.3.6 Conclusion.....	134

Références Bibliographiques

Résumé

Cette étude explore, à partir de calculs ab initio basés sur la méthode FP-LAPW et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'impact du dopage au magnésium (Mg) et du co-dopage (Mg-Ti et Mg-Ce) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des oxydes binaires CeO₂ et TiO₂. L'objectif est de comprendre et de moduler les propriétés de ces matériaux semi-conducteurs à large bande interdite pour des applications avancées. Les calculs révèlent que le dopage et le co-dopage induisent des variations significatives des paramètres de réseau, ce qui impacte directement les propriétés intrinsèques des composés étudiés. Les paramètres structuraux optimisés confirment la stabilité des phases ferromagnétiques et la formation des composés est thermodynamiquement favorable, comme l'attestent les énergies de formation calculées. De plus, un caractère demi-métallique avec une bande interdite indirecte (spin-up) pour le CeO₂ dopé et co-dopé, et des propriétés semi-conductrices pour le TiO₂ sont obtenus. Le moment magnétique total reste constant à 2 μ B, indépendamment du type de dopage (simple ou co-dopage). Le dopage améliore significativement les propriétés optiques, notamment le coefficient d'absorption, avec une augmentation des pics d'absorption dans les domaines visible et UV. De plus, les propriétés thermoélectriques indiquent un potentiel élevé avec un coefficient ZT significatif, suggérant des applications prometteuses en spintronique et optoélectronique.

Mots-clés :

Oxydes co-dopés, Calculs ab initio, Propriétés optiques.

Abstract

This study explores, using ab initio calculations based on the FP-LAPW method and density functional theory (DFT), the impact of magnesium (Mg) doping and co-doping (Mg-Ti and Mg-Ce) on the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of binary oxides CeO₂ and TiO₂. The objective is to understand and modulate the properties of these wide bandgap semiconductor materials for advanced applications. The calculations reveal that doping and co-doping induce significant variations in the lattice parameters, which directly impact the intrinsic properties of the studied compounds. The optimized structural parameters confirm the stability of the ferromagnetic phases, and the formation of the compounds is thermodynamically favorable, as evidenced by the calculated formation energies. Furthermore, a half-metallic character with an indirect bandgap (spin-up) for doped and co-doped CeO₂, and semiconducting properties for TiO₂ are obtained. The total magnetic moment remains constant at 2 μ B, regardless of the type of doping (simple or co-doping). Doping significantly improves the optical properties, particularly the absorption coefficient, with an increase in absorption peaks in the visible and UV ranges. Additionally, the thermoelectric properties indicate a high potential with a significant ZT coefficient, suggesting promising applications in spintronics and optoelectronics.

Keywords:

Co-doped oxides, Ab initio calculations, Optical properties.

ملخص

تستكشف هذه الدراسة، باستخدام حسابات أولية مبنية على طريقة FP-LAPW ونظرية دالة الكثافة (DFT)، تأثير تطعيم المغنيزيوم (Mg) والتطعيم المزدوج (Mg-Ti) و (Mg-Ce) على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية والحرارية الكهربائية للأكاسيد الثنائية TiO_2 و CeO_2 . الهدف هو فهم وتعديل خصائص هذه المواد شبه الموصلة ذات الفجوة الطاقوية الواسعة للتطبيقات المتقدمة. تكشف الحسابات أن التطعيم الوحيد والتطعيم المزدوج يحدثان تغيرات كبيرة في معالم الشبكة، مما يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الجوهرية للمركبات المدروسة. تؤكد المعالم الهيكلية المحسنة استقرار الأطوار المغناطيسية الحديدية، وتكوين المركبات مفضل ديناميكياً حرارياً، كما يتضح من طاقات التكوين المحسوبة. علاوة على ذلك، يتم الحصول على طابع شبه معدني مع فجوة نطاقية غير مباشرة (دوران لأعلى) لـ CeO_2 المطعم والمطعم بشكل مشترك، وخصائص شبه موصلة لـ TiO_2 يبقى العزم المغناطيسي الكلي ثابتاً عند $2\mu\text{B}$ ، بغض النظر عن نوع التطعيم (بسيط أو مشترك). يحسن التطعيم بشكل كبير الخصائص البصرية، وخاصة معامل الامتصاص، مع زيادة في قمم الامتصاص في نطاقات الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية. بالإضافة إلى ذلك، تشير الخصائص الحرارية الكهربائية إلى إمكانات عالية مع معامل ZT كبير، مما يشير إلى تطبيقات واعدة في علم الإلكترونيات الدورانية (spintronic) والبصريات الإلكترونية. (Optoelectronic).

الكلمات المفتاحية:

الأكاسيد المطعمة بشكل مزدوج، الحسابات من المبادئ الأولى، الخصائص البصرية.

Introduction Générale

« C'est après m'être mis tout ça dans la tête que j'ai fait de la dépression nerveuse. »

Pierre Dac, Le Biglotron

Le domaine de la science des matériaux devient de plus en plus essentiel dans l'élaboration de nouveaux matériaux appropriés pour diverses applications dans les branches technologique et industriel. Le défi principal consiste à améliorer les performances de ces matériaux tout en réduisant au minimum leurs coûts de fabrication.

L'étude des matériaux couvre un large spectre de domaines, incluant les polymères, les céramiques, les métaux et alliages (incluant le dopage), les matériaux optiques et électroniques, les composites, ainsi que les biomatériaux. Pour chacun de ces domaines, l'objectif est d'appréhender les structures de la matière à l'échelle microscopique, voire atomique, afin de comprendre leurs propriétés macroscopiques. Ces investigations sont aujourd'hui complétées par la simulation numérique, un outil devenu fondamental dans l'approche moderne de la science des matériaux [1].

La simulation numérique consiste à reproduire, à l'aide de calculs informatiques, le comportement d'un système préalablement modélisé. Elle repose sur des méthodes mathématiques numériques et des données spécifiques pour simuler des phénomènes complexes [2]. Les étapes clés d'une étude par simulation numérique, bien que variées, suivent généralement une démarche commune à de nombreux domaines scientifiques. Parmi ces approches, la simulation à l'échelle atomique occupe une place importante, permettant d'analyser et de prédire les propriétés physiques de systèmes composés de particules en interaction, offrant ainsi des connaissances précieuses pour la recherche fondamentale et appliquée [3].

Les trois principales méthodes de simulation numérique en science des matériaux sont la dynamique moléculaire, la simulation Monte-Carlo et les méthodes *ab initio*. Bien que ces méthodes puissent être exigeantes en termes de mise en œuvre et coûteuses en temps de calcul, elles offrent l'avantage de fournir des résultats précis dans le cadre d'une description donnée du système [4]. Cette description inclut des paramètres essentiels tels que la nature et les propriétés des particules, ainsi que le modèle énergétique utilisé.

Récemment, l'étude théorique et expérimentale des matériaux a bénéficié de l'apport considérable de la physique numérique. Cette discipline a déjà démontré son efficacité en science des matériaux, que ce soit pour valider des modèles théoriques, prédire les propriétés des matériaux ou examiner des phénomènes inaccessibles par l'expérience directe [5].

Les approches de modélisation numérique se divisent en trois grandes catégories :

Les méthodes empiriques, qui utilisent des données expérimentales pour déterminer les paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur. Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vue de prédire d'autres propriétés non encore déterminées expérimentalement.

Les méthodes ab initio (de premier principe), qui utilisent uniquement les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. Les calculs ab initio ne nécessitent aucun ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Toutefois, ces méthodes ne sont pas totalement exactes, car elles reposent sur des approximations plus ou moins bien contrôlées selon les cas étudiés [6].

L'objectif fondamental des techniques ab initio est de résoudre l'hamiltonien du système. Cependant, la complexité intrinsèque des solides, résultant de l'interaction d'un grand nombre de particules, impose l'utilisation d'approximations. La puissance des calculs ab initio repose largement sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations clés pour l'énergie d'échange-corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [7]. Le fondement de la DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964), qui établit que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle unique de sa densité électronique. Parmi les méthodes ab initio, la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) est reconnue comme l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie DFT [8].

Ces dernières années, le domaine des matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes a connu des avancées significatives, avec un effort soutenu consacré à la croissance et à la maîtrise de nouveaux matériaux aux propriétés technologiques prometteuses. Parmi ces matériaux, les oxydes à large gap se distinguent par une large bande interdite (gap énergétique) et une transparence élevée dans le domaine visible. Ces caractéristiques en font des candidats idéaux pour les applications d'oxydes conducteurs transparents (TCO), largement utilisés dans des technologies telles que les cellules solaires, les écrans et les dispositifs optoélectroniques [9].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. En s'appuyant sur des techniques de calcul issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons entrepris d'étudier et d'améliorer les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de deux oxydes conducteurs transparents (TCO) : CeO_2 et TiO_2 . Nous avons ensuite exploré les effets du dopage

avec différents atomes (Ti, Ce, Mg, Zn, Cd, Hg) pour des concentrations de 0,25 % et 12,5 %, en étudiant leur impact sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermoélectriques et thermodynamiques de la supercellule.

Pour traiter cette question de manière approfondie, le présent manuscrit est articulé autour de trois parties principales :

Première partie : Contexte et bibliographie

Le premier chapitre offre une synthèse bibliographique et un aperçu général des oxydes à large bande interdite, tels que CeO_2 et TiO_2 , en mettant l'accent sur leurs propriétés physiques et leurs applications diverses.

Deuxième partie : Méthodologie et fondements théoriques

Le deuxième chapitre détaille les concepts théoriques et les techniques de calcul utilisés dans cette thèse. Il se concentre principalement sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), l'outil principal de cette étude et son implémentation numérique via le code Wien2k. Une attention particulière est accordée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques optiques et thermoélectriques.

Troisième partie : Résultats et analyses

Le troisième chapitre regroupe les résultats et les investigations obtenues par utilisation conjointe de la DFT. Il est divisé en deux sections principales :

1. Étude des oxydes purs : Cette section analyse les propriétés des oxydes purs (CeO_2 et TiO_2) et les compare aux travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.
2. Étude des matériaux dopés et co-dopés : Cette section explore les effets du dopage et du co-dopage par des atomes tels que Mg, Ce et Ti, avec des concentrations fixes (12,5 % pour le dopage et 25 % pour le co-dopage). Les propriétés structurales, optoélectroniques, électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques (DOS), magnétiques et thermoélectriques) sont examinées en détail.
3. Etude de l'effet du dopage en présence de lacunes d'oxygène : cette partie est consacrée à l'investigation de l'effet du dopage par des métaux de transition 3d (Zn, Cd et Hg) en présence de lacunes d'oxygène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de CeO_2 .

Conclusion et perspectives

Enfin, une conclusion synthétise les principaux résultats de cette étude, en soulignant les contributions majeures et en ouvrant des perspectives pour des recherches futures.

Références bibliographiques

- 1- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley.
- 2- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- 3- Finnis, M. W. (2003). *Interatomic Forces in Condensed Matter*. Oxford University Press.
- 4- Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press.
- 5- Marder, M. P. (2010). *Condensed Matter Physics*. Wiley.
- 6- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- 7- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- 8- Singh, D. J. (1994). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Kluwer Academic.
- 9- Hosono, H. (2006). Transparent oxide semiconductors: Materials and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9–10), 851–858. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.073>

Chapitre I

Analyse bibliographique sur les oxydes à large bande interdite : état pur, dopé et co-dopé.

§Bienheureux les esprits curieux, car ils découvrent les merveilles cachées de l'univers§

Albert Einstein

I.1. Introduction

Cette étude vise à explorer sous un nouvel angle, les oxydes à large bande interdite notamment "CeO₂ et TiO₂" en mettant en lumière leurs propriétés uniques et leurs applications potentielles. Ces deux matériaux présentent des caractéristiques physiques remarquables qui suscitent un intérêt croissant dans divers domaines de la recherche et de l'industrie. Notre objectif est d'approfondir la compréhension de ces oxydes et de dévoiler les opportunités qu'ils offrent dans des domaines aussi divers que la spintronique, l'optoélectronique, la photocatalyse et les technologies énergétiques.

En examinant de près les propriétés physiques de CeO₂ et TiO₂, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour les caractériser, cette étude offre une vision complète de ces matériaux innovants. En mettant l'accent sur les recherches les plus récentes, nous cherchons à fournir des perspectives novatrices sur la manière dont ces oxydes à large bande interdite pourraient façonner l'avenir de la technologie.

Au-delà de la simple présentation des faits, cette étude aspire à susciter la réflexion sur les applications potentielles de CeO₂ et TiO₂ et à encourager de nouvelles explorations dans des domaines interdisciplinaires. En comprenant mieux les propriétés et les possibilités de ces matériaux, nous espérons ouvrir la voie à des avancées significatives dans des domaines allant de l'électronique de pointe à la lutte contre la pollution environnementale.

I.2. Données de base sur les oxydes à large gap

Les oxydes à large bande interdite (**Tableau I. 1**) sont des composés qui présentent une bande interdite relativement large généralement supérieure à 3 électronvolts (eV). Cette large bande interdite signifie que les électrons doivent absorber une quantité importante d'énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui peut influencer leurs propriétés électroniques et optiques. Cette caractéristique les distingue des oxydes à bande interdite plus étroite et leur confère des propriétés distinctes [1].

En raison de leur large bande interdite, ces oxydes ont tendance à être des isolants électriques ou semi-conducteurs, avec une conductivité électrique plus faible que celle des matériaux à bande interdite plus étroite. Ils sont souvent utilisés dans des applications où une isolation électrique ou une faible conductivité sont souhaitées. Par exemple, ils peuvent être utilisés comme isolants dans l'industrie électronique pour empêcher les courants indésirables de circuler. Certains présentent également des propriétés photo-luminescentes intéressantes, ce qui les rend utiles dans les domaines de la photo-détection et de l'imagerie.

- L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des exemples les plus connus des oxydes à large bande interdite. Sa bande est d'environ 3,3 eV à température ambiante et est largement utilisé dans les applications électroniques, optiques et photovoltaïques.
- L'oxyde de titane (TiO₂) est un autre exemple courant. Il présente une bande interdite d'environ 3,0 eV et est utilisé dans des domaines tels que la catalyse, les revêtements optiques et les cellules solaires.

Tableau I. 1. Exemples d'oxydes à large bande interdite

Oxydes	Gap (eV)
CeO ₂	2.01, 3 [2][3]
TiO ₂	2.72, 3 [4][5]
MgO	7.15, 7.8 [6][7]
ZnO	2.81, 3.3 [8][9]

Les oxydes à large bande, comme le CeO₂ et le TiO₂, ont un rôle essentiel dans de multiples domaines technologiques. Ils sont particulièrement adaptables en raison de leur capacité à modifier la conductivité électrique en fonction des conditions environnementales. Il est crucial d'avoir cette caractéristique dans des domaines tels que la catalyse hétérogène, où ces oxydes peuvent jouer le rôle de catalyseurs efficaces. En outre, leur capacité à catalyser la lumière offre des possibilités pour diverses applications, comme le traitement de l'eau et la génération d'électricité solaire, etc. Il est donc essentiel de bien comprendre les propriétés de ces oxydes afin de pouvoir tirer parti de leur potentiel dans différentes applications technologiques.

I.3. Oxyde de cérium CeO₂ : état de l'art

CeO₂, également connu sous le nom d'oxyde de cérium (IV). Le dioxyde de cérium est un composé de la classe des terres rares ou lanthanides, qui regroupent des éléments ayant des numéros atomiques de 57 et 71. Les caractéristiques particulières de l'oxyde de cérium en font un matériau polyvalent et couramment employé dans différents domaines de l'industrie.

Les propriétés amphotères des éléments de terres rares sont bien illustrées par l'oxyde de cérium, qui peut réagir de façon à produire des nitrates de cérium ou des citrates dans un milieu basique. Effectivement, les composés de terres rares peuvent agir à la fois comme des cations et des anions.

Les structures cristallines des différentes espèces cristallines de l'oxyde de cérium sont différentes. [10,11]

- a) La structure cubique du CeO₂ est appelée cérine, où le cérium est à l'état Ce⁺⁴.

b) Ce_2O_3 avec une forme hexagonale. L'état du cérium est Ce^{+3} .

c) Structure monoclinique de Ce_6O_{11} . Où cinq Ce^{+4} sont présents pour un Ce^{+3} de Cérium CeO_2 .

d) CeO avec une forme cubique. L'état du cérium est Ce^{+2} .

L'oxyde de cérium est utilisé dans cette étude, avec une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) similaire à celle de la fluorine (CaF_2).

I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cérium CeO_2

L'oxyde de cérium (CeO_2) est un composé chimique doté de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Sa conductivité électrique élevée lui permet de transporter efficacement le courant électrique, tandis que sa résistance à la chaleur lui confère une stabilité thermique remarquable. Par ailleurs, l'oxyde de cérium possède la capacité de stocker et de libérer de l'oxygène de manière réversible, ce qui en fait un excellent régulateur d'oxygène. Son activité catalytique, quant à elle, accélère de nombreuses réactions chimiques sans être lui-même consommé. Grâce à cet ensemble de propriétés, l'oxyde de cérium trouve de nombreuses applications industrielles : il est utilisé comme catalyseur dans les procédés chimiques, comme agent de polissage pour les verres optiques, comme composant dans la fabrication de céramiques et comme additif pour améliorer les performances des carburants.

I.3.1.a. Propriétés structurales

L'oxyde de cérium, également connu sous le nom de cérine, présente une structure cristalline bien ordonnée de type fluorine, appartenant au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (**figure I. 1**). Cette structure se distingue par une maille cubique à faces centrées (CFC). Les sites tétraédriques sont occupés par des ions O^{2-} . Cet arrangement spécifique confère à l'oxyde de cérium ses propriétés physiques et chimiques particulières. Lorsque la taille des particules atteint quelques nanomètres, le paramètre de maille à température ambiante, mesuré à 5,41 Å, a tendance à augmenter. Cette augmentation est généralement attribuée à la présence supposée d'ions cérium trivalents Ce^{3+} à la surface et, dans une moindre mesure, à l'intérieur des particules. En effet, le rayon ionique du Ce^{3+} étant supérieur à celui du Ce^{4+} , sa substitution partielle dans le réseau cristallin entraîne une expansion de la maille élémentaire. Il est important de noter que cette structure cristalline conserve sa symétrie centro symétrique, se traduisant par des indices de Miller (h, k, l) toujours de même parité pour les plans cristallins. [12-18]

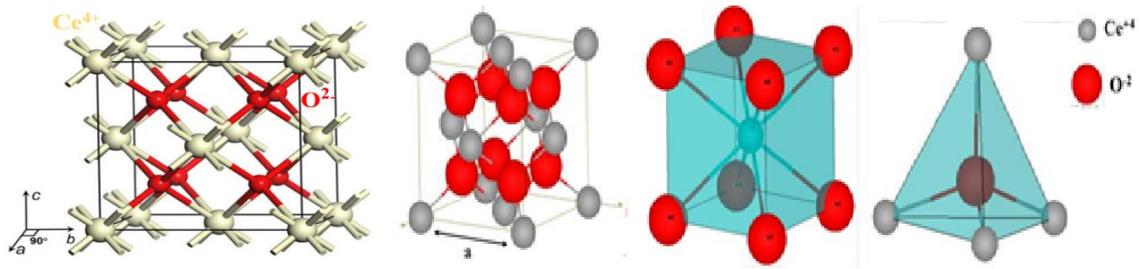


Figure I.1. Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2

Grâce à sa nature amphotère, CeO_2 offre une multitude de sites d'adsorption, les anions O^{2-} identifiés comme des sites de type "base de Lewis" et les cations Ce^{4+} associés à des sites de type "acide de Lewis" [15], qui lui permet d'adsorber et d'interagir avec une grande variété de molécules. Ces propriétés font de CeO_2 un matériau d'étude idéal pour évaluer l'impact des impuretés sur ses caractéristiques physiques. Il est important de noter que ces propriétés peuvent être altérées par le dopage de l'oxyde de cérium. Ceux-ci seront pris en considération lors de notre étude. En effet, qu'il soit pur ou dopé, l'oxyde de cérium se présente comme un matériau privilégié. Le **Tableau I. 2** ci-dessous résume les données cristallographiques de l'oxyde de cérium CeO_2 [19].

Tableau I. 2. Données cristallographiques de CeO_2 .

Système cristallin	Cubique
Group Spatial	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille	5.411 Å
Cordonnées atomiques	Ce (0,0,0)
	O (1/4,1/4,1/4)
	O (1/4,3/4,1/4)
Distances inter-réticulaires relatives aux raies plus intenses (nm)	$d_{111} = 0.312 \text{ \AA}$
	$d_{110} = 0.383 \text{ \AA}$
	$d_{100} = 0.541 \text{ \AA}$

I.3.1.b. Propriétés physiques

L'oxyde de cérium pur de couleur jaune pâle (**figure I. 2**), conserve sa stabilité même après de nombreuses réductions, y compris à haute température [20]. D'autre part, lorsqu'il présente une forte sous-stœchiométrie (CeO_{2-x}), la formation de lacunes d'oxygène induit des couplages $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, qui acquiert au matériau une coloration allant du bleu au noir en fonction du degré de non-stœchiométrie.

La présence de certains lanthanides a également un impact sur la couleur du CeO_2 : par exemple, l'ajout de 0,02 % de Pr donne une couleur jaune brunâtre due aux transitions Ce^{+4} - Pr^{+3} .



Figure I .2. Oxyde de cérium CeO_2

Le **tableau I. 3.** résume diverses propriétés physiques du CeO_2 [21].

Tableau I. 3. Propriétés physiques de CeO_2 .

Propriété	Valeur
Densité	7.22
Point de fusion	2750 K
Conductivité thermique	12 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique	460 $\text{J. kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Indice de réfraction	2.1 Visible 2.2 Infrarouge
Constante diélectrique relative (0.5-50 MHz)	11
Module d'Young	165 GPa

La compréhension de la structure électronique de l'oxyde de cérium, notamment des transitions électroniques possibles, permet de saisir les caractéristiques optiques qui le caractérisent, ainsi que les fluctuations de l'écart énergétique optique suite à des changements de composition chimique, par exemple par dopage ou création de défauts.

I.3.1.c. Propriétés électroniques : diagramme de bandes

L'étude des propriétés électroniques de CeO_2 "à l'aide du code Wien2k" permet une exploration approfondie de son comportement électronique. En utilisant cette approche, plusieurs caractéristiques clés peuvent être mises en évidence.

Tout d'abord, l'analyse des structures de bande électronique révèle la nature des bandes interdites de CeO₂. Wien2k permet de calculer avec précision les énergies des bandes interdites, ce qui est crucial pour comprendre la conductivité électrique du matériau. En étudiant les densités d'états électroniques (DOS), on peut également observer la répartition des états électroniques en fonction de l'énergie, ce qui donne un aperçu de la disponibilité des états électroniques pour les processus de conduction et de valence.

De plus, l'utilisation des densités d'états partielles (PDOS) permet d'identifier les contributions spécifiques des orbitales atomiques à la structure électronique globale de CeO₂. Cela peut être particulièrement utile pour comprendre le rôle des différents éléments constitutifs, tels que les orbitales 4f de l'atome de cérium et les orbitales 2p de l'oxygène, dans les propriétés électroniques du matériau.

En examinant les résultats des calculs électroniques réalisés avec Wien2k, il est possible de déterminer si CeO₂ présente des moments magnétiques locaux significatifs ou s'il est non magnétique. Cette information est cruciale pour comprendre les interactions électroniques dans le matériau et peut avoir des implications importantes pour ses applications potentielles.

La **figure I.3** illustre la structure de bande de CeO₂. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV. Cependant, le niveau vide du cation Ce⁴⁺ se trouve entre ces deux niveaux. Il convient de souligner que la bande de conduction minimale et la bande de valence maximale ne correspondent pas. Cette divergence de position des extrémités justifie la bande interdite la plus basse réalisée par expérimentation, atteignant 3,19 eV (389 nm).

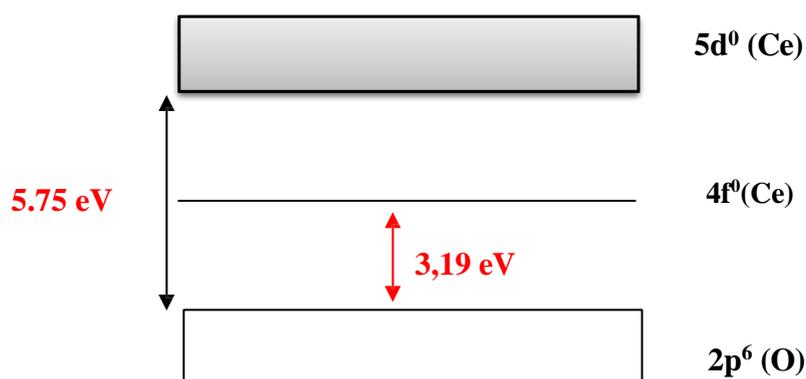


Figure I. 3. Représentation de la structure électronique de CeO₂

I.3.1.d. Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption des ultraviolets (UV) du dioxyde de cérium (CeO_2) trouvent leur origine dans sa structure électronique particulière. En effet, la transition électronique observée vers 3 eV (~400 nm), correspondant au seuil d'absorption, est attribuée à un transfert de charge. Ce phénomène implique le passage d'électrons depuis les orbitales 2p remplies des atomes d'oxygène vers les orbitales 4f vides des atomes de cérium. Cette transition électronique, en excitant le matériau, est à la base de l'absorption des photons UV. Cependant, même si CeO_2 absorbe légèrement dans le domaine visible, il est généralement d'un léger jaunâtre, il demeure un matériau d'intérêt pour de nombreuses applications industrielles. De plus, à l'instar du TiO_2 , le dioxyde de cérium présente un indice de réfraction élevé d'environ 2,451, confère au CeO_2 des propriétés optiques spécifiques. Le but est d'éliminer toute couleur jaunâtre et de diminuer l'indice de réfraction pour améliorer sa transparence dans le domaine visible. Afin d'y parvenir, plusieurs composés ont été analysés et caractérisés, soulignant l'influence importante de la taille des particules et de la nature des éléments chimiques utilisés comme ions de substitution dans la cériine pour l'évolution de l'indice de réfraction et du gap optique dans CeO_2

L'écart optique influence la couleur d'un matériau, et dans le cas de CeO_2 , la transition liée au transfert de charge de 2p (O) \rightarrow 4f (Ce). L'écart optique idéal d'un filtre UV devrait être de 3,1 eV (400 nm) sans aucune absorption résiduelle dans le spectre visible. Toutefois, des études ont démontré que, même avec une lacune optique de 3,2 eV, le CeO_2 possède une bande d'absorption dans le spectre visible, ce qui lui donne une teinte jaune. Pour obtenir un filtre UV efficace, il est essentiel de modifier chimiquement le composé afin d'ajuster l'écart optique.

Plusieurs études ont été réalisées pour substituer des éléments divalents comme le calcium ou le zinc par du cérium IV. Une autre alternative est celle des anions, tels que le fluor, plus électronégatif que l'oxygène. Afin d'accroître la transparence, il est essentiel de réduire l'indice de réfraction afin de réduire la propagation. La diffusion est le produit de l'interaction entre une onde électromagnétique et une structure moléculaire et est influencée par divers paramètres tels que le facteur de forme et la taille des particules, ainsi que la différence entre l'indice de réfraction du matériau et celui de la matrice. La diffusion diminue lorsque la taille des objets est approximativement inférieure à $\lambda/2$. Ainsi, la diffusion est extrêmement limitée, voire inexistante, pour les particules de taille nanométrique. Pour une poudre idéale, l'indice de réfraction des particules est égal à celui de l'environnement. L'indice de réfraction du matériau peut être diminué en fonction de la nature de l'élément chimique impliqué dans une liaison. Étant donné que la permittivité relative est égale à 1, il est envisageable d'y ajouter des éléments peu polarisables, tels que le fluor, afin de réduire son indice de réfraction. Il convient de noter que, en raison de sa grande

électronégativité, le fluor semble également être un choix prometteur pour augmenter l'écart optique de CeO₂ en favorisant la formation de liaisons plus ioniques et en stabilisant la bande de valence anionique.

I.3.1.e. Propriétés magnétique

Les résultats de calculs DFT effectués à l'aide du code Wien2k indiquent que CeO₂ est non magnétique, Ceci suggère que dans la structure de CeO₂, les moments magnétiques locaux sont négligeables ou inexistant. En d'autres termes, les électrons présents dans CeO₂ ne présentent pas d'alignement magnétique global, caractéristique des matériaux non magnétiques ou diamagnétiques. L'absence de moments magnétiques significatifs indique que la structure électronique de CeO₂ est stable et ne favorise pas la formation d'ordre magnétique à l'échelle atomique. Cela souligne également la cohérence des calculs DFT avec les observations expérimentales antérieures, qui ont souvent montré que CeO₂ est non magnétique à température ambiante [23].

En outre, la nature non magnétique de CeO₂ suggère une réponse diamagnétique, ce qui signifie que le matériau est répulsif envers un champ magnétique externe et ne génère pas de moment magnétique net en réponse à ce champ. Cette caractéristique diamagnétique est essentielle pour comprendre le comportement magnétique global de CeO₂ et peut avoir des implications importantes dans divers domaines d'application, notamment la catalyse, l'électronique et les matériaux magnétiques.

I.3.1.f. Propriétés catalytiques

Cette partie souligne l'importance de l'analyse des caractéristiques catalytiques de CeO₂. Le rôle essentiel de CeO₂ en tant que catalyseur dans différentes réactions chimiques est mis en évidence, ainsi que ses multiples applications dans des domaines tels que la production d'énergie, l'environnement et la chimie fine. Grâce à l'analyse de ces caractéristiques, il est possible d'approfondir notre compréhension du mécanisme des réactions catalytiques et d'améliorer les performances catalytiques du CeO₂, ce qui ouvre la voie à d'autres avancées technologiques.

L'activité du catalyseur est influencée par sa stabilité thermique, ses propriétés acido-basiques et redox, ainsi que par sa surface spécifique, ce qui joue un rôle crucial dans la catalyse. Le choix de l'oxyde de cérium dans la catalyse hétérogène est fréquent en raison de ses propriétés redox remarquables. Celui-ci est appelé "réservoir d'oxygène" parce qu'il peut perdre, gagner et stocker de l'oxygène en surface. Cela lui donne une activité catalytique élevée. Selon Qu, il a été prouvé que plus la taille des particules est

faible, plus les sites actifs formés sont petits, ce qui entraîne une surface spécifique plus élevée pour l'oxyde de cérium. Cela conduit à une hausse des chances d'interaction et, par conséquent, à une activité catalytique accrue pour le solide. Leurs recherches se sont concentrées sur l'oxyde de cérium mésoporeux dopé à l'argent afin de libérer du monoxyde de carbone.

I.3.2. Applications de CeO₂

Les applications variées de l'oxyde de cérium suscitent un vif intérêt dans différents secteurs industriels et technologiques, notamment en :

I.3.2.a. Catalyse

Le dioxyde de cérium (CeO₂) suscite de nombreuses recherches en raison de ses caractéristiques catalytiques et de son utilisation en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible [24-26]. Elle repose sur sa capacité à stocker et à libérer de l'oxygène pour ses applications technologiques. La transformation réversible du dioxyde de cérium en forme la plus réduite de l'oxyde de cérium, le Ce₂O₃, est responsable de ces propriétés liées à l'oxygène [27]. L'oxygène peut être libéré ou incorporé par l'oxyde de cérium en fonction des conditions d'oxygénation. CeO₂ se transforme en Ce₂O₃ avec une diminution de 25 % des atomes d'oxygène. On nomme capacité de stockage de l'oxygène (OSC) la capacité du CeO₂ à absorber et à libérer de l'oxygène en fonction de sa concentration. On a largement employé le dioxyde de cérium (CeO₂) comme un élément clé dans les convertisseurs catalytiques à trois voies (TWC) afin de diminuer les émissions polluantes des gaz d'échappement. L'expression "à trois voies" signifie qu'il traite en même temps les NO_x, le CO et les hydrocarbures imbrûlés (C_xH_y). L'oxygène peut être accumulé et stocké dans le cérium lorsque les gaz d'échappement en contiennent une grande quantité. Les équations ci-dessous expliquent comment les hydrocarbures (C_xH_y) se forment [28] :



Les propriétés du CeO₂ pour filtrer les rayons ultraviolets sont intéressantes [29]. En ajoutant une substance absorbante des rayons ultraviolets dans le verre, on peut empêcher ces rayons de pénétrer. Elle est remplie par l'oxyde de cérium, qui est ajouté à la fabrication du verre. Cette espèce de verre est utilisée dans la production de verre médical et dans les fenêtres de l'industrie aérospatiale.

I.3.2.b. Industrie automobile

Il est couramment employé dans le domaine de l'automobile où il est essentiel dans les systèmes de catalyse des gaz d'échappement. La catalyse à trois voies (TWC) est facilitée par le cérium qui transforme les gaz nocifs – monoxyde de carbone (CO), oxydes d'azote (NO_x) et hydrocarbures imbrûlés (HC) – en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote. Plusieurs études ont montré que l'incorporation d'un composé "réservoir d'oxygène" dans la composition des catalyseurs à trois voies peut avoir des avantages potentiels pour réduire les variations stoechiométriques des émissions des véhicules. Il est prévu que ce composé puisse conserver l'oxygène lorsque les gaz d'échappement en contiennent une grande quantité, et le libérer lorsque cette quantité diminue [30]. De plus, l'incorporation d'un additif organo-soluble (50 g/t) contenant 6 % de cérium, sous forme organométallique, dans le carburant diesel améliore la combustion des composés polyaromatiques condensés (cancérogènes), comme la suie (300 000 t/an en Europe), émise par les moteurs diesel, ce qui contribue à réduire la pollution et les émissions de fumées noires [31].

I.3.2.c. Traitement des eaux usées

Le procédé d'oxydation humide est une méthode catalytique polyvalente employée afin de supprimer certains composés toxiques et/ou polluants présents dans les déchets productifs. Son principe consiste à convertir en CO₂ tous les polluants organiques contenant les éléments C, H et O. Il est essentiel que l'oxygène moléculaire, le catalyseur hétérogène et le polluant aient un contact étroit pendant ce processus. En général, l'oxydation des polluants est effectuée à des températures et des pressions modérées, ce qui offre des bénéfices économiques. Les composites à base d'oxydes de cérium et de manganèse ont été examinés parmi les catalyseurs testés. La sélectivité de minéralisation de ce système est de 95 % pour divers polluants courants présents dans les eaux usées [32].

I.3.2.d. Polissage du verre optique

L'oxyde de cérium pur est utilisé de manière fréquente pour polir le verre optique, à différents degrés. L'oxyde de fer a été complètement remplacé et est utilisé pour toutes les surfaces qui nécessitent un polissage : verres de lunettes (2g par verre), optique de précision, verrerie, miroirs et faces avant des tubes de télévision. Une fois que les pièces ont été formées avec des meules diamantées, elles sont adoucies avec un abrasif (carbure de silicium ou diamant) dans une suspension aqueuse. Par la suite, on retire le voile restant en polissant avec de la poudre d'oxyde de cérium, elle aussi en suspension aqueuse.

I.3.2.e. Processus de décoloration du verre

La principale impureté du verre est l'oxyde de fer, qui est responsable de sa coloration. La première étape, connue sous le nom de décoloration chimique, consiste à oxyder les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . L'oxyde de cérium (CeO_2) est le plus souvent utilisé parmi les différents oxydants, car il absorbe peu de rayonnement dans le spectre visible. En général, la quantité d'oxyde de cérium introduite est de 2 à 3 fois plus grande que la masse de fer. Cette première étape donne une couleur jaunâtre, qui est supprimée par l'ajout d'un colorant, un autre oxyde de terre rare, qui absorbe cette couleur. Il est possible qu'il s'agisse d'oxyde de néodyme (teneur équivalente au fer) ou d'oxyde d'erbium [33,34].

I.3.3. Aperçu des études menées sur les propriétés du CeO_2

Aujourd'hui, le dioxyde de cérium fait l'objet de nombreuses études scientifiques en raison de ses multiples utilisations et de son potentiel dans diverses technologies scientifiques. Plusieurs recherches ont récemment été publiées, toutes ne traitant qu'un petit nombre de caractéristiques du CeO_2 . Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier les questions principales et les caractéristiques essentielles du dioxyde de cérium, comme l'occupation de l'orbitale 4f, telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X et les mesures optiques [35]. Il a été constaté dans certains articles que l'orbitale 4f de Ce dans CeO_2 est principalement vide et que l'ion Ce est tétravalent [36]. La littérature continue de discuter des techniques théoriques adéquates pour étudier le système CeO_2 . Selon Gürel et al [37] les travaux initiaux ont été réalisés en utilisant les électrons de valence Ce 4f pour effectuer des calculs, et leurs résultats concernant les courbes de dispersion des phonons et le tenseur de permittivité diélectrique ont été en accord avec les données expérimentales disponibles. Les résultats expérimentaux montrent que le paramètre du réseau et le module de compressibilité de CeO_2 , calculés à l'aide d'un modèle de bande de valence (traitant les électrons f comme des états de valence), sont plus précis que ceux calculés à l'aide d'un modèle d'état en volume (traitant les électrons f comme des états en volume). La correspondance entre la théorie et l'expérience est la plus étroite avec les LDA, tandis que les GGA prédisent un paramètre de réseau un peu plus grand et un module de compressibilité un peu plus petit. Marabelli et al.[38] ont effectué des mesures expérimentales de la réflectivité de CeO_2 , allant de 1meV à 12V à 300K, et ont également obtenu les constantes diélectriques statiques et optiques. Les résultats ont validé l'utilisation du CeO_2 comme isolant.

Le logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation package) est utilisé par Yang et al [39] pour étudier les caractéristiques électroniques du CeO_2 à l'état de masse et de couche mince, et ils ont fourni une description exhaustive des propriétés de cet oxyde. Les résultats montrent que CeO_2 présente une

capacité d'isolation. En 1988, une étude a été réalisée sur l'impact de la pression sur la matrice de CeO_2 en utilisant la méthode Raman, selon Kourouklis [40]. Cette étude a mis en évidence que la transition de phase causée par la pression se produit à une pression de 31 GPa et que leurs spectres à haute pression correspondent à la structure de type PbCl_2 (Pnma). Une étude réalisée jusqu'à une pression de 70 GPa a montré que la structure de fluorine du CeO_2 change de phase. Les constantes élastiques et les courbes de dispersion des phonons ont été mesurées par Nakajima et ses collègues [41] en utilisant la spectroscopie Raman. Par ailleurs, Jomard et al. [42] ont appliqué la DFT+U pour mieux représenter l'interaction des électrons 4f dans CeO_2 et ont montré que cette approche améliore la précision des calculs de structure électronique. Enfin, Nolan [43] a étudié l'effet des lacunes d'oxygène dans CeO_2 et leur rôle dans l'activité catalytique du matériau. De plus, les modifications ou bien l'introduction des impuretés dans la matrice de CeO_2 sous le nom de dopage ou co-dopage, ou bien la création de lacunes d'oxygène, deviennent une tendance scientifique pour améliorer les propriétés ou les caractéristiques de CeO_2 .

Une variété des études suivent ce protocole de recherche tel que : T. El-Achari et al [44] ont rapporté que le dopage au manganèse des oxydes de cérium (CeO_2) produit un composé demi-métallique stable et induit un comportement ferromagnétique. Ilyas, H. Ont étudié théoriquement et expérimentalement l'effet du dopage au magnésium sur les propriétés électroniques, optiques et thermoelectriques de la cérine. Les résultats indiquent que l'influence du magnésium a augmenté la conductivité électrique, augmentant ainsi le facteur de mérite, et a été accompagnée d'un changement dans le comportement du CeO_2 en termes de propriétés électroniques et optiques. Hossain K et al [45] ont mené une étude DFT pour examiner les effets du dopage de substitution de l'hafnium (Hf) dans CeO_2 sur ses propriétés électroniques, optiques, élastiques et thermiques. Leurs résultats indiquent que le dopage au Hf entraîne un changement dans la structure de la phase tétragonale, et $\text{Ce}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_2$ est le composé le plus stable. De plus, ils ont observé une augmentation de la bande interdite à mesure que le pourcentage de dopage augmentait, confirmant la nature semi-conductrice des composés. Dans l'ensemble, leurs résultats suggèrent que le dopage de substitution du Hf dans CeO_2 peut avoir un impact significatif sur ses propriétés et ses applications potentielles. Bouhlala et al [2] ont rapporté une étude dans laquelle ils ont intégré le métal de transition argent (Ag) dans CeO_2 et ont étudié les changements résultants dans ses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques. Ils ont constaté que les impuretés dans CeO_2 dopé à l'argent induisaient un moment magnétique et provoquaient une diminution de la bande interdite. De plus, cela a amélioré l'activité photocatalytique de la cérine dans les plages de lumière visible et UV. La recherche menée par Kyeounghak Kim et al [46] a présenté des calculs théoriques impliquant le co-dopage de Mn et de Fe sur la surface (111) de CeO_2 pour évaluer l'impact du co-dopage sur les propriétés catalytiques. Leurs résultats ont démontré que l'étude de la relation entre l'énergie de formation

des lacunes d'oxygène et l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) validait l'efficacité du système CeO₂ co-dopé. Cette observation indique une amélioration marquée de l'activité catalytique. Jie Kang et al. [47] ont mené une étude où ils ont synthétisé de la cérine co-dopée avec de l'yttrium (Y) et du calcium (Ca) à des concentrations variables (0,05%, 0,1% et 0,15%) en utilisant la méthode sol-gel. Ils ont observé que l'introduction de Y et de Ca augmentait la concentration de lacunes d'oxygène dans le matériau. Cet effet a été validé par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui ont montré que les impuretés réduisaient l'énergie de formation des lacunes d'oxygène. Ceci est crucial car cela améliore la conductivité électrolytique du matériau. Notamment, l'échantillon Ce_{0.8}Y_{0.2-x}Ca_xO_{2-δ} (x = 0,05) a présenté des performances électrochimiques supérieures aux autres, cela suggère que le co-dopage spécifique à cette concentration a conduit aux conditions les plus favorables pour des performances améliorées.

I.4. Oxyde de titane TiO₂ : état de l'art

Au cours des dernières décennies, le dioxyde de titane (TiO₂) est devenu un matériau incontournable dans divers domaines, notamment la photo-catalyse, les matériaux autonettoyants, les batteries solaires et les capteurs. Son adoption croissante est attribuée à plusieurs facteurs clés, dont l'efficacité photovoltaïque élevée, la remarquable stabilité, le coût abordable et son innocuité pour l'environnement et la santé humaine. En outre, TiO₂ est largement utilisé dans l'industrie en tant que pigment dans divers produits tels que l'industrie alimentaire, les peintures et les crèmes solaires, en raison de ses propriétés de blancheur et d'opacité.

Cependant, malgré ses nombreuses applications bénéfiques, TiO₂ a été confronté à des défis, notamment une augmentation significative de sa consommation dans l'industrie du pigment. Cette augmentation a entraîné une hausse marquée de son prix, avec une augmentation de trois fois entre 2010 et 2013 seulement. Cette évolution soulève des préoccupations quant à la disponibilité future et à la viabilité économique de ce matériau essentiel dans divers secteurs industriels.

Dans ce contexte, une compréhension approfondie des propriétés et des applications du TiO₂ est essentielle pour explorer de nouvelles voies d'utilisation efficace, pour trouver des alternatives durables et pour relever les défis économiques posés par l'augmentation de son prix.

I.4.1. Propriétés de l'oxyde

I.4.1.a. Propriétés structurales

Il y a trois polymorphes naturels du dioxyde de titane : le rutile (tétraogonal, groupe spatial : P4₂/mm), la brookite (orthorhombique, groupe spatial : Pbca) et l'anatase (quadratique, groupe spatial :

I41/amd), Les deux dernières phases présentent une stabilité thermodynamique moindre à température ambiante. De nombreuses phases sont aussi obtenues à des pressions élevées comme la columbite, la baddeleyite, la pyrite et la fluorine [48] Le rutile et l'anatase ont des caractéristiques similaires dans leur état fondamental, tandis que la brookite présente le module d'élasticité le plus bas [49]. En raison des difficultés liées à sa préparation et de sa rareté, les données expérimentales sur la brookite TiO₂ restent restreintes. Seuls le rutile et l'anatase occupent une place importante dans les applications industrielles parmi ces polymorphes. Le dioxyde de titane (TiO₂) est un oxyde métallique qui présente un polymorphisme remarquable. Sous différentes conditions de température et de pression, il peut adopter plusieurs structures cristallines distinctes, parmi lesquelles le rutile, l'anatase et la brookite sont les plus connue (**Tableau I.4**). Ces différentes phases cristallines appartiennent à une vaste famille d'oxydes caractérisés par une structure de base dérivée de type cubique simple (CS), bien que souvent déformée.

Tableau I. 4. Propriétés cristallographiques pour l'anatase, rutile et brookite [50].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
structure cristallin	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Symétrie	D _{4h} ¹⁴	D _{4h} ¹⁹	D _{2h} ¹⁵
Groupe d'espace	I41/amd	P42/mnm	Pbca
Paramètres de maille	a = b = 3.782 Å c = 9.430 Å	a = b = 4.5933 Å c = 2.9592 Å	a = 9.18 Å b = 5.447 Å c = 5.145 Å
Nombre de TiO ₂ par maille	2	2	8
Densité (g.cm ⁻³)	3.89	4.24	4.12
Plan favori	(101)	(110)	(210)

- Phase rutile

Un minéral appelé rutile (R-TiO₂) est principalement constitué de 90 à 95 % de dioxyde de titane. Il fut mis au jour par Wener en Espagne en 1803. Ce type est plus résistant que l'anatase et se produit plus aisément à des températures élevées. Cette phase présente une maille élémentaire de symétrie tétragonale avec des paramètres a = 4.5933 Å et c = 2.9592 Å, avec un rapport c/a = 0.644. Elle fait partie du groupe d'espace P42/mnm (**figure I. 4**). Les atomes de titane se trouvent au centre d'un octaèdre légèrement

distordu d'atomes d'oxygène, avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). Ces octaèdres sont enchaînés soit par des arrêtes, soit par des sommets. De leur côté, les atomes d'oxygène sont tous associés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue), avec une masse volumique de 4.24 g.cm⁻³.

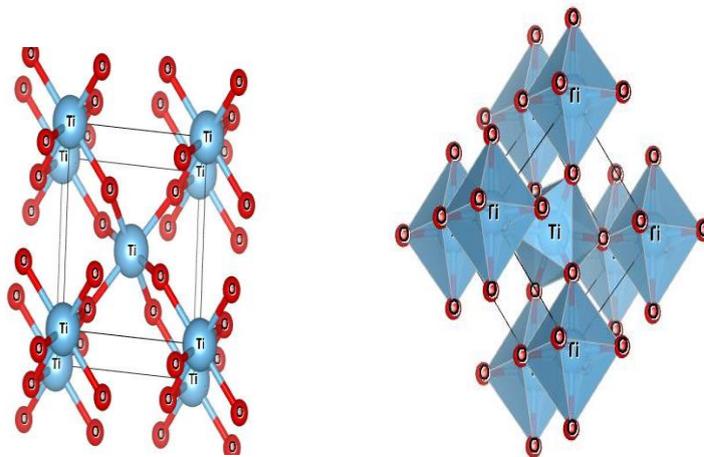


Figure I.4. Structure de la phase rutile de TiO₂

- Phase brookite

La cristallisation de la brookite (B-TiO₂) dans la structure orthorhombique (**figure I. 5. a**) est caractérisée par le groupe d'espace Pbc₂a, avec les paramètres suivants : a = 9,18 Å ; b = 5,447 Å et c = 5,145 Å. L'organisation de cette structure est similaire à celle d'un octaèdre (**figure I. 5. b**), avec l'atome de titane au centre et les atomes d'oxygène dans le coin [51].

La production de brookite pure est extrêmement complexe en raison de la faible énergie d'activation de cette phase par rapport à l'énergie d'activation de l'anatase et du rutile. Sa masse volumique est de $4,12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

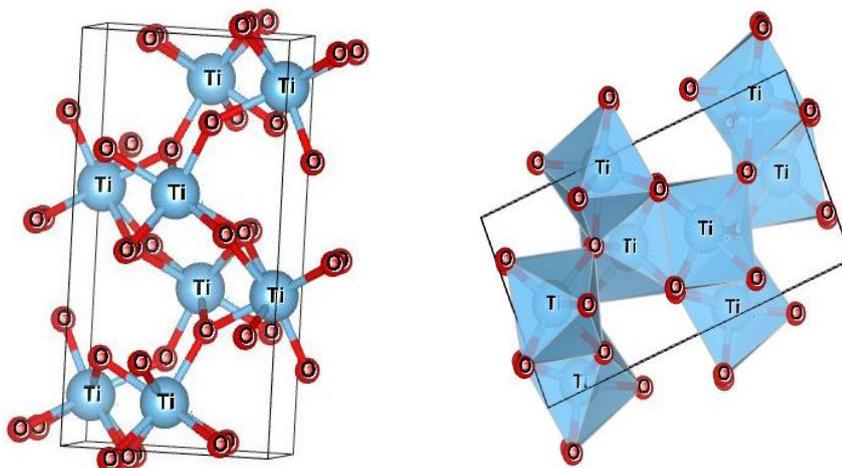


Figure I .5. a) Structure cristalline de brookite, b) : L'octaèdre de brookite

- Phase anatase

La structure tétragonale de l'anatase ($A\text{-TiO}_2$) est allongée et présente des octaèdres d'oxygène irréguliers (**figure I .6. a**). Les dimensions de la maille sont $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.430 \text{ \AA}$, à l'exception de la légère réduction des distances interatomiques dans le cristal : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978 \text{ \AA}$) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène possèdent trois liaisons : deux courtes et une longue. Elle fait partie du groupe $I4_1/amd$. La formation de cette structure se produit à des températures inférieures à celles de la formation du rutile, car elle retourne automatiquement à la forme rutile à une température de 915°C . Selon cette structure cristalline, le plan le plus apprécié est (101), avec une masse volumique de $3.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ [52].

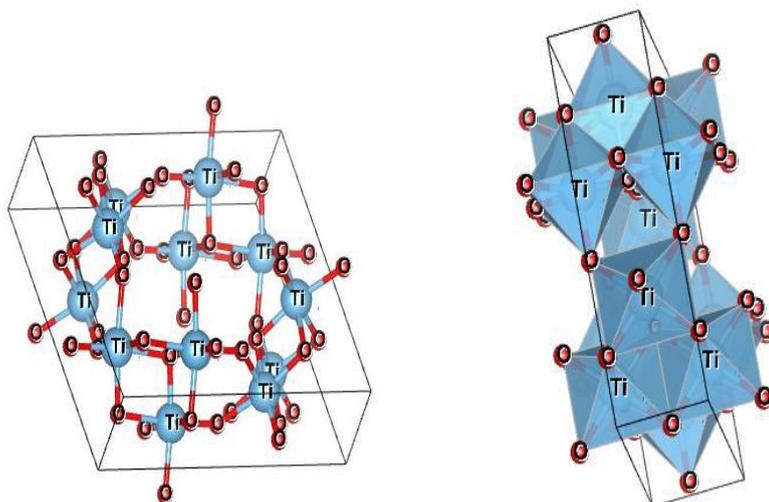


Figure I .6. a) Structure cristalline de l'anatase, b) L'octaèdre de l'anatase.

En outre, sur le plan thermodynamique, l'anatase et le rutile ont la capacité de déclencher des réactions d'oxydation photo-catalytique. Toutefois, d'après de nombreuses recherches, l'anatase s'avère être la plus performante des deux dans ce processus. Différents facteurs peuvent expliquer cette disparité d'efficacité photo-catalytique entre les deux formes, tels que la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader et l'absorption des photons des rayons UV. L'impact des photons sur la mobilité des charges dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ est également crucial [53].

I.4.1.b. Propriétés électroniques

Un semi-conducteur de type n à large bande interdite est le dioxyde de titane, avec une bande interdite légèrement supérieure à 3 eV. Dans sa structure stoechiométrique, les niveaux d'énergie occupés sont principalement liés aux atomes d'oxygène, tandis que les niveaux d'énergie libres sont liés aux atomes de titane. En outre, les niveaux élevés de la bande de valence sont principalement caractérisés par les niveaux 2p des atomes d'oxygène (d'où la notation p π), tandis que les niveaux bas de la bande de conduction sont largement caractérisés par les niveaux 3d des atomes de titane (d'où la notation d). Les trois formes cristallines de TiO₂ mentionnées précédemment présentent une bande de valence qui est le résultat du chevauchement des orbitales d'énergie de gap (E_g) du titane et des orbitales 2p de l'oxygène respectivement. L'analyse détaillée des interactions entre les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase est présentée dans la **figure I.7** [54].

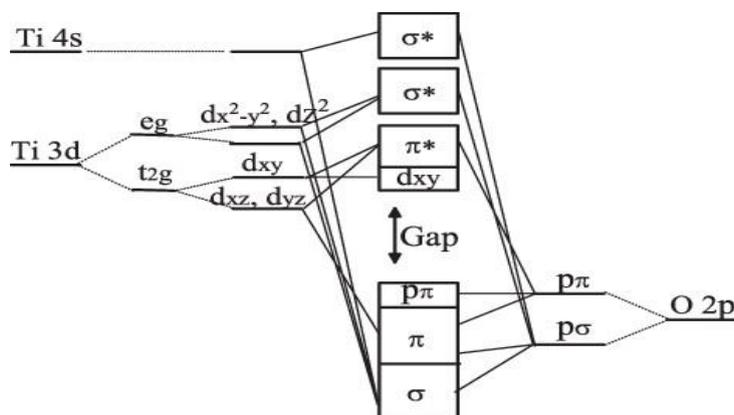


Figure I.7. Structure schématique du TiO₂ (a) les niveaux atomiques, (b) Eclatements des niveaux en raison du champ cristallin et c) formation des bandes moléculaires [55].

La bande interdite E_g a une largeur d'environ 3,1 eV, avec E_g (Rutile) = 3,01 eV, E_g (Anatase) = 3,2 eV et E_g (Brookite) = 3,45 eV [56]. C'est la raison pour laquelle le TiO₂ est employé en tant que filtre UV dans les crèmes solaires, entre autres usages [57].

I.4.1.c. Propriétés optiques

L'indice de réfraction dans le domaine visible est élevé pour les différentes formes de dioxyde de titane. Cette particularité résulte d'une absorption importante dans l'ultraviolet, comme le montre la relation de causalité établie par la relation de Kramer-Konig. Selon l'équation $n = 1 + 0,4\rho$, il existe une relation empirique entre l'indice de réfraction n et la densité massique ρ du TiO₂. L'indice de réfraction n du rutile, par exemple, est proche de 2,66, plus élevé que celui de l'anatase ($n \sim 2,54$).

Le dioxyde de titane est utilisé comme pigment blanc en raison de son indice de diffusion élevé dans le visible. Il est produit annuellement de 4,5 à 5 millions de tonnes et est utilisé dans trois secteurs principaux : pigments pour peintures (59%), charges pour papiers (13%), additifs pour résines et fibres de plastique (20%). En raison de sa capacité à absorber les rayons UV de manière efficace, il est également fréquemment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbant UV. La **figure I. 8** illustre l'absorption de TiO₂ dans le domaine UV. [58]

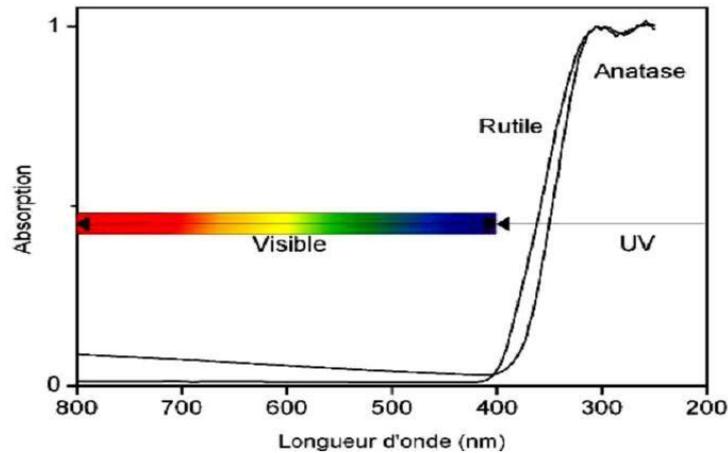


Figure I. 8. Absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

I.4.1.c. Propriétés magnétique

Ces dernières années, l'intérêt pour les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde (O-DMS) qui présentent un ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) a grandi en raison de leurs applications potentielles en spintronique. Une fois que Matsumoto et ses collègues ont découvert le RTFM dans les films minces de TiO₂ anatase dopés au cobalt [59], de nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur le magnétisme des O-DMS à base de TiO₂ dopés avec des métaux de transition tels que Mn, Cr, Fe et Ni, entre autres. Malgré la découverte par certains groupes de recherche de semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde qui présentent un ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante, il reste des incertitudes quant à la nature de ce ferromagnétisme dans le TiO₂. Effectivement, il est extrêmement difficile de prouver de façon convaincante que le comportement ferromagnétique observé est une propriété intrinsèque du matériau et non un effet externe lié à la présence de phases magnétiques parasites [60].

I.4.1.d. Propriétés photo-catalytiques

Les caractéristiques photo-catalytiques du TiO₂ dépendent principalement de ses caractéristiques structurales, notamment de la taille des cristallites, plutôt que de ses caractéristiques morphologiques. En outre, on a utilisé la technologie de la photo-catalyse basée sur du TiO₂ afin de résoudre différents problèmes environnementaux tels que la purification de l'eau et de l'air. Les réactions photo-catalytiques sur le TiO₂ se caractérisent par la libération d'un électron dans la bande de conduction et la formation d'une lacune électronique dans la bande de valence. Grâce à l'interaction avec les photons, ces paires électron-trou peuvent soit se recombiner, soit prendre part à des réactions redox.

La majorité des paires électron-trou produites par l'interaction avec les photons se recombinent rapidement avec une dissipation de chaleur, qui se produit en quelques nanosecondes. Toutefois, quelques paires électron-trou réussissent à se déplacer vers la surface, où elles réagissent avec les accepteurs et les donneurs d'électrons adsorbés. Les temps nécessaires pour ce processus de migration et les réactions de surface varient de quelques dizaines de nanosecondes à quelques millisecondes. Les états métastables des particules de dioxyde de titane modifiées ou dopées avec d'autres semi-conducteurs ou métaux permettent de capter les électrons, ce qui diminue les taux de recombinaison.

I.4.2. Applications du dioxyde de titane

Comme les autres oxydes de métaux de transition, le dioxyde de titane est utilisé dans de nombreux domaines industriels. Outre l'usage classique de la peinture, il suscite un intérêt grandissant pour d'autres domaines comme la photocatalyse. Ses propriétés optiques lui permettent de protéger contre les rayonnements UV, ce qui en fait l'une de ses applications les plus anciennes.

I.4.2.a. Pigment

À l'échelle mondiale, environ 4 millions de tonnes de TiO_2 sont employées chaque année, principalement en tant que pigment. C'est un choix privilégié pour les peintures, les revêtements, les plastiques et les encres en raison de sa réfraction élevée et de sa blancheur. Par ailleurs, à cause de ses



caractéristiques, il est aussi utilisé dans la composition de médicaments et de dentifrices. De plus, l'utilisation du TiO_2 comme colorant alimentaire est autorisée sous le code E 171[61].

Figure I. 9. TiO_2 comme (a) : pigment, (b) dans les médicaments (c) : dentifrice

I.4.2.b. Produits cosmétiques

Grâce à ses caractéristiques multiples et à ses bénéfices naturels, le TiO_2 est utilisé dans plus de 20 000 produits cosmétiques vendus au cours des cinq dernières décennies. On le retrouve fréquemment dans divers produits, tels que les fonds de teint liquides et en poudre, les poudres bronzantes, le mascara, le rouge à lèvres et les produits solaires. À l'heure actuelle, le TiO_2 fait partie intégrante de pratiquement toutes les crèmes solaires en raison de son rôle dans la protection contre les rayons UV, en collaboration avec d'autres absorbeurs minéraux comme l'oxyde de zinc [62]

I.4.2.c. Systèmes électrochromes

Les systèmes électro-chromes se distinguent par leur faculté de changer de couleur de manière réversible, permettant ainsi un contrôle flexible de la transmission de la lumière. Le processus de photocatalyse repose sur une réaction électronique qui se produit à la surface du catalyseur, généralement du TiO_2 . La **figure I.10**, présente brièvement ce processus. Un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction lorsque le semi-conducteur TiO_2 est soumis à une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite (band-gap). Dans cette excitation, deux espèces très réactives sont produites : un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence.

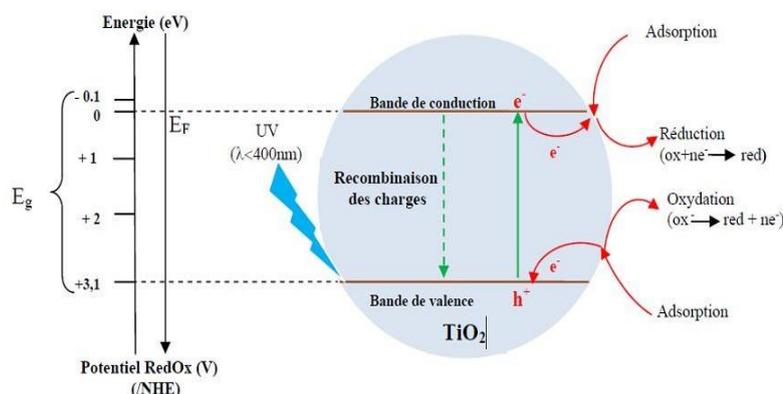


Figure I.10. Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2

Toutefois, seuls quelques-uns de ces couples électron-trou seront réellement impliqués dans un processus de dégradation des polluants dans le futur. Leur énergie les soumet à différentes opérations :

- i) Le processus de recombinaison implique la libération de leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).
- ii) Piégeage du semi-conducteur en surface ou en profondeur.
- iii) Interaction entre les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons qui sont adsorbés à la surface du catalyseur, ce qui entraîne la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet , par exemple.

Les différentes applications du TiO_2 dans la photocatalyse sont répertoriées dans le **tableau I.5**. Le Japon

occupe une position de premier plan dans ce secteur, la commercialisation de ces produits autonettoyants a débuté au début des années 90, avec une croissance fulgurante de cette industrie [63].

Tableau I .5. Utilisations du TiO₂ dans le domaine de la photocatalyse

Catégorie	Application	Propriété
<p>Systeme de purifications d'effluents</p>	<p>1- Ciment, fenetre, plastique, panneaux d'aluminium, enduits, rideau.</p> <p>2- Des purificateurs d'air, des climatiseurs, des systemes de purification pour l'eau usagée et les eaux d'égout, des systemes de purification pour des piscines.</p> <p>3- Peinture, abat-jour pour fenetre</p>	
<p>Hopitaux</p>	<p>Carrelage, murs de salle d'opération, outils, Uniformes</p>	<p>Stérilisation(TiO₂-Cu)</p> <p>Autonettoyant</p>

I.4.3. Dopage et co-dopage de TiO₂

L'ajout ou le remplacement d'atomes étrangers dans la structure cristalline du TiO₂ permet de créer de nouveaux états électroniques et des transitions optiques qui ne sont pas observées dans le TiO₂ pur. Les détails atomiques du dopage, tels que s'il est substitutif ou interstitiel, sont très ambigus dans la littérature. L'emplacement du dopant et son impact sur le réseau cristallin ont été moins bien définis par les études sur le TiO₂. Le type de dopage le plus fréquent dans le TiO₂ est l'auto-dopage. Il s'agit d'un déséquilibre stoechiométrique, tel que la formation de défauts ponctuels tels que des lacunes d'oxygène ou des interstitiels de titane.

I.4.3.a. Dopage cationique

Le dopage cationique du TiO₂ par des éléments de transition (Fe, Cr, V, Ni, Nb, Na, Mn, Cu, Al, Co) est une approche prometteuse pour étendre son absorption dans le visible et ainsi élargir ses applications dans des domaines tels que la photocatalyse et les cellules solaires. Cependant, l'instabilité thermique de nombreux matériaux dopés limite leur utilisation en conditions réelles, nécessitant ainsi de développer de nouvelles stratégies pour améliorer leur stabilité tout en préservant leurs propriétés optiques.

I.4.3.b. Dopage anionique

Depuis les premières publications concernant le dopage anionique du TiO₂ avec des atomes d'azote, beaucoup de recherches sont menées sur ce sujet. L'azote est l'anion le plus souvent étudié pour le dopage, mais d'autres dopants anioniques sont également étudiés, à la fois expérimentalement et théoriquement, tels que le carbone, le soufre, les halogénures (fluor et iode), le phosphore et le bore.

Les anions, moins électronégatifs que l'oxygène, sont capables de déplacer certains de leurs électrons de valence p dans la bande interdite de TiO₂, entre la bande de valence et la bande de conduction, dans le réseau cristallin. Plusieurs recherches théoriques ont été menées afin d'expliquer l'effet des dopants anioniques sur la composition et les caractéristiques électroniques du TiO₂. À l'aide de calculs DFT, l'équipe dirigée par Di Valentin a repéré des variations dans l'impact des dopants anioniques tels que B, C, N et F sur la structure électronique de l'anatase [64]. Le dopage du TiO₂ par des éléments légers (B, C, N) en substitution de l'oxygène conduit à la formation d'états électroniques localisés dans la bande interdite, conférant au matériau des propriétés magnétiques. Selon leurs calculs, il existe une corrélation directe

entre la localisation des états de gap générés et la charge nucléaire des dopants. Les dopants B introduisent généralement des niveaux donneurs situés dans la partie supérieure de la bande interdite, tandis que les dopants N créent des niveaux accepteurs proches du bord de la bande de valence. Le fluor, étant fortement électronégatif, forme des niveaux accepteurs profonds, situés en dessous de la bande de valence, ce qui entraîne la formation d'ions Ti^{3+} et de niveaux donneurs compensateurs juste en dessous de la bande de conduction. Ces tendances sont clairement illustrées par les diagrammes de bandes de la figure.

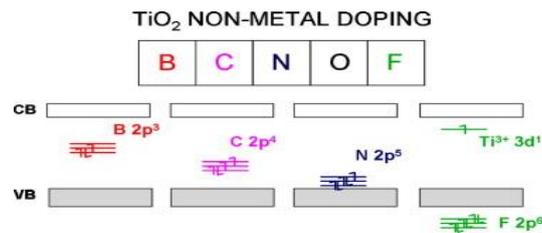


Figure I .11. Représentation schématique des états électroniques de l’anatase dopée par B, C, N et F en position de substituants de O [65].

Le dopage au fluor F suscite un intérêt croissant car il présente deux avantages majeurs : il améliore les propriétés catalytiques du TiO_2 dans la région visible, et il renforce la stabilité de la face active du TiO_2 , crucial dans les applications de photocatalyse.

I.5. Spintronique des oxydes

I.5.1. semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Il s'agit de matériaux innovants qui combinent les caractéristiques magnétiques et semi-conductrices. Les propriétés semi-conductrices de ces matériaux découlent de la volonté de contrôler les caractéristiques magnétiques du matériau, ainsi que les caractéristiques liées aux spins. Le terme "dilué" est donné en raison de la dilution des composants de la partie magnétique du matériau dans la partie semi-conductrice. C'est à dire en incorporant de faibles quantités d'éléments magnétiques ou en substituant une faible fraction d'atomes par des atomes magnétiques. L'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les moments magnétiques localisés confère à ces matériaux des propriétés magnétiques uniques, telles que le ferromagnétisme à basse température.

Les DMS peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes : Les classes III-V, IV, IV-IV et II-VI.

I.5.2. Oxydes pour la spintronique

Dans le domaine de l'électronique de spin, les progrès dans la maîtrise de la croissance des couches minces d'oxydes ont permis d'obtenir des films minces de très haute qualité cristalline et de les insérer dans des structures hétérogènes. Cela s'explique par leur grande variété de caractéristiques physiques (ferroélectricité, magnétisme, caractère multiferroïque, comportement isolant semi-conducteur métallique, supraconductivité...) et leur capacité à être facilement modulés par des éléments extérieurs.

Ainsi, il est tout naturel que ces matériaux se soient intégrés dans des structures variées pour l'électronique de spin, afin d'y apporter des fonctionnalités améliorées ou innovantes. Le domaine des semi-conducteurs à large bande interdite est élargi en étudiant les oxydes magnétiques semi-conducteurs dilués [66].

I.5.3. Domaine d'application de la spintronique

La vanne de spin est l'application industrielle la plus couramment utilisée de la spintronique. En examinant les principales applications :

- Les disques durs actuels sont considérés comme le premier outil de la spintronique.
- Des capteurs extrêmement sensibles : c'est clairement un domaine d'utilisation.
- MRAM : (Memory Magnetic Random Access) C'est l'endroit idéal pour la spintronique en raison des avancées intrinsèques qu'elle apporte, telles que le marché énorme que représentent les mémoires.
- L'électronique du spin va transformer le domaine des composants radiofréquence. La spintronique est en effet capable de créer des circuits résonnants qui agissent comme une antenne.

I.6. Propriétés thermoélectriques

L'épuisement des ressources naturelles (pétrole, gaz, charbon) et l'impact croissant du changement climatique font de la demande mondiale d'énergies alternatives propres de plus en plus pressante. La transformation de la chaleur perdue en énergie électrique productive est une méthode respectueuse de l'environnement et facile pour résoudre les problèmes d'électricité à travers le globe. On a considéré les matériaux thermoélectriques comme une réponse à la crise énergétique en convertissant l'énergie thermique en énergie électrique grâce à l'effet Seebeck [54].

La conversion d'énergie respectueuse de l'environnement, l'absence de polluants, l'absence de pièces mobiles, les applications à grande plage de température, la longue durée de vie, la petite taille et l'absence de résidus toxiques ont suscité un vif intérêt pour les générateurs thermoélectriques. En plus de produire de l'électricité, les matériaux thermoélectriques peuvent substituer les techniques de réfrigération classiques par l'effet Peltier, car ils ne produisent pas de gaz à effet de serre. Toutefois, la conversion faible restreint les utilisations commerciales des générateurs thermoélectriques. Le rendement de conversion des matériaux thermoélectriques actuels varie de 5 à 20 %, ce qui peut encore être amélioré grâce à des stratégies adaptées comme le dopage, l'alliage et la nanostructuration. La performance d'un matériau thermoélectrique est évaluée en fonction du taux de mérite ZT , où

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad (\text{I-4})$$

Ici, la température est T , le coefficient Seebeck est S , la conductivité électrique est σ et la conductivité thermique est κ . Les matériaux thermoélectriques optimaux doivent avoir un $ZT \geq 1$ afin d'obtenir un rendement de conversion supérieur à 10 %. Le coefficient Seebeck élevé permet de diminuer la conductivité thermique, ce qui assure un rapport potentiel/tension thermoélectrique élevé. Il est essentiel d'avoir une conductivité électrique élevée afin de réduire l'effet Joule, tandis que la conductivité thermique faible est nécessaire pour créer un gradient de température important [68].

I.7. Conclusion

Les oxydes à large bande interdite tels que le CeO_2 et le TiO_2 , qu'ils soient purs, dopés ou co-dopés, présentent une remarquable polyvalence fonctionnelle. Leur structure électronique modulable, leur stabilité chimique et thermique, ainsi que leur aptitude à accueillir divers dopants, permettent d'ajuster finement leurs propriétés optiques, électroniques et catalytiques. Ces matériaux peuvent ainsi être optimisés pour répondre aux exigences spécifiques d'un large éventail d'applications technologiques avancées, allant de la photocatalyse à l'optoélectronique, en passant par les dispositifs thermoélectriques et les capteurs intelligents.

Références bibliographiques

- 1- Barir, R. (2018). Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah Ouargla)
- 2- A. Bouhlala, W.T. Halais, M. Doghmane, S. Chettibi, Silver impurities effects on CeO₂ structural, electronic, magnetic, and optical properties: ab initio study, *Eur. Phys. J. B.* 95 (2022) 174, <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00437-3>.
- 3- E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, Spectroscopic study of localized and extended f-symmetry states in CeO₂, CeN and CeSi₂, *J. Magn. Mater.* 47–48 (1985) 197–199, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(85\)90392-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(85)90392-0).
- 4- X. Tang, Q. Xue, X. Qi, C. Cheng, M. Yang, T. Yang, F. Chen, F. Qiu, X. Quan, DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earthdoped TiO₂, *Vacuum* 200 (2022) 110972, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110972>.
- 5- D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>
- 6-Halais, W. T., Bouhlala, A., Doghmane, M., & Chettibi, S. (2023). Exploration of structural stability, electronic, and magnetic properties of silver doped MgO at low concentration using the modified Becke and Johnson approach for spintronic applications. *The European Physical Journal B*, 96(6), 75. <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-023-00538-7>
- 7- Wang, J., Tu, Y., Yang, L., & Tolner, H. (2016). Theoretical investigation of the electronic structure and optical properties of zinc-doped magnesium oxide. *Journal of Computational Electronics*, 15, 1521-1530. <https://doi.org/10.1007/s10825-016-0885-0>
- 8- Doghmane, N. E. A., Chettibi, S., Doghmane, M., Othmane, D. B., & Touam, T. (2023). Comparative investigations of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of pure and 2 at.% Al-doped ZnO. *Journal of Molecular Modeling*, 29(11), 343. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05545-2>

- 9-Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Doğan S, Morkoç AH (2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys* 98(4):041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- 10- R. Cerc, K. Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, "Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO_x films made via the sol–gel route," *Solid State Ionics*, vol. 165, pp. 191-200, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00283-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00283-6).
- 11- Trovarelli, A. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439-520. L. Introduction à la chimie du solide, Paris: Edition. Masson, 1997. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>
- 12- Deshpande, S., Patil, S., Kuchibhatla, S. V. & Seal, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters* 87, 1–3 (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2061873>
- 13- Hailstone, R. K., DiFrancesco, A. G., Leong, J. G., Allston, T. D. & Reed, K. J. A study of lattice expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 113, 15155–15159 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp903468m>
- 14- Reed, K. et al. Exploring the properties and applications of nanoceria: Is there still plenty of room at the bottom *Environmental Science: Nano* 1, 390–405 (2014). DOI: 10.1039/x0xx00000x
- 15- Renuka, N. K., Divya, T. & Jency Mohan, T. A facile route to ceria nanocubes. *Materials Letters* 141, 107–109 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.075>
- 16- Tsunekawa, S., Ishikawa, K., Li, Z.-Q., Kawazoe, Y. & Kasuya, A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Physical Review Letters* 85, 3340–3443 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3440>
- 17- Tsunekawa, S., Sahara, R., Kawazoe, Y. & Ishikawa, K. Lattice relaxation of monosize CeO_{2-x} nanocrystalline particles. *Applied Surface Science* 152, 53–56 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00298-6)

- 18- Zhang, D., Du, X., Shi, L., & Gao, R. (2012). Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. *Dalton Transactions*, 41(14455–14475). DOI: 10.1039/c2dt31759a
- 19- Bernal, S., & Calvino, J. (1998). Advances in the characterization and application of ceria-based materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 127-138. DOI: [10.1016/S0926-3373\(97\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00076-5)
- 20- Trovarelli, A. A. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38, 439. DOI: [10.1080/01614949608006464](https://doi.org/10.1080/01614949608006464)
- 21- Andersson, D. (2007). First-principles calculations of CeO₂ properties. *Physical Review B*, 75, 035109. DOI: [10.1103/PhysRevB.75.035109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035109)
- 22- Wuilloud, E., Delley, B., Schneider, W. D., & Baer, Y. (1984). Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO₂. *Physical Review Letters*, 53(2), 202. DOI: [10.1103/PhysRevLett.53.202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.202)
- 23- Kašpar, J., Fornasiero, P., & Graziani, M. (1999). Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 50(2), 285-298. DOI: [10.1016/S0920-5861\(98\)00510-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00510-0)
- 24- Inaba, H., & Tagawa, H. (1996). Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 83, 1-16. DOI: [10.1016/0167-2738\(96\)00072-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00072-7)
- 25- Dresselhaus, M. S., & Thomas, I. L. (2001). Alternative energy technologies. *Nature*, 414(6861), 332-337. DOI: [ajouter DOI si disponible]
- 26- Skorodumova, N. V., Simak, S. I., Lundqvist, B. I., Abrikosov, I. A., & Johansson, B. (2002). Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters*, 89(16), 166601. DOI: [10.1103/PhysRevLett.89.166601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.166601)
- 27- Ozawa, M. (1998). Synthesis and catalytic applications of cerium oxide-based nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 886-890. DOI: [10.1016/S0925-8388\(98\)00335-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00335-0)
- 28- Bernal, S., Blanco, G., Cifredo, G., Perez-Omil, J. A., Pintado, J. M., & Rodriguez-Izquierdo, J. M. (1997). Reducibility of ceria-lanthana mixed oxides under temperature

programmed hydrogen and inert gas flow conditions. *Journal of alloys and compounds*, 250(1-2), 449-454. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02825-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02825-3)

29 - Tsunekawa, S., Fukuda, T., & Kasuya, A. (2000). Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1318-1321. DOI: [10.1063/1.372016](https://doi.org/10.1063/1.372016)

30- Tsunekawa, S., Wang, J. T., Kawazoe, Y., & Kasuya, A. (2003). Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites (Doctoral dissertation, Tohoku University). DOI: 10.1063/1.1600520

31- Hoffmann, P. (2006). Non-Invasive Identification of Chemical Compounds by EDXRS. In B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, & H. Wolff (Eds.), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (pp. 769–783). Springer. DOI: [10.1007/978-3-540-36722-2_37](https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2_37)

32- Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonneviot, L., & Larachi, F. (2000). Catalytic wet oxidation of phenol over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 62(4), 379-388. DOI: [10.1016/S0920-5861\(00\)00439-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00439-9)

33- Chen, H., Sayari, A., Adnot, A., & Larachi, F. (2001). Composition–activity effects of Mn–Ce–O composites on phenol catalytic wet oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(3), 195-204. DOI: [10.1016/S0926-3373\(01\)00136-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00136-9)

34-Fernandez, T. (2003). Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O_x interfaces: Influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄. *Journal of Catalysis*, 221(2), 261-272. DOI: [10.1016/S0021-9517\(03\)00328-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00328-2)

35- P. Quaino, O. Syzgantseva, L. Siffert, F. Tielens, C. Minot, M. Calatayud, Unravelling the enhanced reactivity of bulk CeO₂ doped with gallium: A periodic DFT study, *Chemical Physics Letters*. 519–520 (2012) 69–72. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.022>.

36- A.T. Apostolov, I.N. Apostolova, J.M. Wesselinowa, A comparative study of the magnetization in transition metal ion doped CeO₂, TiO₂ and SnO₂ nanoparticles, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 99 (2018) 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.02.007>.

- 37- Gürel, T., Yildirim, T., & Mete, E. (2011). First-principles study of the structural, elastic, electronic, and vibrational properties of CeO₂. *Physical Review B*, 84(20), 205116. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.205116
- 38- Marabelli, F., Wachter, P., & Delley, B. (1996). Optical reflectivity of CeO₂: Experiment and theory. *Physical Review B*, 54(20), 14352. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.14352
- 39- Yang, Z., Gong, X., & Wei, S. (2004). First-principles study of electronic properties of bulk and thin-film CeO₂. *Journal of Applied Physics*, 95(5), 2840-2843. DOI: 10.1063/1.1644918
- 40- Kourouklis, G. A., Jayaraman, A., & Maines, G. (1988). High-pressure Raman study of CeO₂: Pressure-induced phase transition. *Physical Review B*, 37(1), 425. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.425
- 41- Nakajima, H., Yoshida, S., & Hirao, K. (1994). Elastic constants and phonon dispersion curves of CeO₂ measured by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 9(3), 485-490. DOI: 10.1557/JMR.1994.0485
- 42- Jomard, G., Amadon, B., Bottin, F., & Torrent, M. (2008). Structural, thermodynamic, and electronic properties of cerium oxides within the DFT+U framework. *Physical Review B*, 78(7), 075125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075125>
- 43- Nolan, M. (2009). Enhanced oxygen vacancy formation in ceria (111) and (110) surfaces doped with divalent cations. *Journal of Materials Chemistry*, 19(34), 6896-6901. <https://doi.org/10.1039/b905393a>
- 44- T. El-Achari, F. Goumrhar, L.B. Drissi, R.A. Laamara, Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped CeO₂: An ab-initio study, *Physica B: Condensed Matter*. 601 (2021) 412443. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412443>.
- 45- K.M. Hossain, S. Kumar Mitro, S.A. Moon, M. Mozahar Ali, S. Chandra, M.A. Hossain, Influence of heavy Hf doping in CeO₂: Prediction on various physical properties, *Results in Physics*. 37 (2022) 105569. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105569>.
- 46- Kim, K., Lee, H., & Park, N. (2020). Theoretical investigation of Mn and Fe co-doping effects on the catalytic activity of CeO₂ (111) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(15), 8350-8358. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11876>

- 47- J. Kang, W. Feng, D. Guo, K. Chen, S. Gao, J. Jiang, C. Lu, B. Niu, B. Wang, Performance optimization of Ca and Y co-doped CeO₂-based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 913 (2022) 165317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165317>.
- 48- Koley, S. (2021). Engineering Si doping in anatase and rutile TiO₂ with oxygen vacancy for efficient optical application. *Physica B: Condensed Matter*, 602, 412502. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412502>
- 49- Landmann, M. (2012). Electronic structure and optical properties of TiO₂ polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
- 50- Hallil, A. (2007). Simulation de systèmes hétérogènes à base d'oxydes à l'aide de modèles atomiques empiriques à charges variables. Application à TiO₂ et ZrO₂ (Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI). <https://theses.hal.science/tel-01383867v1>
- 51- Goudjil, T. (2013). Étude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri).
- 52- Simon, P. (2011). Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Étude des propriétés optiques et de la structure électronique (Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI).
- 53- Benachour, M. C., & Bensaha, R. (2011). Élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs.
- 54- Azouani, R. (2009). Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible (Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII).
- 56- Djennas, N. C. H. (2016). Synthèse et modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen).
- 57- Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., & Scheel, H. J. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *Journal of the American Chemical Society*, 118(28), 6716-6723. <https://doi.org/10.1021/ja954172g>

- 58- Sorantin, P. I., & Schwarz, K. (1992). Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorganic Chemistry*, 31(4), 567-576. <https://doi.org/10.1021/ic00030a009>
- 59- Mohamed, A., El Houssine, A., Nejmaa, F., & Ibrahim, B. (2020, April). Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO₂ phases using mBJ approximation. 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA), 1-5. IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICOA49421.2020.9094485>
- 60- Gaberscek, M., Dominko, R., Bele, M., Remskar, M., Hanzel, D., & Jamnik, J. (2005). Porous, carbon-decorated LiFePO₄ prepared by sol-gel method based on citric acid. *Solid State Ionics*, 176(19-22), 1801-1805. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.034>
- 61- Simon, P. (2011). Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Étude des propriétés optiques et de la structure électronique (Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI).
- 62- Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., & Fukumura, T. (2001). Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291(5505), 854-856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>
- 63- Abdellaoui, I. (2011). Étude du magnétisme dans les oxydes métalliques: TiO₂ et HfO₂ (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen - Abou Bekr Belkaid).
- 64- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., & Walter, P. (2002). The extracellular matrix of animals. In *Molecular Biology of the Cell* (4th ed.). Garland Science.
- 65- Sambandan, D. R., & Ratner, D. (2011). Sunscreens: an overview and update. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 64(4), 748-758. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2010.01.005>
- 66- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- 67- Azouani, R. (2009). Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible (Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII).

68- Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2013). Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catalysis Today*, 206, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.030>

Chapitre II

Partie théorique : méthodologie et calcul

§ *La théorie des cordes nous enseigne que chaque particule fondamentale de la nature est comme une petite corde vibrante, et que toute la musique dans l'univers est la symphonie résultante de ces cordes* §

Michio Kaku

Chapitre II

Partie théorique : méthodologie et calcul

II.1. Introduction

II.2. Équation de Schrödinger

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

II.4. Approximation de Hartree

II.5. Approximation de Hartree-Fock

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory)

II.7. Traitement de l'échange et de la corrélation

II.8. Différentes approximations utilisées en DFT

II.8.1.a. LDA, GGA et méta-GGA

II.8.1.b. Approximation PBEsol

II.8.2. Fonctionnelles hybrides

II.8.2. Méthodes pour calculer le gap

II.9. Code Wien2k

II.10. Conclusion

Références bibliographiques

II.1. Introduction

Le développement des sciences computationnelles a été marquée par une recherche technologique de qualité, dans des secteurs différents tels que la chimie, la biophysique, la physique de la matière condensée, la physique des hautes énergies, la physique nucléaire, la physique des plasmas et bien d'autres encore. La croissance des opportunités dans le domaine des sciences informatiques a exigé des ressources informatiques de grande qualité. La technologie numérique est devenue plus populaire, ce qui offre aux simulations numériques la possibilité de se défer à un plus large éventail de domaines de recherche sur les matériaux.

L'étude *ab initio* de la structure électronique, qui intègre théories de base, algorithmes et capacité de calcul, connaît une expansion remarquablement rapide. Il est désormais envisageable d'exploiter ces simulations pour évaluer et proposer des orientations relatives à une compréhension détaillée des propriétés fondamentales et à la prévision du comportement des matériaux. L'approche *ab-initio* consiste à résoudre l'équation de Schrödinger, une équation bien connue en mécanique quantique, sur différents matériaux. La résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes atomiques en interaction n'est pas facile, sauf peut-être pour certaines petites molécules ou un cristal simple.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre une approche approximative pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le contexte des systèmes multi-corps, facilitant ainsi ce processus. Plus précisément, cette théorie permet la transformation d'un système réel en un système virtuel sans interaction, ce qui simplifie considérablement la résolution. On utilise divers codes DFT tels que Wien2k, Elk, VASP, Quantum Espresso, Fleur et autres pour analyser les propriétés physicochimiques de diverses molécules et matériaux, y compris leurs caractéristiques électroniques, structurelles, mécaniques, optiques et magnétiques.

En outre, la diffraction des rayons X (XRD) offre la possibilité de corriger les irrégularités des structures cristallines obtenues par expérimentation, compte tenu de la complexité à identifier les emplacements des atomes. Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de densité est une approche prisée et efficace dans le secteur de la mécanique quantique.

II.2. Equation de Schrödinger

Au niveau microscopique, une substance peut être perçue comme un modèle régulier de N atomes (N : nombre de noyaux, n : nombre d'électrons). Il est possible d'analyser un tel

système quantique en résolvant l'équation stationnaire de Schrödinger [1], qui se présente de la manière suivante :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II-1})$$

H : L'opérateur non relativiste Hamiltonien.

$\Psi(\vec{r}_i)$: la fonction d'onde

E : l'énergie du système.

\vec{r}_i, \vec{R}_I Les coordonnées des électrons et des noyaux sont les mêmes.

Il est de plus en plus difficile de résoudre une telle équation pour un tel système lorsque le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques atomes d'hydrogène). Il est donc indispensable d'effectuer des approximations bien fondées et pratiques lorsque nous avons affaire à un nombre plus important de couches.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

D'après l'estimation de Born-Oppenheimer [2], le rapport de masse entre un noyau et un électron est extrêmement élevé, avoisinant typiquement 1836 pour l'hydrogène. On peut donc affirmer que les noyaux se déplacent à une vitesse bien plus lente que les électrons, ce qui fait que les électrons se déplacent dans la zone des noyaux considérés comme fixes. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux est négligeable et l'énergie potentielle résultant de la répulsion entre noyaux demeure constante [3]. Ainsi, l'hamiltonien total mentionné dans l'équation (II-2) se transforme en ce qu'on appelle hamiltonien chimique.

$$\hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{II-3})$$

$$\hat{H}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_1) = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_1) \quad (\text{II-4})$$

Étant donné que le mouvement des noyaux est devenu différent de celui des électrons, on peut représenter la fonction d'onde globale du système comme un résultat des fonctions d'onde électroniques. Cette relation entre $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_1)$ et celle des noyaux $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$ est $(\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_1) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I))$. Cette dernière étant autonome par rapport aux positions \vec{r}_i des électrons, c'est pourquoi $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_1)$ est utilisé dans l'Eq. (II-4). Étant donné que l'énergie totale E_{tot} du

système est indépendamment des positions \vec{r}_i des électrons. Cette énergie totale du système est fournie par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que } E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II-5})$$

À ce stade, nous sommes toujours face à un problème qui implique plusieurs corps, il est donc nécessaire de faire d'autres approximations. C'est ce qui nous conduit à l'approximation de Hartree.

II.4. Approximation de Hartree

D'après cette appréciation [4], les électrons sont perçus comme autonomes, dépourvus de corrélations et sans spin. Dans le système, chaque électron est traité individuellement tout en se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. [5]. Ainsi, l'équation de Schrödinger pour "n" électrons est réduite à "n" équations de Schrödinger pour un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Tel que:} \quad \hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ex}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II-7})$$

Où $\hat{V}_{\text{ex}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ symbolise l'interaction attractive entre l'électron les noyaux.

$\hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: L'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i et des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j . Produit le potentiel de Hartree.

$$\hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-8})$$

Ce Hamiltonien utilise une fonction d'onde électronique composée d'un produit mono-électronique, comme :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

La totalité de l'énergie E est constituée de deux éléments :

1. Le mouvement d'une seule particule qui interagit avec les noyaux du système est responsable de la première composante E (1) :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II-10})$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i \, d\vec{r}_i \quad (\text{II-11})$$

2. La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale intègre deux électrons, i et j (connue sous le nom d'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (\text{II-12})$$

J_{ij} : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \, d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \quad (\text{II-13})$$

Par itérations successives, nous résolvons ce système d'équations différentielles de Hartree. Avec l'emploi de fonctions d'onde spécifiques $\Psi_1^{(1)}(\vec{r}), \Psi_2^{(1)}(\vec{r}), \dots$, nous calculons le potentiel effectif $\widehat{V}_H^{(1)}$ en utilisant $\Psi_n^{(1)}(\vec{r})$. Ce potentiel est ensuite réintroduit dans le système et résolu, ce qui donne une nouvelle série d'orbitale $\Psi_1^{(2)}(\vec{r}), \Psi_2^{(2)}(\vec{r}), \dots, \Psi_n^{(2)}(\vec{r})$, et un potentiel supplémentaire $\widehat{V}_H^{(2)}$, et ainsi de suite.

II.5. Approximation de Hartree-Fock

L'introduction du déterminant de Slater [6] vise à résoudre le problème d'antisymétrie de la fonction d'onde (qui se modifie en signe lors de l'échange des électrons i et j), répondant ainsi au principe d'exclusion de Pauli. L'interaction électron-électron résultant de l'antisymétrie est appelée interaction d'échange :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

où $\sqrt{n!}$ est un facteur de normalisation.

Dans la méthode Hartree-Fock (HF) mentionnée précédemment par Fock [7], il est stipulé que pour obtenir les fonctions d'onde spin-orbite orthonormées d'un seul électron $\Psi_i(\vec{r}_1)$ qui réduisent l'énergie, nous résolvons l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un hamiltonien \widehat{H} composé de quatre termes d'énergie. Ainsi, nous obtiendrons :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) + \widehat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

Afin d'obtenir une solution uniforme pour l'équation (II-15), on suit les étapes suivantes :

1. Les potentiels $\widehat{V}_H(\vec{r})$ et $\widehat{V}_X(\vec{r})$ sont construits à partir d'un ensemble de spin-orbitales d'essai, généralement constitué d'orbitales atomiques ou d'ondes planes.
2. En résolvant ces équations, on obtient de nouvelles fonctions à un électron, à partir desquelles on réévalue les termes $\widehat{V}_H(\vec{r})$ et $\widehat{V}_X(\vec{r})$.
3. On répète ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions à un électron et des valeurs propres.
4. Finalement, on évalue l'énergie totale et on modifie la répartition du système afin de réduire cette énergie totale. L'analyse approfondie du hamiltonien de Hartree-Fock révèle que le potentiel issu de la corrélation des électrons n'est pas pris en considération. Ce terme n'est pas à négliger même pour les systèmes simples (atomes ou molécules simples) et encore moins pour les cristaux (qui sont composés d'un très grand nombre de particules). Ainsi, l'énergie calculée par Hartree-Fock est exagérée, ce qui rend nécessaire d'utiliser d'autres méthodes que nous examinerons plus loin.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory)

En plus des progrès significatifs réalisés par la DFT dans le domaine quantique (échange-corrélation), la DFT a profondément modifié l'outil de description des problèmes à N corps. La méthode Hartree-Fock utilise la fonction d'onde pour étudier le système. Néanmoins, dans cette nouvelle approche, au lieu de la fonction d'onde, nous employons le concept de densité électronique, qui est spécialement conçu pour l'étude d'un grand nombre de particules [8].

Cette théorie s'appuie sur les travaux novateurs de Hohenberg et Kohn [9]. La théorie de Hartree partage des ressemblances conceptuelles et informatiques avec la DFT. Elle offre également l'option d'intégrer les interactions électroniques et propose généralement des performances supérieures pour la plupart des 40 systèmes. Elle est en outre fréquemment employée pour les systèmes de grande envergure, comportant une centaine d'atomes, même si elle pourrait être moins précise que certaines autres techniques, ce qui la rend appropriée pour des utilisations spécifiques en physique [10].

II.6. b. Approximation de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) ont présenté une approche satisfaisante de la fonction $F[n(\mathbf{r})]$ en 1965 [11]. La bonne approximation de Kohn-Sham (KS) consiste à substituer un système intraitable d'électrons corrélés ou un système multi-corps par un système imaginaire d'électrons indépendants (ayant la même densité électronique) qui évoluent dans un potentiel externe réel. Cette approximation présente le principal avantage de permettre le calcul le plus simple de l'énergie cinétique. Elle illustre de manière nette les interactions entre les systèmes électroniques et une particule.

La méthode KS implique de reformuler l'équation HK pour la fonction d'énergie totale de l'état fondamental de la manière suivante [12] :

$$E[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \int V_{ext}n(\vec{r})d\vec{r} + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

Alors, la résolution de l'équation de Schrödinger par l'approximation de Kohn et Sham s'écrit :

$$-\frac{1}{2}m\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_c[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

On commence par calculer itérativement les potentiels $V[n(\vec{r})]$ et $V_{xc}[n(\vec{r})]$ en utilisant une densité électronique initiale pour évaluer la densité de l'état fondamental. Cela nous donne la possibilité de résoudre de manière auto-cohérente les équations de Kohn-Sham.

Pour déterminer l'état fondamental du système, nous résolvons un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongés dans un potentiel effectif \hat{V}_{eff} , tel que :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

II.6.c. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre cette problématique, nous entamons en introduisant une densité initiale ρ_0 et en créant un opérateur hamiltonien \hat{H}_{KS1} en utilisant la méthode du champ auto-cohérent.

Il est nécessaire de résoudre l'équation des valeurs propres en premier lieu, puis de calculer une fonction d'onde $\Psi_1(\vec{r})$ et une densité ρ_1 . En général, ρ_1 diffère de ρ_0 . Pour

construire \hat{H}_{KS2} , on reprend la même procédure en utilisant ρ_1 au lieu de ρ_0 , ce qui donne un ρ_2 , et ainsi de suite [13].

Le schéma ci-dessous représente ce processus. Chaque cycle est soumis à un test de convergence ($\rho_n = \rho_{n-1}$) afin de déterminer si la procédure doit être interrompue.

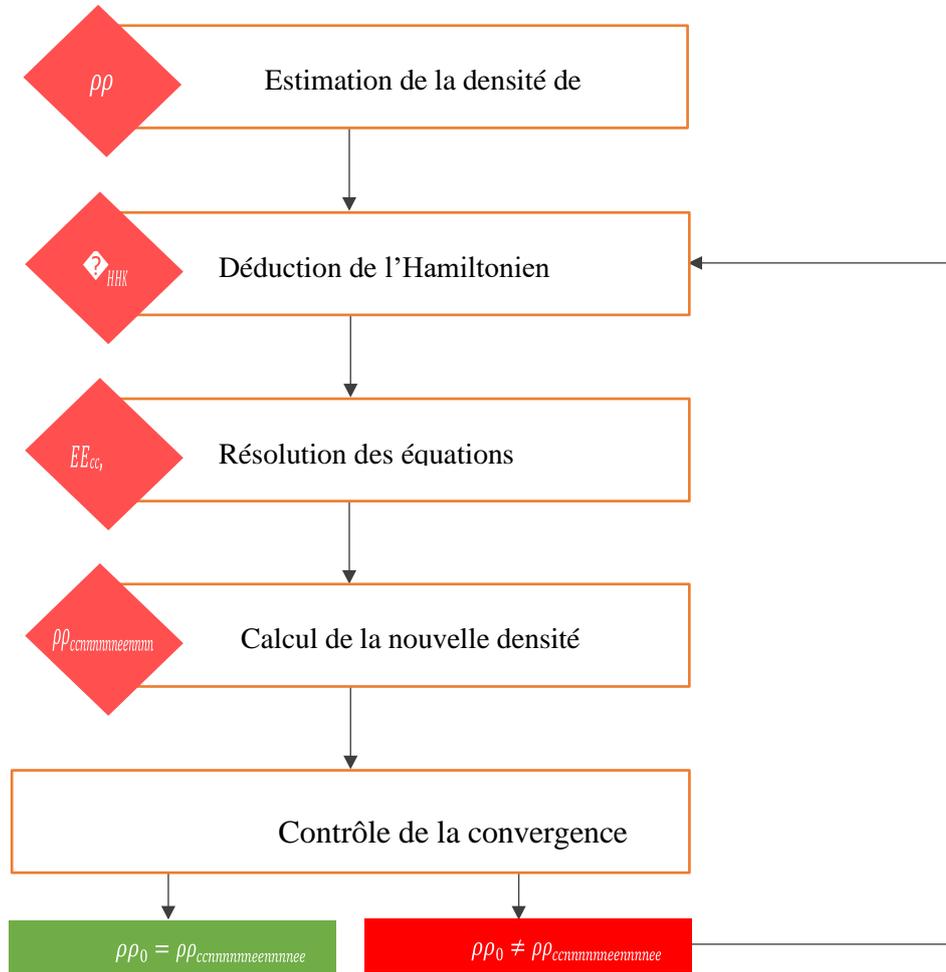


Figure II.1. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Pendant cette procédure, il est constaté que l'énergie d'échange-corrélation inconnue $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ empêche le calcul de \hat{H}_{KS} . On propose différentes approximations pour exprimer cette inconnue, telles que les approximations LDA et GGA.

II.7. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) vise principalement à expliquer le comportement des électrons dans un système en fonction de leur densité électronique. Toutefois, la fonction d'échange-corrélation (E_{xc}) est un élément essentiel de la DFT, car elle représente les interactions électroniques d'échange et de corrélation qui ne sont pas prises en considération dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle est représentée par une fonction. Cette mathématique capture ces interactions électroniques manquantes et se divise en deux parties principales : l'échange, qui est lié à la mise en œuvre du principe d'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques et décrit comment les électrons tendent à éviter d'occuper le même espace quantique selon le principe de Pauli, et la corrélation, qui tient compte des interactions électron-électron plus complexes que le simple échange ne peut expliquer.

Le défi majeur en DFT est de trouver une forme adéquate pour la fonctionnelle E_{xc} qui soit à la fois précise et informatiquement réalisable. Comme on ne connaît pas la forme exacte de cette fonction, de nombreuses approximations sont élaborées pour la représenter. Ces estimations diffèrent par leur complexité et leur précision. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont des approximations couramment employées. Ces estimations reposent sur des éléments tels que la densité locale des électrons et les variations de densité. Finalement, le système étudié et les compromis entre la précision et le coût de calcul déterminent la fonction d'échange-corrélation choisie. Les scientifiques sont en constante quête de nouvelles approximations et de fonctions plus efficaces afin de mieux décrire les systèmes chimiques et électroniques complexes.

II.8. Différentes approximations utilisées en DFT

II.8.1.a. LDA, GGA et méta-GGA

Les trois premiers échelons de l'échelle de Jacob des fonctionnelles XC[14] sont la LDA, la GGA et la MGGA. Puisque E_{xc} est défini comme

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} d^3r \quad (\text{II} - 19)$$

La XC densité d'énergie ε_{xc} dépend localement de la densité électronique ρ en LDA, tandis qu'en GGA, elle tient également compte du gradient $\nabla\rho$. Au niveau MGGA, elle dépend en plus du laplacien de ρ et/ou de la densité d'énergie cinétique t . Les fonctionnelles semi-locales, largement utilisées dans la recherche en physique de l'état solide, accélèrent les calculs pour des

propriétés telles que la géométrie ou l'énergie de cohésion en raison de leur efficacité computationnelle. Des études approfondies montrent que les fonctionnelles GGA comme AM05 [15] ou PBEsol [16] sont précises pour la constante de réseau, tandis que PBE est optimal pour l'énergie de cohésion [17]. La fonctionnelle SCAN [18], de plus en plus populaire, s'aligne avec les meilleures GGAs pour la géométrie mais peut poser des défis pour certains systèmes. WIEN2k prend en charge diverses fonctionnelles semi-locales via Libxc [19], bien que les fonctionnelles MGGA ne soient pas encore entièrement intégrées.

II.8.1.b. Approximation PBEsol

L'estimation PBE_{sol} est de La modification particulière de la fonction PBE se transforme en une autre approximation PBE_{sol} , qui vise à mieux intégrer les caractéristiques structurelles des solides. Dans PBE_{sol} , l'acronyme "sol" signifie "solide", ce qui signifie qu'elle est principalement utilisée pour les systèmes cristallins et les solides. Cette fonction se révèle particulièrement performante dans la description des constantes de réseau, des modules élastiques et des propriétés structurelles sur le plan général. La PBE_{sol} présente des bénéfices par rapport au PBE standard en ce qu'il a une capacité améliorée à décrire les caractéristiques structurelles des solides, notamment des métaux de transition et des électrons. La meilleure représentation des liaisons métalliques et des comportements structurels associés est obtenue grâce à des ajustements spécifiques apportés aux paramètres de la fonction.

II.8.2. Fonctionnelles hybrides

Au début du 21^e siècle, les fonctionnelles hybrides ont commencé à être largement utilisées pour les calculs sur les solides. Celle qui est actuellement la plus populaire, HSE06 [20], combinant une fonctionnelle semi-locale et une expression de Hartree-Fock (HF). Ces fonctionnelles, avantageuses pour les propriétés de la structure de bande telles que la bande interdite, surpassent considérablement les fonctionnelles GGA standard [21]. WIEN2k implémente à la fois des fonctionnelles hybrides non-criblées et criblées, utilisant la méthode des pseudo-charges pour le calcul du potentiel de Coulomb [22].

Les fonctionnelles hybrides sont plus précises que les fonctionnelles semi-locales, mais elles sont également plus coûteuses en termes de calcul. Il existe plusieurs moyens d'accélérer les calculs de fonctionnelles hybrides, notamment en utilisant un maillage k large, en améliorant la convergence k en quelques itérations supplémentaires, en utilisant un maillage k réduit pour la boucle interne du potentiel HF et en utilisant une procédure unique.

II.8.2. Méthodes pour calculer le gap

Les fonctionnelles GGA, telles que PBE, couramment utilisées pour les calculs d'énergie totale, fournissent des bandes interdites bien plus petits que les valeurs expérimentales.[23] ce qui est bien connu. Par conséquent, il est nécessaire de recourir à d'autres méthodes pour obtenir des résultats fiables pour le gap . Les fonctionnelles hybrides et la méthode GW fournissent des valeurs beaucoup plus précises ; cependant, elles sont également significativement plus coûteuses que les méthodes semi-locales et ne peuvent pas être appliquées facilement aux systèmes très larges. Par conséquent, des méthodes semi-locales rapides ont été spécifiquement proposées pour les calculs de bandes interdites, dont certaines sont disponibles dans WIEN2k.

Le potentiel modifié de Tran–Blaha Becke–Johnson (TB-mBJ)[24] consiste en une version modifiée du potentiel BJ pour l'échange, reconnu pour reproduire avec précision le potentiel KS exact des atomes, associée à LDA pour la corrélation. La composante d'échange, une MGGA du fait de sa dépendance à la densité d'énergie cinétique t , fait partie du potentiel TB-mBJ.

Le potentiel TB-mBJ est actuellement la méthode semi locale la plus précise pour prédire la bande interdite, comme le montrent les études de référence [25,26]. Le potentiel GLLB-SC [27] peut être obtenu par

$$v_{xc}^{\text{GLLB-SC}}(r) = 2e_x^{\text{PBEsol}}(r) + K_x^{\text{LDA}} \times \sum_{n,k} \sqrt{\varepsilon_H - \varepsilon_{nk}} \frac{|\psi_{nk}(r)|^2}{\rho(r)} + v_c^{\text{PBEsol}}(r), \quad (\text{II. 20})$$

où e_x^{PBEsol} est la densité d'énergie d'échange du PBE-sol par électron,

$v_c^{\text{PBEsol}} = \delta E_c^{\text{PBEsol}} / \delta \rho$ est le potentiel de corrélation PBEsol, et $(K_x^{\text{LDA}} = 8\sqrt{2}/(3\pi^2))$.

Le potentiel GLLB-SC introduit une discontinuité dérivée non nulle en raison de sa dépendance à l'orbital H au niveau maximum de la bande de valence. Cette discontinuité peut être calculée et incorporée dans la bande interdite de Kohn-Sham (KS), permettant une comparaison avec les valeurs expérimentales. Comparable à TB-mBJ, GLLB-SC démontre une précision supérieure aux fonctionnelles GGA conventionnelles, comme le montrent diverses références[28,29]. Il est à noter cependant que ces potentiels ne sont pas dérivés d'une fonctionnelle d'énergie.

Plusieurs méthodes DFT, offrent une précision améliorée dans la détermination des bandes interdites par rapport à PBE. Bien que le potentiel des fonctionnelles d'énergie MGGA ne soit

pas intégré dans WIEN2k, les calculs de bandes interdites peuvent encore être effectués de manière non auto-cohérente en utilisant l'énergie totale.

II.9. Wien2k

Wien2k est un ensemble de programmes informatiques largement utilisé pour effectuer des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour des matériaux cristallins. Voici quelques informations clés sur ce code [30] :

II.9.a. Objectif

Wien2k est principalement utilisé pour calculer les propriétés électroniques et structurales des matériaux cristallins, notamment les structures de bande, les densités d'états électroniques, les fonctions de densité électronique, les moments magnétiques, les constantes de réseau, les énergies de formation et les propriétés optiques.

II.9.b. Méthodes

Le code Wien2k utilise la méthode des ondes planes augmentées (APW) pour représenter les fonctions d'onde électroniques à l'intérieur du cristal. Il utilise également la méthode de l'approximation de la densité locale (LDA) ou des échanges et de la corrélation généralisés (GGA) pour décrire l'énergie d'échange-corrélation électronique.

II.9.c. Caractéristiques :

- Traitement complet des symétries cristallines : Wien2k prend en charge toutes les opérations de symétrie d'un cristal, ce qui permet une utilisation efficace des symétries pour réduire le temps de calcul.
- Calculs de magnétisme : Le code peut traiter les matériaux magnétiques et calculer les moments magnétiques locaux ou totaux.
- Propriétés optiques : Wien2k peut également calculer les propriétés optiques des matériaux, telles que les spectres d'absorption, les indices de réfraction et les coefficients d'extinction.

II.9.d. Interface utilisateur

Le code Wien2k est généralement utilisé avec une interface graphique conviviale appelée *w2we*. Cette interface permet aux utilisateurs de configurer et de lancer des calculs, ainsi que de visualiser et d'analyser les résultats de manière interactive.

II.9.e. Génération de structures

La première étape de chaque calcul est de définir les données structurales. Par exemple, la page *StructGen@w2web* est illustrée dans la **figure II.3** exemple pour le cas de CeO_2 .

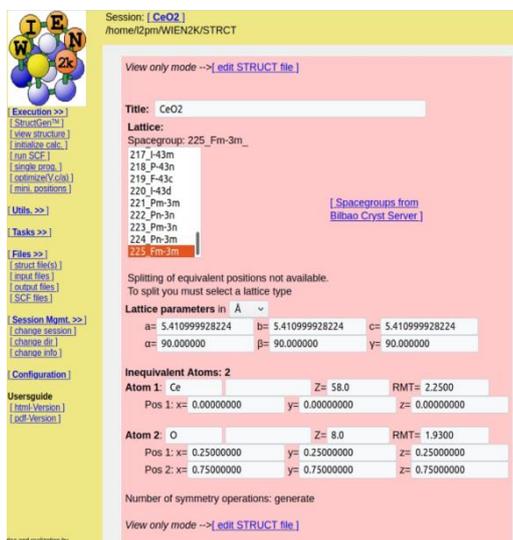


Figure II. 3. Capture d'écran de la page *StructGen@w2web* de l'interface graphique *w2web* de Wien2k pour CeO_2

Les entrées de base nécessaires comprennent :

- **Le type de réseau** (P, B, F et H pour primitif, bases centrées, faces centrées et hexagonal, respectivement) ou, s'il est déjà connu, l'un des 230 groupes d'espace ; pour le composé CeO_2 , nous pouvons sélectionner le réseau F ou le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225.
- **Les paramètres de réseau** a, b et c (en Bohr ou Å) et les angles α , β et γ (en degrés).
- **Les atomes et leurs positions** ; si le groupe d'espace est donné, seul l'un des atomes équivalents doit être spécifié.

Après avoir sauvegardé une nouvelle structure, l'utilitaire *setrmt* ajuste les tailles des sphères atomiques optimisées (R_{MT}) en fonction des distances entre les plus proches voisins, Le choix de R_{MT} n'a rien à voir avec les rayons ioniques, mais dépend des propriétés de convergence des atomes. Il est essentiel de maintenir un R_{MT} constant pour la comparaison des énergies dans plusieurs calculs. Une autre option en ligne de commande est l'utilitaire *makestruct*, qui fonctionne de manière similaire à *StructGen* sur *w2web*.

Des structures complexes peuvent être converties à partir de fichiers *cif* ou *xyz* en utilisant les utilitaires *cif2struct* ou *xyz2struct*, visualisées avec *xcrysden* ou Vesta. Wien2k offre des outils puissants pour générer et manipuler des super cristaux à partir de structures de base. L'outil **supercell** permet de créer rapidement des supercelles de taille variable avec ou sans centrage B- ou F-. Il peut également ajouter du vide pour générer des tranches de surface. De plus, *structeditor*, une collection de scripts *GNU Octave*, permet des manipulations avancées telles que la création de supercelles arbitraires, la rotation ou la fusion de structures, ainsi que l'ajout ou la suppression d'atomes.

II.9.f. Communauté d'utilisateurs

Wien2k est largement utilisé dans la communauté scientifique pour effectuer des calculs de structure électronique et de propriétés de matériaux. Il est supporté par une communauté active d'utilisateurs et de développeurs, ce qui garantit une assistance et des mises à jour régulières du logiciel.

II.9.g. Algorithme de WIEN2K

L'algorithme utilisé dans le code Wien2k est complexe et comprend plusieurs étapes. Ceci est une description générale des principales étapes de l'algorithme utilisé pour les calculs ab initio :

1. Initialisation

L'algorithme commence par la définition des paramètres de calcul, tels que la structure cristalline du matériau, les conditions de convergence, l'approximation de calcul (LDA, GGA, etc.) et les paramètres de maillage k. Dans w2web, la prochaine étape consiste à vérifier la symétrie de la structure nouvellement créée et à générer les fichiers d'entrée pour le calcul SCF (*initialize@w2web*). Les utilisateurs peuvent spécifier des paramètres s'ils diffèrent des valeurs par défaut et exécuter les étapes suivantes soit en mode batch, soit progressivement figure 4.

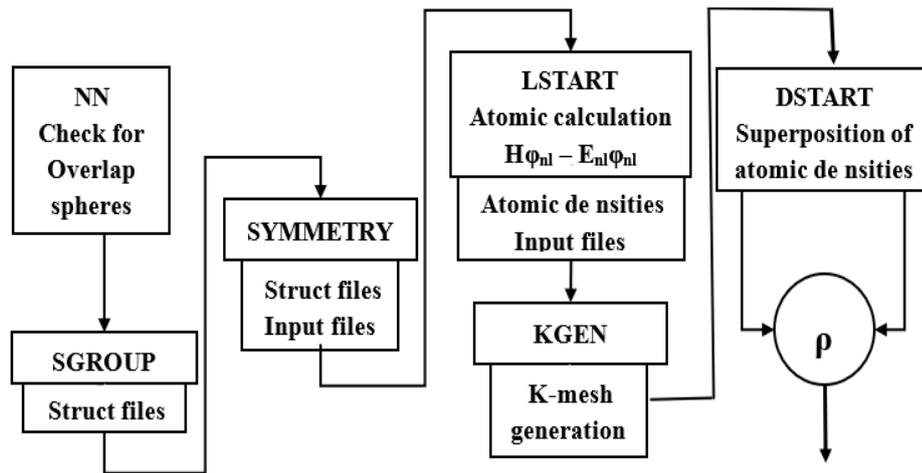


Figure II .4. Initialisation

2. Cycle SCF

Le cycle SCF (*figures II.5-6*) pour le mode normal et en parallèle respectivement) dans Wien2k, il consiste en une série d'étapes utilisant différents programmes :

- **Lapw0** : Calcule les potentiels de Coulomb et XC à partir de la densité.
- **Lapw1** : Détermine les valeurs propres et les vecteurs propres de valence et semi-core aux points k spécifiés.
- **Lapw2** : Calcule la densité électronique de valence.
- **lcore** : Calcule les valeurs propres du cœur et la densité du cœur.
- **mixer** : Combine les densités du cœur et de valence, ajustant itérativement la densité totale.

Il peut également mettre à jour les positions atomiques et les matrices de densité ou les potentiels orbitaux dans certaines méthodes comme DFT+U ou les approches hybrides sur site.

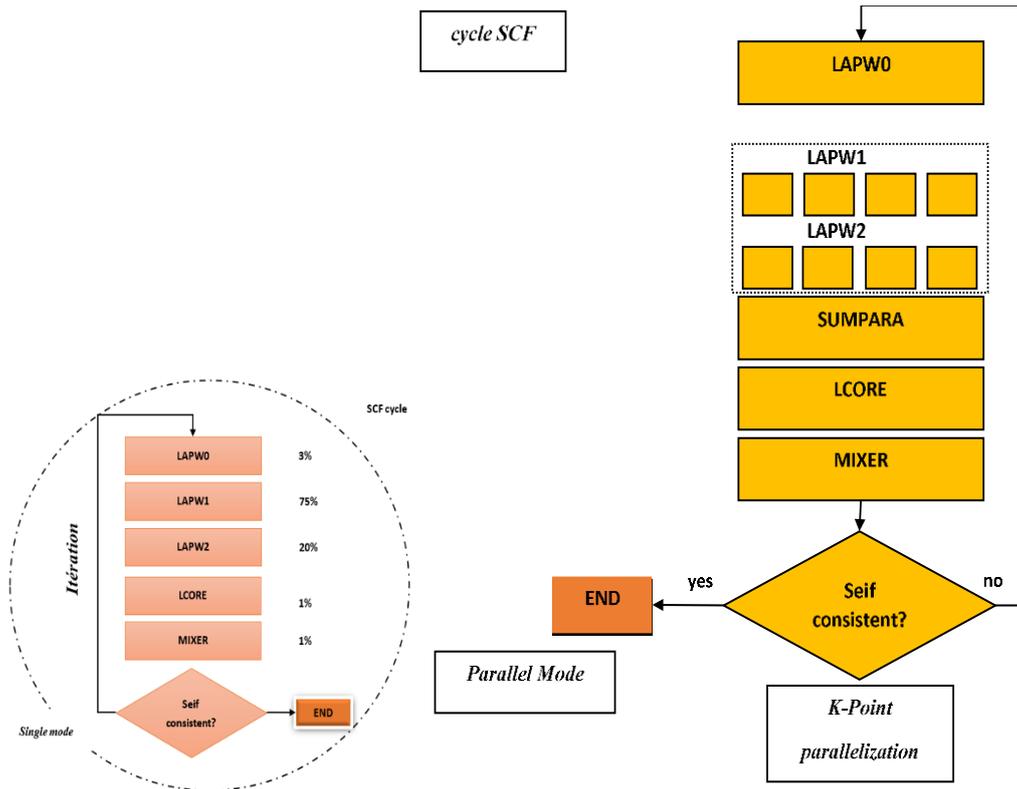


Figure II. 5. Wien2k en mode normal

Figure II. 6. Wien2k en mode parallèle

3. Construction de la base d'ondes planes augmentées (APW)

Wien2k utilise la méthode des ondes planes augmentées pour représenter les fonctions d'onde électroniques à l'intérieur du cristal. Dans cette étape, une base d'ondes planes est construite pour décrire les fonctions d'onde électroniques dans chaque maille unitaire du cristal.

4. Calcul de l'énergie totale

L'algorithme résout les équations de Kohn-Sham pour obtenir les énergies électroniques dans tout l'espace réciproque. À partir de ces énergies, l'énergie totale du système est calculée en intégrant sur tout l'espace réciproque.

5. Optimisation de la structure

Si nécessaire, l'algorithme peut effectuer une optimisation de la structure en minimisant l'énergie totale du système par rapport aux paramètres de la structure cristalline, tels que les positions atomiques et les paramètres de maille.

6. Calcul des propriétés électroniques

Une fois que la structure électronique du matériau est calculée, l'algorithme peut calculer diverses propriétés électroniques, telles que les structures de bande électronique, les densités d'états électroniques, les moments magnétiques et les fonctions de densité électronique.

7. Calcul des propriétés optiques

En fonction des besoins de l'utilisateur, l'algorithme peut également calculer des propriétés optiques telles que les spectres d'absorption, les indices de réfraction et les coefficients d'extinction.

8. Analyse et visualisation des résultats

Enfin, l'algorithme permet à l'utilisateur d'analyser et de visualiser les résultats à l'aide d'outils graphiques conviviaux, tels que l'interface utilisateur x w2web.

Il convient de noter que ces étapes représentent une simplification générale de l'algorithme utilisé dans Wien2k, qui peut varier en fonction des paramètres de calcul spécifiques et des besoins de l'utilisateur.

II.10. Conclusion

Ce chapitre examine comment les approximations de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock ont contribué à réaliser des avancées importantes dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système interactif de N particules. Toutefois, pour un cristal (avec une grande valeur de N), ces approximations ne sont pas adéquates pour donner des résultats concrets. Les approximations précédentes sont considérablement améliorées grâce à l'introduction de la DFT, ce qui permet d'obtenir des résultats réellement concrets qui peuvent être comparés aux résultats expérimentaux, surtout lorsqu'ils sont combinés avec la méthode FP-LAPW. En raison des avancées technologiques, des codes de calcul tels que Wien2k,... etc. ont soigneusement appliqué ce cadre théorique. Un grand nombre de chercheurs ont ainsi pu approfondir l'étude de la science des matériaux.

Références bibliographiques

- 1- Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385(13), 437–490. <https://doi.org/10.1002/andp.19263850404>
- 2- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- 3- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2015). A chemist's guide to density functional theory. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
- 4- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- 5- Guymont, M. (2003). Structure de la matière: atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Belin.
- 6- Tsuneda, T. (2014). *Density functional theory in quantum chemistry*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54333-0>
- 7- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- 8- Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001>
- 9- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- 10- Sahni, V. (2016). Quantal density functional theory. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28559-2>
- 11- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- 12- Gonze, X. (1995). Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. *Physical Review A*, 52, 1086. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.1086>
- 13- Politzer, P., & Seminario, J. M. (1995). *Modern density functional theory: a tool for chemistry*. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1380-7323\(06\)80066-3](https://doi.org/10.1016/S1380-7323(06)80066-3)
- 14- Perdew, J. P., & Schmidt, K. (2001). Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1), 1–20. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>

- 15- Armiento, R., & Mattsson, A. E. (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, 72(8), 085108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085108>
- 16- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13), 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100>.
- 17- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- 18- Sun, J., Ruzsinszky, A., & Perdew, J. P. (2015). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical Review Letters*, 115(3), 036402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
- 19 Marques, M. A. L., Oliveira, M. J. T., & Burnus, T. (2012). Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. *Computer Physics Communications*, 183(10), 2272–2281. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.05.007>
- 20- Lehtola, S., Steigemann, C., Oliveira, M. J. T., & Marques, M. A. L. (2018). Recent developments in LIBXC — A comprehensive library of functionals for density functional theory. *SoftwareX*, 7, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2017.11.002>
- 21- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- 22- Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- 23- Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2006). Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21), 219906. <https://doi.org/10.1063/1.2204597>

- 23- Borlido, P., Aull, T., Huran, A. W., Tran, F., Marques, M. A. L., & Botti, S. (2019). Large-scale benchmark of exchange–correlation functionals for the determination of electronic band gaps of solids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(9), 5069–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00322>
- 24- Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Physical Review Letters*, 102(22), 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- 25- Tran, F., & Blaha, P. (2017). Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(16), 3318–3325. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00442>
- 26- Tran, F., Ehsan, S., & Blaha, P. (2018). Semilocal exchange–correlation potential optimized for solids with applications to the bulk and surface properties of transition metals. *Physical Review Materials*, 2(2), 023802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.023802>
- 28- Gritsenko, O., van Leeuwen, R., van Lenthe, E., & Baerends, E. J. (1995). Self-consistent approximation to the Kohn–Sham exchange potential. *Physical Review A*, 51(3), 1944–1954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.1944>
- 29- Tran, F., Doumont, J., Kalantari, L., Huran, A. W., Marques, M. A. L., & Blaha, P. (2019). Semilocal exchange–correlation potentials for solid-state calculations: Current status and future directions. *Journal of Applied Physics*, 126(11), 110902. <https://doi.org/10.1063/1.5118863>
- 30- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>

Chapitre III

Etudes ab-initio des propriétés des oxydes

CeO₂ et TiO₂ dopés

« La folie, c'est de faire la même chose encore et encore en espérant des résultats différents. »

Albert Einstein

Chapitre III

Partie 01

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes purs : CeO₂ et TiO₂

III.1.1. Introduction

III.1.2. Méthode de calculs

III.1.3. Propriétés structurales

III.1.4. Stabilité géométrique

III.1.5. Stabilité magnétique

III.1.6. Propriétés électroniques

III.1.6.1. Structures de bandes

III.1.6.2. Densité d'états (DOS)

III.1.7. Propriétés Optiques

III.1.7.1. Fonctions diélectrique

III.1.7.2. Absorption

III.1.8. Conclusion

III.1.1. Introduction

L'étude des propriétés des oxydes dopés représente un domaine de recherche vibrant et en constante évolution au sein de la science des matériaux. Ce domaine suscite un intérêt particulier pour les oxydes métalliques à large gap, qui se distinguent par leurs propriétés physiques et chimiques remarquables. Ces matériaux offrent un terrain fertile pour l'exploration et l'adaptation de leurs propriétés pour une gamme variée d'applications, allant de la catalyse à la spintronique et aux dispositifs optiques de pointe.

La progression dans ce domaine est motivée par la recherche de solutions innovantes pour répondre aux défis technologiques et sociétaux actuels. Les oxydes dopés offrent une diversité de propriétés qui peuvent être modulées par le choix judicieux des éléments dopants et des conditions de synthèse. Cette flexibilité permet aux chercheurs d'explorer de nouvelles avenues pour améliorer les performances des matériaux dans des domaines aussi variés que la production d'énergie, la conversion catalytique et la technologie de l'information et de la communication.

Parmi les oxydes à large gap, TiO_2 et CeO_2 se distinguent comme matériaux modèles en raison de leurs propriétés uniques et complémentaires. Ils partagent des caractéristiques communes telles qu'une grande stabilité chimique et la capacité de former des lacunes d'oxygène, ce qui favorise leur utilisation dans des processus d'oxydoréduction cruciaux pour la catalyse et le stockage d'énergie. Le TiO_2 est surtout réputé pour son efficacité en photocatalyse sous irradiation UV, tandis que le CeO_2 est particulièrement performant dans les réactions redox grâce à sa capacité à stocker et libérer de l'oxygène. Leur potentiel d'application couvre une vaste gamme, de la dépollution à la production d'énergie verte, en passant par la catalyse avancée. Cette complémentarité et leurs propriétés adaptables font de TiO_2 et CeO_2 des candidats de choix pour la recherche et le développement de matériaux innovants. En examinant de près leurs propriétés physiques et chimiques, les scientifiques espèrent ouvrir de nouvelles voies pour répondre aux défis technologiques du 21^e siècle et promouvoir des avancées durables en science des matériaux.

L'objectif de cette étude est d'analyser en profondeur les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes CeO_2 et TiO_2 afin de mieux comprendre leur comportement à l'échelle atomique et leurs performances dans diverses applications technologiques. En utilisant des approches théoriques et des outils de simulation avancés, cette

recherche vise à caractériser la structure cristalline, la distribution des états électroniques et les réponses optiques de ces matériaux.

III.1.2. Méthode de calculs

Dans le cadre de notre recherche, nous avons opté pour l'utilisation de la théorie de la DFT comme cadre théorique pour étudier les propriétés des oxydes à large bande interdite tels que le CeO₂ et le TiO₂ purs. Pour cela, nous avons exploré différentes méthodes de calcul, chacune offrant des avantages uniques pour comprendre la structure électronique de ces matériaux.

Outre la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel (linéaire) FP-LAPW [1] avec le logiciel Wien2k, nous avons également exploré d'autres approches de la DFT pour enrichir notre compréhension. Parmi ces méthodes alternatives, nous avons exploité l'approximation généralisée du gradient (GGA), qui améliore la précision en tenant compte du gradient de densité électronique.

Notre étude a intégré l'approximation PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation) [2,3], qui présente des corrections supplémentaires pour mieux prendre en compte les interactions électroniques. En plus, nous avons également utilisé l'approximation PBEsol-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof avec solvation) [4], qui intègre des corrections spécifiques pour améliorer la description des propriétés électroniques dans les matériaux solides.

En combinant ces différentes approches de la DFT, nous avons pu obtenir une compréhension approfondie des propriétés électroniques des oxydes à large bande interdite, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles découvertes et applications dans des domaines aussi variés que la catalyse, la spintronique et les dispositifs optiques avancés.

III.1.3. Paramètres de calcul

Dans cette étude, les paramètres de calcul sont soigneusement choisis pour garantir des résultats précis et fiables. Les rayons R_{mt} des sphères muffin-tin sont sélectionnés selon les valeurs suivantes : 2.2, 2.2 et 1.91 unités atomiques (a.u.) pour les éléments Ce, Ti, et O respectivement. Ces valeurs sont cruciales pour définir la taille des sphères muffin-tin et pour

assurer une représentation adéquate des orbitales électroniques des différents atomes dans le matériau.

Les fonctions d'onde de valence sont étendues à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à une échelle définie par $l_{\max}=10$, ce qui permet une représentation précise des fonctions d'onde électroniques dans la région de valence du matériau. De plus, la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à atteindre une valeur maximale de $G_{\max} = 12.0 \text{ (a.u.)}^{-1}$, assurant ainsi une bonne convergence des calculs électroniques.

Le paramètre de coupure $R_{\text{mt}}K_{\max}$ est fixé à 8, ce qui permet de contrôler la précision des calculs tout en limitant les temps de calcul. Pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin, une grille de Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 1$ est utilisée, assurant une représentation correcte de la structure de bande électronique du matériau.

En ce qui concerne la convergence des calculs auto-cohérents, un critère rigoureux est appliqué. Le critère de convergence pour l'énergie est fixé à 10^{-5} Ry et 10^{-4} pour la densité de charge, garantissant ainsi des résultats fiables et reproductibles.

En résumé, ces paramètres de calcul sont soigneusement sélectionnés pour garantir la précision et la fiabilité des résultats obtenus dans cette étude. Ils permettent une représentation adéquate des propriétés électroniques du matériau et assurent la convergence des calculs vers des valeurs physiques significatives.

III.1.4. Stabilité géométrique

Avant d'explorer les propriétés des oxydes, une étape essentielle est l'optimisation structurale pour déterminer la phase la plus stable parmi les approximations considérées. Ce processus permet d'identifier la configuration énergétiquement la plus favorable pour chaque oxyde, CeO_2 et TiO_2 .

La structure du CeO_2 , également connue sous le nom de fluorite, est cristallisée dans un arrangement cubique à faces centrées (CFC), représenté par le groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Dans cette structure, les atomes de cérium (Ce) occupent la position (0.0.0), tandis que les atomes d'oxygène (O) se trouvent aux positions $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ et $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$.

En revanche, le TiO_2 adopte une structure tétragonale, connue sous le nom de rutile, avec le groupe spatial $P42/mnm$, qui est la phase la plus stable. Dans cette configuration, les atomes de titane (Ti) et d'oxygène (O) occupent (0.0.0), (1/2 1/2 1/2) et (0.305, 0.305, 0), (-0.305, -0.305, 0), (0.805, 0.195, 0.5), et (0.195, 0.805, 0.5) respectivement dans la maille cristalline.

Pour déterminer les paramètres structuraux optimaux, une optimisation géométrique des paramètres de maille est effectuée en utilisant l'équation d'état de Birch Murnaghan. Les valeurs optimisées du paramètre de réseau a_0 , du module de compressibilité B_0 et de son dérivé par rapport à la pression B' sont déterminées à l'équilibre, en minimisant l'énergie totale du système. Ces paramètres sont cruciaux pour décrire la stabilité et les propriétés physiques des structures cristallines.

Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux données expérimentales pour valider l'approche théorique utilisée. Il est noté que les paramètres de maille calculés sont en accord satisfaisant avec les valeurs observées expérimentalement, ce qui renforce la confiance dans la précision des calculs théoriques.

En résumé, cette étape d'optimisation structurale fournit des informations cruciales sur les arrangements atomiques les plus stables des oxydes CeO_2 et TiO_2 , jetant ainsi les bases pour une analyse approfondie de leurs propriétés physiques et chimiques.

D'après les résultats présentés dans le **Tableau III.1.1**, il est observé que nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. En particulier, en ce qui concerne le CeO_2 , il est constaté que les méthodes LDA et GGA-PBE donnent des valeurs moins précises pour le paramètre de réseau optimisé par rapport à la valeur expérimentale. En revanche, les méthodes WC et PBE_{sol} montrent une meilleure précision pour le paramètre a optimisé. De plus, le PBE_{sol} donne l'énergie la plus stable pour l'oxyde de cérium. Cette analyse nous conduit à conclure que la méthode PBE_{sol} est le meilleur choix pour garantir à la fois la stabilité énergétique et la précision du volume de réseau pour le CeO_2 .

Tableau III.1.1. Paramètres de maille a_0 et V_0 théoriques et expérimentaux, module de compressibilité B_0 , la dérivée de pression B' de CeO_2

Paramètres		a_0 (Å)	V_0	B_0 (GPa)	B'
Approximations	LDA	5.36	261.19	217.33	5.36
	GGA(PBE)	5.47	276.24	176.00	4.22
	GGA(PBE_{sol})	5.41	267.64	193.31	4.23
	GGA(WC)	5.40	266.86	193.04	4.23
Autres travaux théoriques		5.41 [5]	/	184[5]	/
		5.48 [6]			
Travaux expérimentaux		5.411[7]	/	220[7]	/

Tableau III.1.2. Paramètres de maille a et c théoriques et expérimentaux, module de compressibilité B_0 , la dérivée de pression B' de TiO_2 pur.

Paramètres		a (Å)	c (Å)	V_0	B_0 (GPa)	B'
Approximation	LDA	4.57	2.89	410.4	265.01	4.32
	GGA(PBE)	4.61	2.93	420.5	247.58	4.35
	GGA(PBE_{sol})	4.64	2.96	432.89	228.88	4.37
	GGA(WC)	4.61	2.93	420.7	247.83	4.35
Autres travaux		4,630[8]	2,982[8]	/	237,92	/
Théorique		4,670[9]	2,970[9]			
Travaux expérimentaux		4,593 [10]	2,958[10]	/	216	/

Pour ce qui est du dioxyde de titane, les résultats présentés dans le **Tableau III.1. 2** montrent des différences significatives entre les paramètres optimisés pour les quatre approximations considérées. Les méthodes LDA, PBEsol et WC montrent une précision moindre par rapport aux valeurs expérimentales, tandis que la méthode GGA-PBE donne une valeur proche de la valeur expérimentale et la structure est énergétiquement stable. La méthode

GGA-PBE semble être la plus appropriée pour obtenir des résultats cohérents avec les données expérimentales et assurer la stabilité énergétique de la structure.

III.1.5. Stabilité magnétique

La recherche de la configuration la plus stable des oxydes purs CeO_2 et TiO_2 est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques. Notre étude a examiné différentes configurations, notamment l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM). Les résultats, présentés dans la **Figure III.1.1**, sont sans ambiguïté : l'états non magnétique s'avère être la configuration la plus énergétiquement favorable. Cette conclusion est en parfaite corrélation avec les observations expérimentales antérieures. Ainsi, nous pouvons affirmer que le CeO_2 et TiO_2 purs sont intrinsèquement non magnétiques, car ils ne présentent pas de moment magnétique significatif.

De manière similaire, nos études sur le CeO_2 et le TiO_2 dans leur phase non magnétique confirment également leur stabilité dans cet état. Ces résultats concordent avec les données expérimentales et confirment que ces matériaux sont non magnétiques.

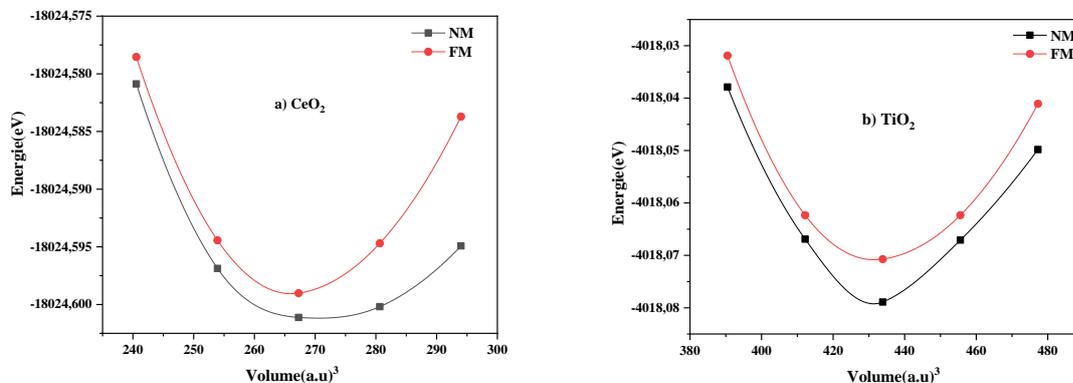


Figure III.1.1. Energie totale calculée en fonction du volume pour a) CeO_2 et b) TiO_2 dans l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM).

III.1.6. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des matériaux, telles que la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques (DOS), sont cruciales pour comprendre leur comportement physique et chimique :

III.1.6.1 Structure de bande

Les propriétés électroniques d'un cristal sont souvent caractérisées par sa structure de bande électronique, qui représente les valeurs propres des bandes de conduction et de valence le long de directions spécifiques dans la zone de Brillouin. L'analyse de la structure de bande est importante pour déterminer des propriétés telles que le gap énergétique (semi-conducteur, métal...etc) et son type (direct ou indirect), ainsi que sa variation en fonction de la composition de dopage. Dans cette partie, nous examinons la structure de bande électronique du CeO_2 et du TiO_2 à l'état d'équilibre, en se concentrant sur les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La **Figures III.1.2** présente les structures de bande des oxydes CeO_2 et TiO_2 en utilisant les approximations GGA-PBE_{sol} et GGA-PBE respectivement. Les bandes de valence (VB) sont situées sous la ligne pointillée, tandis que les bandes de conduction (CB) se trouvent au-dessus de cette ligne. L'absence de superposition entre les bandes VB et CB indique la présence d'une bande interdite.

En analysant l'écart énergétique entre les bandes de valence et de conduction autour du niveau de Fermi pour les deux oxydes, nous concluons que les deux matériaux présentent un comportement semi-conducteur. Cependant, ils se distinguent par le type de bande interdite. Pour le CeO_2 , nous observons un gap indirect avec une énergie de 2.34 eV, tandis que pour le TiO_2 , le gap est direct avec une énergie de 2.6 eV. Il est à noter que ces valeurs sont inférieures aux valeurs expérimentales. Cette sous-estimation de la bande interdite est principalement attribuable aux limitations des méthodes de calcul utilisées, qui peuvent ne pas reproduire correctement les états électroniques inoccupés. La différence entre les résultats de la DFT et les données expérimentales souligne les défis associés à la dérivation du potentiel d'échange-corrélation E_{xc} et à l'erreur d'auto-interaction.

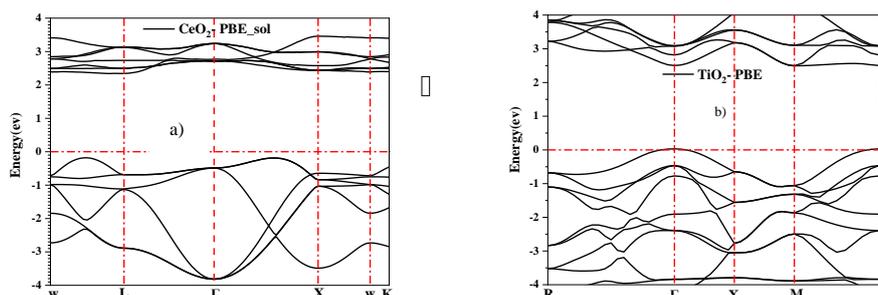


Figure III.1.2. Structures de bande le long des directions de haute symétrie principales dans la zone de Brillouin de a) CeO_2 et b) TiO_2 calculé par PBE_{sol} , PBE respectivement.

III.1.6.2. Densité d'état DOS

La densité d'états électronique (DOS) est une propriété fondamentale pour comprendre les états électroniques d'un système. Elle offre des informations cruciales sur les orbitales électroniques et permet de comprendre les liens chimiques au sein d'un matériau.

En utilisant les approximations GGA- PBE_{sol} pour CeO_2 et GGA-PBE pour le TiO_2 , nous avons calculé leurs TDOS et PDOS à l'état d'équilibre. Les résultats montrent une plage d'énergie typique entre -4 et 4 eV, comme illustré dans la **Figure III.1.3**. Le niveau de Fermi (E_F) est défini à une énergie de 0 eV.

L'analyse de la DOS révèle des caractéristiques spécifiques pour chaque matériau. Dans le CeO_2 , on observe clairement deux états dominants : les orbitales 4f de l'atome de Ce dans la bande de conduction, et les orbitales 2p de l'oxygène dans la bande de valence. En revanche, pour le TiO_2 , les états 3d du titane prédominent dans la bande de conduction, tandis que les états 2p de l'oxygène influencent principalement la bande de valence.

Cette interprétation met en lumière les différences significatives dans les contributions des orbitales atomiques à la DOS entre le CeO_2 et le TiO_2 , ce qui reflète les propriétés électroniques distinctes de ces matériaux.

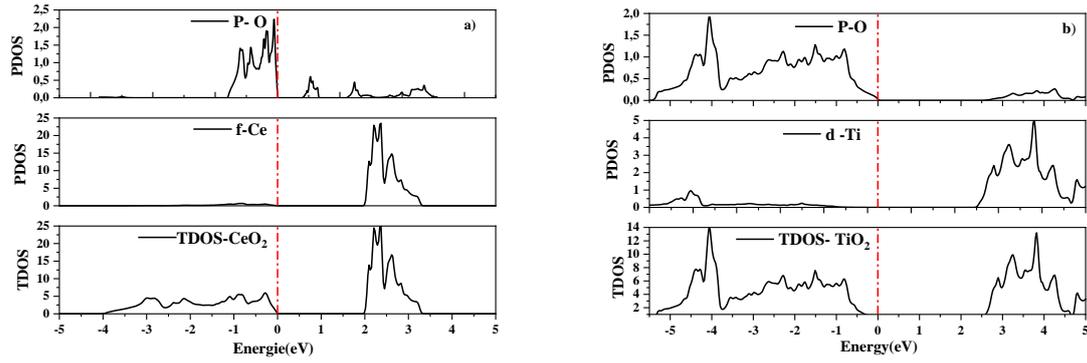


Figure III.1.3. Densité d'états projetée totale (TDOS) et partial (PDOS) pour a) CeO₂ et b) TiO₂

III.7. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques linéaires des matériaux fournissent des informations sur leur interaction avec la lumière dans des conditions d'intensité lumineuse relativement faible.

La spectroscopie d'absorption est une technique expérimentale clé pour déterminer l'énergie de bande interdite des matériaux semi-conducteurs et isolants. En irradiant un échantillon avec des photons d'énergies variables et en mesurant l'absorption de la lumière, il est possible d'identifier l'énergie minimale requise pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette énergie correspond à l'énergie de bande interdite. Par ailleurs, les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, qui décrivent l'interaction de la lumière avec la matière, sont reliées à la fonction diélectrique complexe du matériau. De plus, les caractéristiques optiques telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption sont déduites de la fonction diélectrique complexe :

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

où ϵ_1 et ϵ_2 représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées à partir de la densité d'états conjointe, caractérisent respectivement la polarisation et l'absorption du matériau. Elles sont donc essentielles pour déterminer les propriétés optiques linéaires du matériau.

La fonction diélectrique complexe, $\epsilon(\omega)$ est entièrement déterminée par sa partie imaginaire, $\epsilon_2(\omega)$, grâce aux transformations de Kramers-Kronig. Ces relations lient les propriétés d'absorption (ϵ_2) et de dispersion (ϵ_1) d'un matériau, permettant ainsi de caractériser complètement sa réponse optique.

Dans cette étude, une analyse optique a été effectuée pour évaluer quantitativement les performances des matériaux CeO_2 et TiO_2 purs. Cette analyse repose sur différents paramètres optiques tels que la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et les grandeurs dérivées telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et autres.

Détail des calculs (Wien2k)

Pour calculer les propriétés optiques avec précision, il est important d'avoir un maillage fin de la zone de Brillouin afin de capturer les transitions optiques subtiles. Après avoir calculé la structure électronique de manière auto-cohérente (SCF), les valeurs propres E_i et les vecteurs propres Ψ_{ik} sont calculés sur un maillage de points k dense, souvent composé de plusieurs centaines voire milliers de points.

Le calcul des propriétés optiques implique plusieurs étapes, dont les principales sont les suivantes :

Routine "optic" : Cette routine calcule les composantes de la matrice du moment dipolaire pour chaque point k et pour chaque combinaison bande vide-bande occupée. Cette étape est essentielle pour déterminer les transitions optiques possibles dans le matériau.

Joint : Cette étape consiste à déterminer la partie imaginaire de la constante diélectrique, qui est un paramètre clé pour caractériser les propriétés d'absorption et d'extinction du matériau.

Kram : En se basant sur la formule de Kramers-Kronig, cette étape permet de calculer la partie réelle de la constante diélectrique à partir de sa partie imaginaire. Cela permet d'obtenir une description complète de la réponse optique du matériau dans toute la gamme de fréquences.

Scissor : L'utilisation de "scissor" dans WIEN2k fait référence à l'application de "scissor operator" un outil pratique pour corriger la sous-estimation de la bande interdite et ajuster les valeurs du gap aux valeurs expérimentales. La valeur prise est de 0.99 pour les deux oxydes (CeO_2 et TiO_2)

III.1.7.1 Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$

Un aspect important de la partie réelle de la fonction diélectrique est sa capacité à caractériser la dispersion de la lumière à travers le matériau. Cette dispersion, qui décrit la variation de la vitesse de propagation de la lumière en fonction de sa fréquence, est essentielle pour comprendre comment le matériau réagit à différents types de lumière. De plus, $\epsilon_1(\omega)$ est souvent utilisé pour déterminer si un matériau est un isolant, un semi-conducteur ou un métal en fonction de ses valeurs dans différentes plages d'énergie.

D'après la **Figure III.4. (a)** rapportée à l'allure de $\epsilon_1(\omega)$ dans la plage d'énergie [0eV-12eV] on note des valeurs positives qui prédisent un caractère semi-conducteur de CeO_2 et des valeurs négatives impliquent qu'il a un aspect métallique de CeO_2 dans cette zone.

À une fréquence nulle ($\omega = 0$), la partie réelle de la fonction diélectrique fournit la constante diélectrique statique du matériau, qui renseigne sur sa réponse à un champ électrique statique. La valeur $\epsilon_1(0)$ calculée est 4.89.

Par contre, pour le TiO_2 , **Figure III.4. (b)** qui présente l'allure de $\epsilon_1(\omega)$ dans la gamme d'énergie [0eV-12eV]. Une vue générale de la partie réelle de la fonction diélectrique montre une anisotropie claire. Pour les valeurs de $\epsilon_1(\omega)$ prend des valeurs négatives et positives au cours de l'intervalle d'énergie [0eV-12eV]. La partie réelle de la fonction diélectrique calculée à pression nulle $\epsilon_1(0)$ est de 4.60 pour ϵ_1^{xx} et de 5.54 pour ϵ_1^{zz} respectivement.

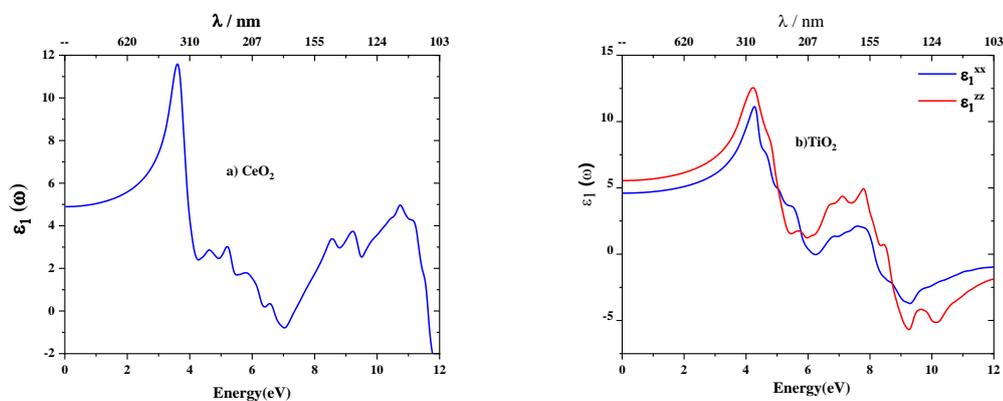


Figure III.1.4. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) et longueur d'onde (nm) de
a) CeO₂ et b) TiO₂.

III.1.7.2. Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$

L'interprétation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$, revêt une grande importance dans la caractérisation des propriétés optiques des matériaux. Cette composante fournit des informations détaillées sur la manière dont un matériau absorbe la lumière à différentes énergies, ce qui est essentiel pour comprendre ses comportements optiques fondamentaux. Les pics observés dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ correspondent généralement à des transitions électroniques entre différentes bandes d'énergie, notamment entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions électroniques sont significatives car elles révèlent des informations sur la structure de bande électronique du matériau, elles permettent de [11] :

- Déterminer la **largeur de la bande interdite (gap optique)**, qui peut être différente du **gap électronique** obtenu par DFT.
- Identifier la nature des états électroniques impliqués dans les transitions (ex : transitions entre la bande de valence et la bande de conduction).

De plus, la partie imaginaire de la fonction diélectrique permet de déterminer le gap d'énergie du matériau, qui représente l'énergie nécessaire pour exciter un électron d'une bande d'énergie à une autre. L'analyse du spectre d'absorption obtenu à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ permet d'identifier précisément le début de l'absorption, souvent associé à l'énergie du gap direct ou indirect du matériau.

Dans le cas spécifique de CeO₂ et TiO₂, les spectres optiques linéaires de $\varepsilon_2(\omega)$ montrent des transitions électroniques significatives à des énergies spécifiques **Figure III. 5**. Par exemple, les premiers points critiques correspondent à des valeurs d'énergie d'environ 2.32 eV et 2.01 eV pour CeO₂ et TiO₂ respectivement, correspondant aux énergies de gap de ces matériaux.

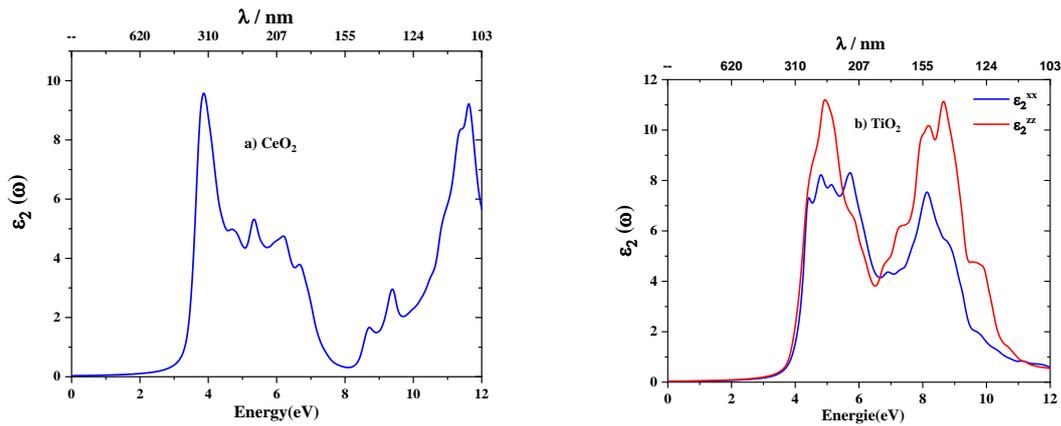


Figure III. 5. Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) et longueur d'onde (nm) de a) CeO_2 et b) TiO_2 .

III.1.7.3 Absorption

Le coefficient d'absorption, représenté par $\alpha(\omega)$, est significatif en optique des matériaux car il renseigne sur la capacité d'un matériau à absorber la lumière à différentes énergies. Cette mesure est étroitement liée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, fournissant ainsi des indications sur l'atténuation de l'intensité lumineuse lors de son passage à travers le matériau. Représenté sous forme de spectre, le coefficient d'absorption permet d'identifier les énergies auxquelles le matériau absorbe le plus efficacement la lumière. Dans les spectres d'absorption de CeO_2 et TiO_2 jusqu'à 12 eV, nous observons des points critiques initiaux autour de 4eV- 6eV pour CeO_2 (**Figure III. 6.a**) et à 5.3 eV pour TiO_2 (**Figure III. 6.b**) correspondant à la bande interdite fondamentale. Les spectres montrent une augmentation progressive de l'absorption avec l'énergie, atteignant des valeurs maximales dans les plages d'énergie de 4 à 12 eV pour CeO_2 et de 5.4 à 7 eV pour TiO_2 , indiquant une absorption principalement dans le domaine de l'ultraviolet. Des pics d'absorption intenses sont observés à des énergies spécifiques, suggérant des transitions électroniques significatives dans ces matériaux.

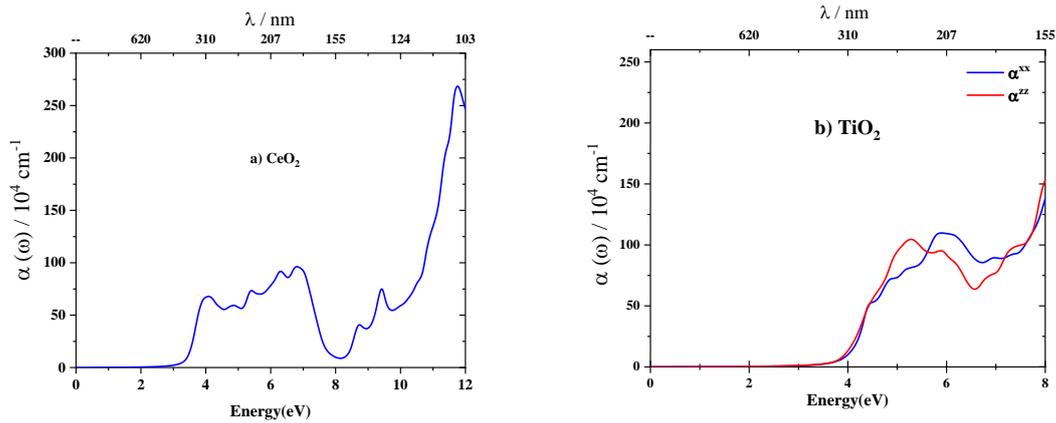


Figure III.1.6. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) et longueur d'onde (nm) de a) CeO_2 et b) TiO_2 .

III.1.8. Conclusion

En conclusion, cette étude a pour objectif d'explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes CeO_2 et TiO_2 à l'état pur, en vue de mieux comprendre leur comportement fondamental et de confirmer les résultats expérimentaux à travers l'analyse DFT. Elle représente une étape préparatoire essentielle pour les chapitres suivants, qui porteront sur l'étude de l'impact du dopage, du co-dopage et des lacunes d'oxygène. En établissant une base théorique solide et cohérente, cette analyse ouvre la voie à une meilleure compréhension des modifications fonctionnelles de ces matériaux, en vue de leur optimisation pour des applications technologiques avancées.

Référence bibliographique

- 1- P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *The Journal of Chemical Physics*. 152 (2020) 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- 2- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- 3- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, **100**(13), 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- 4- P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Computer Physics Communications*. 59 (1990) 399–415. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)90187-6)
- 5- D. Tian, C. Zeng, Y. Fu, H. Wang, H. Luo, C. Xiang, Y. Wei, K. Li, X. Zhu, A DFT study of the structural, electronic and optical properties of transition metal doped fluorite oxides: Ce_{0.75} M_{0.25} O₂ (M=Fe, Co, Ni), *Solid State Communications*. 231–232 (2016) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.01.011>.
- 6- T. El-Achari, F. Goumrhar, L.B. Drissi, R.A. Laamara, Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped CeO₂: An ab-initio study, *Physica B: Condensed Matter*. 601 (2021) 412443. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412443>.
- 7- L. Gerward, J.S. Olsen, Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure, *Powder Diffr.* 8 (1993) 127–129. <https://doi.org/10.1017/S0885715600017966>.
- 8- S. Koley, Engineering Si doping in anatase and rutile TiO₂ with oxygen vacancy for efficient optical application, *Physica B: Condensed Matter*. 602 (2021) 412502. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412502>.
- 9-S. Zahan, M. Abdur Rashid, Electronic, Magnetic and Optical Properties of Nb-Doped Rutile TiO₂: Insights from Dft, *SSRN Journal*. (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4075235>.

10- X. Tang, Q. Xue, X. Qi, C. Cheng, M. Yang, T. Yang, F. Chen, F. Qiu, X. Quan, DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earth-doped TiO₂, Vacuum. 200 (2022) 110972. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110972>.

11- Messaoud, C. A. I. D. (2016). Étude de premier principe de la structure électronique des super-réseaux (BeTe)_n/(ZnSe)_m (100) (Doctoral dissertation)

Chapitre III

Partie 02.

Impact du dopage et du codopage sur les propriétés électroniques et optiques des oxydes prometteurs CeO₂ et TiO₂

III.2.1. Introduction

III.2.2. Méthodologie de calcul

III.2.3. Stabilité géométrique

III.2.4. Stabilité électronique et magnétique

III.2.5.1. Structures de bandes

III.2.5.2. Densité d'états (DOS)

III.2.5. Propriétés Optiques

III.2.5.1. Fonctions diélectrique

III.2.5.2. Absorption

III.2.6 Propriétés thermoélectrique

III.7. Conclusion

Référence bibliographique

III.2.1. Introduction

Les oxydes à large bande interdite, tels que CeO_2 et TiO_2 , suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et structurales exceptionnelles. Leur grande stabilité chimique et leurs fortes interactions lumière-matière en font des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications technologiques, notamment en optoélectronique, spintronique et catalyse.

L'un des moyens les plus efficaces pour ajuster leurs propriétés physiques et chimiques est le dopage et le co-dopage avec des éléments métalliques ou non métalliques. Cette approche permet de modifier la structure de bande électronique, d'influencer l'ordre magnétique et d'améliorer la réponse optique, des aspects clés pour optimiser les performances des dispositifs basés sur ces oxydes. Le dopage peut notamment induire des variations significatives des paramètres de maille, modifier les états de défauts et affecter la dynamique des porteurs de charge, impactant ainsi les caractéristiques fondamentales du matériau.

Dans cette étude, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet (FP-LAPW) pour analyser les effets du dopage et du co-dopage sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2 et TiO_2 . Nous nous intéressons en particulier à l'énergie de formation, la densité d'états (DOS), la distribution de densité de charge et le spectre d'absorption optique.

III.2.2. Méthodologie de calcul

Cette étude repose sur l'analyse théorique des oxydes de titane (TiO_2) et de cérium (CeO_2). Pour évaluer leurs propriétés, nous avons construit une super-cellule de 24 atomes, correspondant à des concentrations de dopage de 12,5 % et 25 % en magnésium (Mg). Nous avons également étudié un co-dopage associant Mg et Ti dans le cas de CeO_2 , ainsi que Mg et Ce dans le cas de TiO_2 . La méthodologie adoptée consiste à substituer un atome de Ce ou de Ti par un atome de Mg pour le dopage simple. Pour le co-dopage, deux atomes sont remplacés : soit deux atomes de Ce par Mg et Ti dans le système CeO_2 , soit deux atomes de Ti par Mg et Ce dans le système TiO_2 .

Ces approches sont mises en œuvre à l'aide du package Wien2k, qui emploie la méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Deux approches différentes sont utilisées : l'Approximation de Gradient Généralisé de Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE) pour TiO_2 et l'Approximation de Gradient Généralisé de Perdew Burke Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol) pour CeO_2 . Bien que ces approximations aient donné des résultats satisfaisants pour l'optimisation des paramètres structuraux, elles ont sous-estimé le gap de bande électronique. Par conséquent, des approches alternatives, telles que le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) proposé par Tran et Blaha, sont envisagées

Des calculs de polarisation de spin sont effectués afin de décrire l'effet du comportement magnétique dans les cellules. Les groupes spatiaux des cellules unitaires pour TiO_2 et CeO_2 sont respectivement $P42/mnm$ (N° 136 dans les tables internationales) et $Fm\bar{3}m$ (N° 225 dans les tables internationales). De plus, pour obtenir une convergence acceptable, les fonctions de base suivantes sont utilisées : une énergie de coupure des ondes planes fixée à $R_{MT} \times K_{max} = 7$, ce qui optimise le développement des fonctions d'onde dans la région interstitielle de ces composés. Ici, R_{MT} est le plus petit rayon de sphère de muffin-tin, et K_{max} est le module maximal du vecteur du réseau réciproque. En outre, les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères de muffin-tin sont limitées à $L_{max} = 10$ et $G_{max} = 12.0$ (a.u.)^{1/2}. L'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) est réalisé à l'aide d'un maillage Monkhorst-Pack de $10 \times 10 \times 10$, correspondant à 1000 k points dans la première BZ. Enfin, le critère de convergence du champ auto-cohérent est appliqué, avec une précision de 10^{-4} Ry pour l'énergie du cristal et de 10^{-3} pour la densité de charge.

III.2.3. Propriétés structurales

Pour définir la structure énergétiquement stable correspondant à l'énergie minimale de l'état fondamental, un ajustement des courbes est réalisé en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [1,2]. Cette analyse repose sur l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour chaque système ($\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$, et $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$) Les résultats sont rapportés et illustrés dans la **Figure III.2.1**.

Pour les différents modèles de dopage et de co-dopage, les paramètres de réseau optimisés montrent des variations, allant d'une augmentation à une diminution selon les composés. Le **Tableau III.2.1** présente les résultats prédits dans cette étude avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles de la littérature Les valeurs calculées de la variation en pourcentage du paramètre structural (a) pour CeO_2 , $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, et $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ sont

inférieures aux valeurs expérimentales correspondantes, soit 0.03 %, 0.6 % et 1.7 %, respectivement. Ce résultat a montré une proportionnalité directe avec le module de compressibilité B.

En revanche, pour TiO₂, Ti₇MgO₁₆, et Ti₆MgCeO₁₆, la variation en pourcentage du paramètre structural est de 1.2 %, 1.3 % et 2.5 %, respectivement, soit supérieur aux données expérimentales. De plus, une diminution du module de compressibilité B est observée. Les effets induits par les dopants sur les structures déformées pourraient être attribués aux différences de rayons ioniques, de configurations électroniques et d'électronégativité. Ces résultats confirment davantage la précision de la méthode.

De plus, des calculs de l'énergie de formation sont effectués pour déterminer les stabilités chimiques et thermodynamiques de tous les composés et envisager leur faisabilité et leur synthèse expérimentale. L'énergie de formation E_f d'un cristal, peut être calculée comme la différence entre l'énergie totale du système et les énergies totales de chaque atome dans une cellule unitaire. Les énergies de formation sont calculées en utilisant la relation suivante [3,4] :

$$E_f(\text{systeme dopé}) = E_{total}(A_7MgO_{16}) - [7E_{total}(A) + E_{total}(Mg) + 16E_{total}(O)]$$

$$E_f(\text{systeme codopé}) = E_{total}(A_6MgBO_{16}) - [6E_{total}(A) + E_{total}(Mg) + E_{total}(B) - 16E_{total}(O)]$$

$E_{total}(A_7MgO_{16})$, $E_{total}(A_6MgBO_{16})$, $E_{total}(A)$, $E_{total}(Mg)$, $E_{total}(B)$ et $E_{total}(O)$, sont les énergies totales des composés dopés et co-dopés et de chaque atome O, Mg et (A, B = Ce/Ti, Ti/Ce respectivement). Les énergies de formation calculées de tous les composés sont présentées dans le **Tableau III.2.1**. Les valeurs négatives de E_f rendent les composés stables. En conséquence, ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

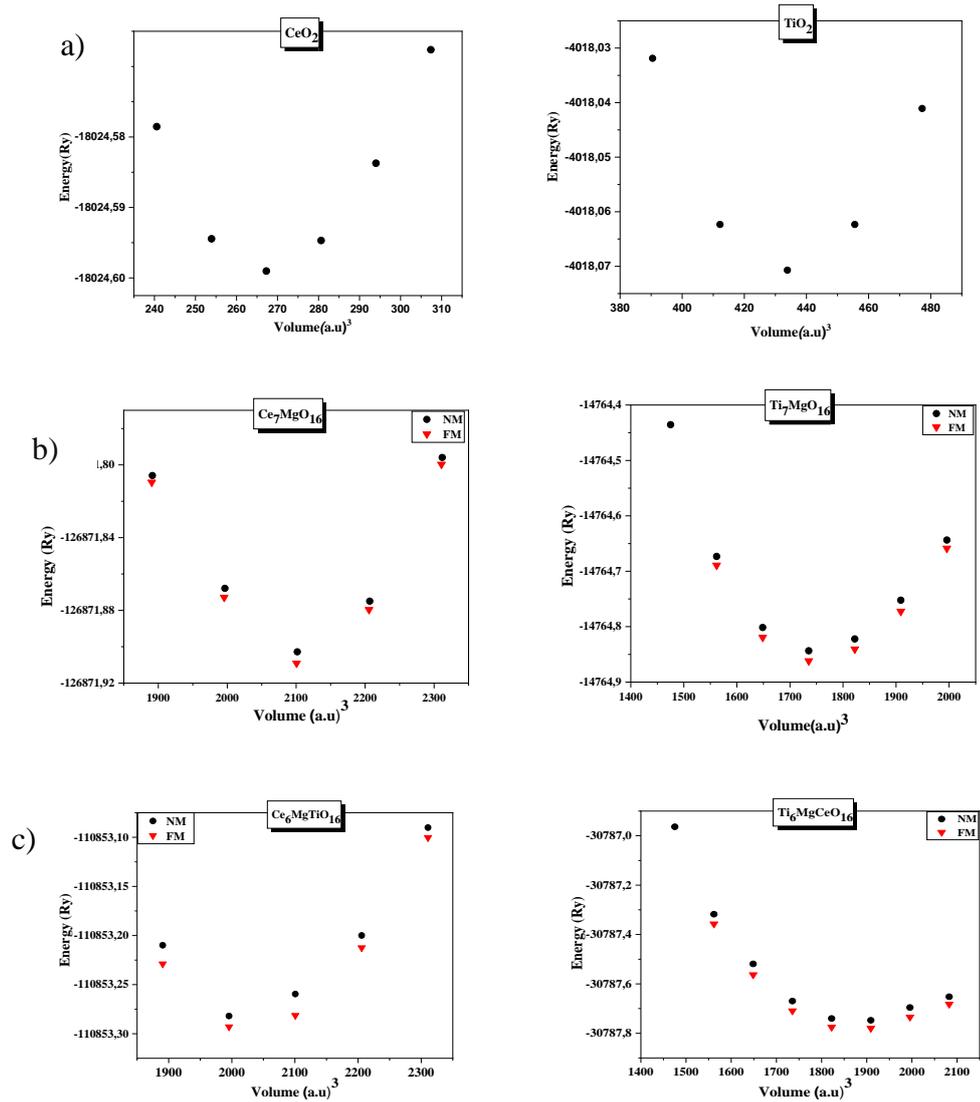


Figure III.2.1. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour différents composés : a) oxydes non dopés (CeO₂ et TiO₂), b) oxydes mono-dopés (Ce₇MgO₁₆ et Ti₇MgO₁₆), et c) oxydes co-dopés (Ce₆MgTiO₁₆ et Ti₆MgCeO₁₆).

Tableau III.2.1. Paramètres de maille $a_0a_0a_0$ et ccc , modules de compressibilité BBB , énergies totales E_T et énergies de formation E_f des composés CeO_2 et TiO_2 purs, mono-dopés et co-dopés — Calculs effectués avec GGA-PBESOL pour CeO_2 et GGA-PBE corrigé par TB-mBJ .

Systems	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	E_T (Ry)	E_f (Ry)	Position des dopants
CeO_2	5.413	/	193.05	-18024.6	-0.83	
	5.411 ^a [5]		236 ^a [5]			/
	5.423 ^b [6]		187 ^b [6]			
TiO_2	4.64	2.96	228.88	-4018.1	-7.20	
	4.584 ^a [7]	2.95 ^a [9]				
	4.631 ^b [8]	2.94 ^b [8]				/
Ce_7MgO_{16}	5.378		182.33	-126871.9	-6,04	Mg : 0 0 0
Ti_7MgO_{16}	4.645	2.99	211.10	-14764.8	-27,32	Mg : ¼ ¼ ½
Ce_6MgTiO_{16}	5.318		185.32	-110853.3	-5,76	Mg : 0 0 0 Ti : ½ 0 0
Ti_6MgCeO_{16}	4.70	3.13	182.11	-30787.7	-31,90	Mg: ¼ ¼ ½ Ce: 0 0 0

Note : a) valeurs expérimentale et b) valeurs théoriques.

III.2.4. Propriétés électroniques et magnétiques

Pour mieux comprendre les phénomènes électroniques, il est utile d'examiner les densités d'états projetées totales et partielles (TDOS et PDOS) ainsi que la structure de bande le long de directions de symétrie spécifiques. Ces quantités décrivent la distribution des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons dans un matériau et le comportement des électrons dans

différentes conditions. La **Figure III.2.2** montre les structures de bande, les TDOS et les PDOS pour $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$, $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$, respectivement. En analysant ces figures, on peut mieux comprendre les propriétés électroniques et le comportement de ces matériaux. Les valeurs des gaps de bande sont résumées dans le **Tableau III.2. 2**. Le potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE_{sol} avec TB-mBJ est utilisé pour étudier les propriétés électroniques des composés.

Premièrement, les structures électroniques du rutile et de la cérine sans impuretés sont étudiées, comme le montre la figure 2a. Les courbes révèlent un caractère semi-conducteur avec des gaps de bande de nature et de valeurs différentes, selon les directions de haute symétrie. L'analyse de la structure de bande a révélé que, pour le rutile TiO_2 non dopé, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point de haute symétrie Γ , ce qui correspond à un gap de bande direct (E^{Γ}) de 2,6 eV. En revanche, pour la cérine CeO_2 , la différence entre le maximum de la bande de valence et le bas de la bande de conduction confirme un gap de bande indirect de 2,34 eV.

Selon les densités d'états partielles calculées (PDOS) pour TiO_2 , la bande de valence se situe dans la plage d'énergie [-4 eV, -0,005 eV] avec une largeur de 3,9 eV. La contribution des états O-2p est prédominante tandis qu'une présence mineure est attribuée aux états Ti-3d. En revanche, dans la bande de conduction (CB), qui s'étend de 2,3 eV à 5 eV avec une largeur de 3,7 eV, les états Ti-3d dominent largement par rapport aux états O-2p. Pour la cérine (CeO_2), dans la même plage d'énergie de la bande de valence, les PDOS montrent que la contribution des O-2p domine les états Ce-4f, mais dans la bande de conduction, entre 2,5 à 3,5 eV, les Ce-4f dominent en présence des états O-2p, indiquant l'existence d'états d'hybridation au sein des matériaux

L'introduction des impuretés de Mg induit une modification claire dans la structure électronique à la fois dans la cérine et dans le rutile. Le canal de spin majoritaire, dans le cas de la cérine affiche un gap énergétique notable confirmant son caractère semi-conducteur. En revanche, le canal de spin minoritaire montre un comportement métallique avec une intersection au niveau de E_F . Pour le rutile, l'introduction des impuretés de Mg induit un gap énergétique à E_F pour les deux canaux de spin majoritaire et minoritaire, indiquant une caractéristique semi-conductrice. Les gaps énergétiques observés, ainsi que la différence d'énergie entre les états

spin-up et spin-down suggèrent un comportement magnétique dans ces matériaux. Ces résultats mettent en évidence l'impact des impuretés de Mg sur la structure électronique et les propriétés de la cérine et du rutile,

La **Figure III.2.2b** montre que $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$ présente un comportement demi-métallique. La bande de valence (VB) couvre une plage d'énergie de -4 eV jusqu'au niveau de Fermi, correspondant à 0 eV, pour le spin minoritaire. Ce comportement est principalement dû à la contribution des états 2p-O ; les autres états de Mg et Ce participent à un niveau d'énergie inférieur. Les densités d'états 2p-O sont décalées et localisées au niveau de Fermi avec un pic au-dessus de E_F , ce qui suggère que les 2p-O contribuent à la disparition du comportement semi-conducteur. L'énergie correspondante de la bande de conduction (CB) s'étend de 1,95 eV à 3 eV et est principalement occupée par les états 4f-Ce avec une contribution mineure des 2p-O. Les orbitales 2p-O traversent le niveau de Fermi, révélant le caractère métallique du spin minoritaire. Les bandes de spin majoritaire se décomposent en VB et CB. La VB est principalement occupée par les orbitales 2p-O avec une plus petite contribution des orbitales p et f de Ce. En comparaison, la CB est principalement formée par les 4f-Ce avec une petite contribution des 2p-O et p-Mg avec un gap entre la CB et la VB. Le spin majoritaire présente un comportement semi-conducteur avec un gap de bande indirect.

D'un autre côté, la présence de Mg dans TiO_2 (**Figure III.2. 2c**) montre que la largeur de la bande interdite devient de 2,4 eV pour le spin majoritaire. La bande de valence (VB) s'étend de -5,4 eV à 0 eV, occupée principalement par les états 2p-O et 3d-Ti avec une faible présence d'impuretés de Mg, tandis que la bande de conduction (CB) est largement occupée par des états d'énergie élevée générés par les états 3d-Ti et 2p-O avec une énergie plus faible d'impuretés de Mg. Cette contribution fait que les canaux de spin majoritaires ont un gap de bande direct. De plus, le décalage des bandes 3d-Ti vers des niveaux d'énergie plus bas (comme un décalage vers les niveaux de Fermi) causé par les impuretés 2p-O et 2p-Mg réduit la bande interdite pour le spin minoritaire. Cela fait que le gap énergétique entre la VB et la CB est de 1,99 eV avec un gap de bande indirect, typique du comportement des semi-conducteurs.

L'effet du mono-dopage sur CeO_2 et TiO_2 entraîne des comportements différents : le premier présente un gap ferromagnétique demi-métallique indirect (HMF), tandis que le second se comporte comme un semi-conducteur magnétique.

La **Figure III.2. 2d** illustre l'effet du co-dopage sur la cérine. Plus précisément, elle montre que $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_2$ présente un caractère demi-métallique évident. Le niveau de Fermi traverse la bande de valence du spin minoritaire, principalement constituée d'états 2p-O avec des états d'hybridation d'impuretés de Mg, Ti et Ce à basse énergie. La bande de spin majoritaire présente un vide autour du niveau de Fermi. L'augmentation des niveaux d'impuretés introduites par Mg et Ti a augmenté le niveau d'énergie des hybrides d'impuretés, l'un au bas de la VB avec une basse énergie et l'autre à la CB avec une énergie élevée également accrue. Il a été observé près du sommet de la CB et décalé vers une région d'énergie plus basse en raison de la génération d'états 3d-Ti avec des états d'hybridation de 4f-Ce. Cette réduction fait que le niveau d'énergie du gap de bande est égal à 2,4 eV pour le spin majoritaire, ce qui est inférieur à celui des matériaux mono-dopés (2,59 eV).

De plus, le co-dopage de Mg et Ce dans TiO_2 ne présente aucun comportement métallique (**Figure III.2.2e**). On a observé qu'il y a un gap de bande indirect pour le spin-up, principalement dominé par 2p-O et avec une contribution mineure des états 2p et 4f de Ce et des états 3d de Ti à la VB. La CB est donc décalée vers une énergie plus basse que les composés mono-dopés ; cette réduction est due à l'effet des bandes 3d-Ti avec des contributions élevées des impuretés 4f-Ce. Pour le spin minoritaire (spin-down), la CB réduit le gap de bande à une énergie plus basse jusqu'à 1,27 eV en raison de l'apparition de nouveaux états 4f-Ce au bas de la bande de conduction.

Ainsi, en raison de leur forte hybridation dans la CB, les impuretés de co-dopage n'ont pas entraîné d'échange de charge entre les atomes de Ce et de Ti. Cependant, la réduction de la bande interdite causée par l'impact combiné des impuretés simples et doubles permettra l'absorption de la lumière visible.

En raison de la densité d'états (DOS) asymétrique, des composés avec une polarisation de spin de 100 % sont prédits. De plus, l'équivalence du nombre d'électrons spin-up et spin-down dans les états CeO_2 et TiO_2 non dopés indique leur comportement non magnétique. Des calculs de structure électronique ont été effectués pour explorer les origines du ferromagnétisme dans les systèmes dopés et co-dopés, révélant que l'introduction d'impuretés simples et doubles induit des moments magnétiques variés. Le Tableau 3 présente les moments magnétiques totaux de tous les composés et les moments magnétiques locaux par atome de Ce, Mg, Ti et O ainsi que les sites interstitiels. Selon le **Tableau III.2.3**, les valeurs de μB calculées montrent que les atomes d'O dans les deux alliages contribuent principalement aux moments magnétiques totaux

avec des moments magnétiques positifs. En même temps, les éléments Ce, Ti et Mg ont des valeurs de moment magnétique local négatives, indiquant qu'ils sont projetés anti-parallèlement au moment atomique de l'atome d'O, décrivant ainsi le processus de séparation des échanges, ce qui apparaît comme la phase ferrimagnétique des atomes masquée par la phase ferromagnétique de l'oxygène dans les composés. Il est également crucial de noter que le remplacement d'un ou deux atomes de Ti par Mg et/ou Ce, où les valeurs des moments magnétiques sont proches et de signe similaire, ne modifie pas de manière significative le moment magnétique total positif. Ce moment total reste systématiquement inférieur à celui des atomes d'oxygène, maintenant ainsi la dominance des moments négatifs induits par les atomes d'oxygène, qui restent majoritaires, entraînant une phase ferromagnétique.

Le mono-dopage $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$ et le co-dopage $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$ contribuent chacun à un moment magnétique total de $2 \mu\text{B}$. Il peut ne pas y avoir de différence significative entre le dopage simple et le co-dopage en termes de valeurs de moment magnétique total. Les interactions entre les atomes voisins et l'agencement des impuretés dans le réseau cristallin influencent les propriétés magnétiques d'un matériau. Le moment magnétique total peut ne pas varier de manière significative entre le dopage simple et le co-dopage si les impuretés sont bien séparées et n'interagissent pas fortement. Cependant, il est important de noter que le comportement spécifique peut varier en fonction du matériau et de l'agencement des impuretés en son sein.

De plus, pour obtenir une compréhension complète du caractère ferromagnétique des systèmes, nous avons effectué l'accumulation de spin autour des atomes en traçant la densité de spin. **La figure III.2. 3** montre la densité de spin de tous les composés dopés et co-dopés. De plus, il peut être observé que la densité de spin est principalement concentrée et accumulée autour des atomes d'oxygène. Cette observation implique que les atomes d'oxygène jouent un rôle crucial dans l'augmentation du moment magnétique global de chaque composé, améliorant ainsi leurs propriétés ferromagnétiques. À l'inverse, Ce, Ti et Mg n'ont pas d'accumulation de spin significative autour d'eux, indiquant que leurs moments magnétiques sont négligeables. Ainsi, les résultats concordent avec les valeurs des moments magnétiques pour chaque atome, comme indiqué dans **le Tableau III.2.3**.

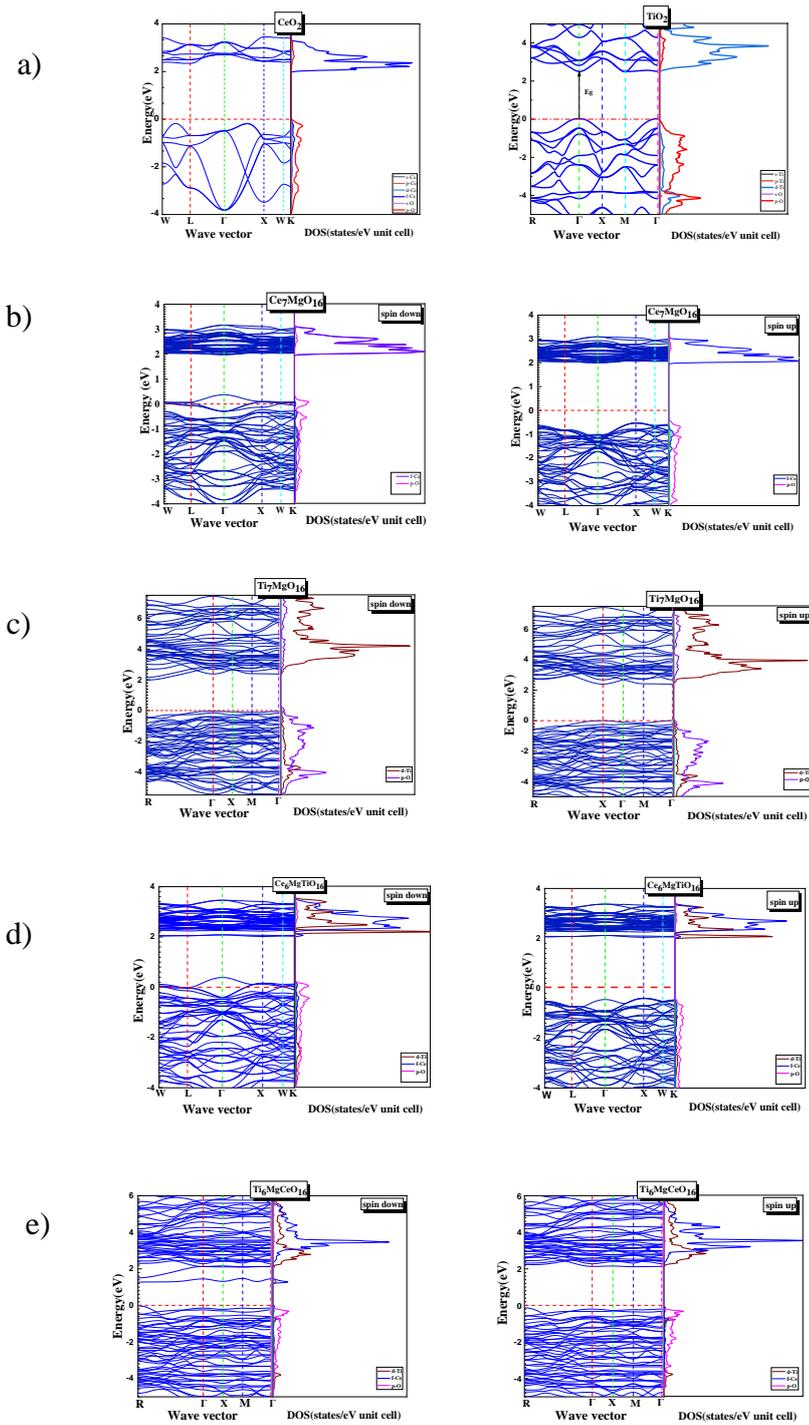


Figure.III.2.2 structures de bande et densité d'état de a) CeO_2 et TiO_2 , b) $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, c) $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, d) $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$, e) $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$ en utilisant l'approximation mBJ.

Tableau. III.2.2. Bande interdite (E_g en eV) de CeO_2 et TiO_2 , b) $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, c) $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, d) $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$, e) $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$, pour les cas de spin up et de spin down.

Compounds	CeO_2	TiO_2	$\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$	$\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$	$\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$	$\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$
E_g (eV)	2.34	2.062	$E_{g\uparrow}$ (eV) 2.53	$E_{g\uparrow}$ (eV) 2.4	$E_{g\uparrow}$ (eV) 2.44	$E_{g\uparrow}$ (eV) 2.22
	3[9]	2.72[10] 3 [11,12]	$E_{g\downarrow}$ (eV) metal	$E_{g\downarrow}$ (eV) 1.99	$E_{g\downarrow}$ (eV) metal	$E_{g\downarrow}$ (eV) 1.27

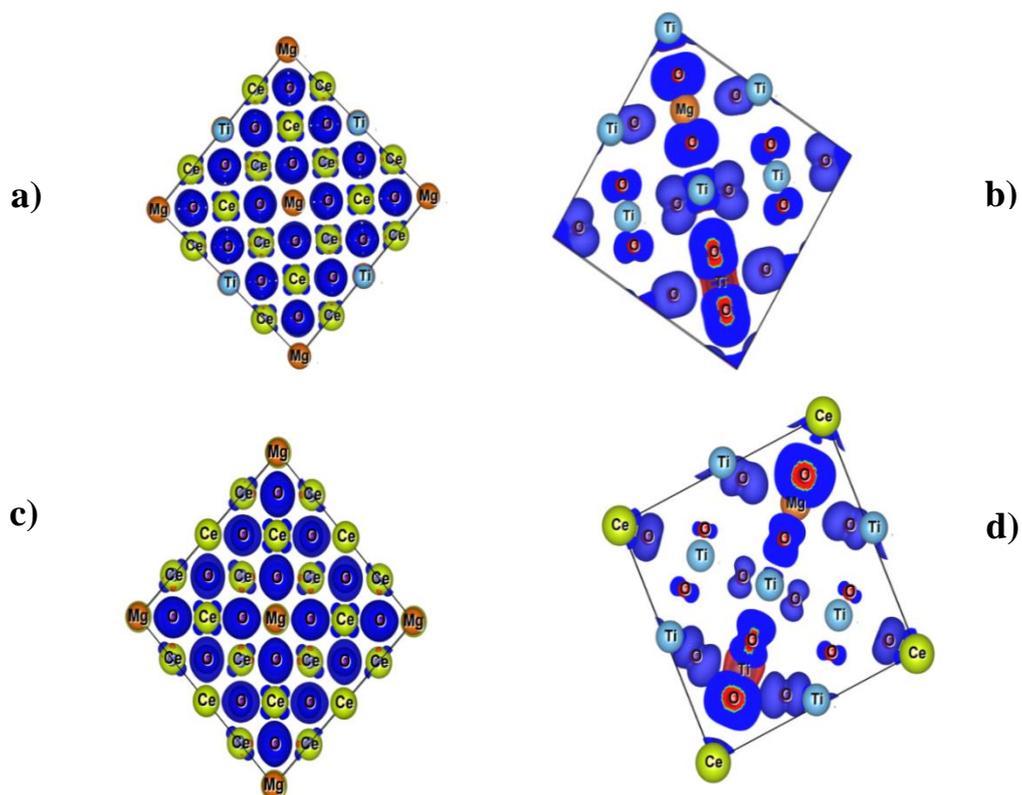


Figure.III.2.3. Densité de spin de : a) $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, b) $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, c) $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$, d) $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$, avec un isosurface de $(0.003/\text{\AA}^3)$

Tableau.III.2.3. Moment magnétique total et partiel (en μB , magnéton de Bohr) de $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$

	M_{Ce}	M_{Mg}	M_{Ti}	M_{O}	M_{intersti}	M_{tot}
$\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$	-0.65672	-0.01965	/	2.79965	- 0.12278	2.00
$\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$	-0.05626	-0.01681	-0.05341	1.4727	-0.40008	2.00
$\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$	/	-0.00307	-0.10466	1.96723	0.14050	2.00
$\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$	-0.09537	-0.00430	-0.03313	1.9867	0.14306	2.00

III.2.5. Propriétés optiques

Le comportement des électrons d'un matériau régit l'interaction entre la lumière et la matière. Ainsi, lorsqu'une onde électromagnétique, telle que la lumière, interagit avec un matériau, elle peut être absorbée, transmise ou réfléchie en fonction de ses propriétés électroniques. La fonction diélectrique complexe, notée $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, est couramment utilisée pour décrire les propriétés optiques des matériaux. La partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$, représente le comportement dispersif de la lumière lorsqu'elle se propage à travers le matériau. Elle fournit des informations sur le déphasage subi par la lumière en raison des propriétés électroniques du matériau. En revanche, la partie imaginaire, $\epsilon_2(\omega)$, décrit comment le matériau interagit avec la lumière de différentes longueurs d'onde. Elle est directement liée au coefficient d'absorption du matériau et indique l'intensité de la lumière absorbée par le matériau. En analysant la performance optique des composés étudiés, on peut obtenir des informations précieuses pour diverses applications dans les dispositifs optoélectroniques. Cela aidera à évaluer l'aptitude de ces matériaux pour des applications optiques spécifiques et à comprendre l'impact des impuretés sur leurs propriétés optiques. Les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$, imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et le coefficient d'absorption des systèmes Ce_7MgO_2 , Ti_7MgO_2 , $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_2$, et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_2$, dans la plage d'énergie de 0 eV à 12 eV sont montrés dans **les figures III.2 .4, 5 et 6**. En raison de l'anisotropie optique de TiO_2 , qui possède des cellules unitaires tétraogonales, les quantités

optiques telles que la fonction diélectrique complexe ainsi que l'absorption sont calculées pour les deux directions $xx=yy$ et zz .

Pour Ce_7MgO_2 , les valeurs maximales des pics de $\epsilon_1(\omega)$ se situent approximativement à une énergie d'onde électromagnétique égale à 2,94 et 0,94 eV, pour Ce_6MgTiO_2 à 2,93 et 0,80 eV pour les spins up et down, respectivement. Dans le cas de Ti_7MgO_2 , $\epsilon_1(\omega)$ a des maxima pour les spins up et down à 3,52 et 3,00 eV dans la direction xx et à 3,20 et 2,59 eV dans la direction zz , respectivement. Après ajout de cérium, les pics les plus élevés de $\epsilon_1(\omega)$ sont déplacés vers des énergies plus faibles pour les deux canaux de spin et dans les deux directions xx et zz , respectivement. De plus, les courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ pour tous les composés ont recoupé la ligne d'énergie zéro. Elles ont pris une valeur négative, signifiant que l'onde électromagnétique est réfléchiée dans cette région et présente un comportement métallique. La constante diélectrique statique à fréquence zéro $\epsilon_1(0)$ représente la réponse d'un matériau à un champ électrique externe en l'absence de composants dynamiques ou variables dans le temps. Elle caractérise la capacité du matériau à polariser et à stocker la charge électrique dans des conditions statiques. Elle est liée au gap de bande électronique des matériaux et a été expliquée par le modèle de Penn [13]. Les valeurs pour tous les systèmes sont résumées dans le **Tableau III.2. 4**. La polarisation du matériau atteint une valeur maximale à fréquence zéro et reste constante. Il est à noter que la valeur de $\epsilon_1(0)$ peut varier considérablement en fonction du type de matériau. Dans le cas de CeO_2 dopé ou co-dopé pour le spin down, les matériaux ont des valeurs plus élevées de $\epsilon_1(0)$ par rapport aux autres composés, qui ont des constantes diélectriques statiques faibles et proches de la valeur de la matrice hôte (~3,5 eV), en raison de leur capacité à conduire facilement les charges électriques.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est un paramètre important qui évalue différentes transitions entre les états occupés et inoccupés résultant de l'absorption de photons. Les pics observés dans le spectre diélectrique imaginaire correspondent aux régions d'énergie où se produisent les transitions inter-bandes entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB). Il est important de noter que, dans une vue globale des courbes, la nature exacte et l'emplacement des pics dans le spectre diélectrique imaginaire et leur relation avec les spectres de DOS dépendent du composé spécifique étudié. Les principaux pics de $\epsilon_2(\omega)$ pour les composés (**Figure III.2. 5**) sont situés entre les régions visible et UV de 3,26 eV à 12 eV pour le spin-up ; ces pics correspondent à la transition interbande des VB occupées aux CB inoccupées, qui sont (2p-O) à (4f-Ce) et (2p-O) à (3d-Ti) pour le dopage simple et double de CeO_2 et TiO_2 , respectivement.

Alors que le spin-down montre des pics distincts qui atteignent un maximum à des énergies plus faibles et se répartissent dans l'infrarouge (0-1,6 eV) à 1,04 et 1,42 eV et dans les régions visibles (1,7-3,6 eV) à 2,08, 2,35 et 3,2 eV dans le cas du dopage simple de CeO₂. Pour Ce₆MgTiO₁₆, seuls des pics dans l'infrarouge à 0,94 et 1,3 sont observés, avec un épaulement vers le visible. Au-delà de ces valeurs et dans la région UV, $\epsilon_2(\omega)$ montre la même forme des courbes avec une transition interbande de (2p-O) à (3d-Ti) et de (2p-O) à (4f-Ce) pour le dopage simple et double de TiO₂ et pour dopage simple et le co-dopage de CeO₂. Les mêmes transitions sont été observées dans les deux directions, xx et zz, des composés dopés de TiO₂.

La connaissance de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ peut également être utilisée pour calculer des paramètres optiques supplémentaires, y compris le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Ce coefficient est un paramètre crucial pour comprendre la nature électronique des composés car il quantifie l'efficacité avec laquelle un matériau absorbe la lumière à une fréquence donnée. Il fournit également des informations précieuses sur les niveaux d'énergie et les transitions électroniques se produisant dans le matériau. **La Figure III.2.6.** Montre les courbes de la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, pour les deux cas de spins minoritaires et majoritaires, des composés étudiés. Dans le cas du spin-up, des pics nets et distincts sont situés dans la région UV. Ils sont suivis par un épaulement à 400 nm, aussi bien que pour le composé dopé Ce₇MgO₁₆ ou le co-dopé Ce₆MgTiO₁₆. Au-delà de cette valeur, l'absorption devient négligeable dans la plage visible. Pour l'état de spin-down, on observe un épaulement autour de 500 nm dans le cas de Ce₆MgTiO₁₆ et un décalage notable des pics de la région UV vers des longueurs d'onde supérieures. De plus, des pics plus larges dans la plage visible sont évidents, avec une absorption marquée se produisant à 510 nm, 580 nm et 750 nm pour Ce₇MgO₁₆. Il est notable que ces pics sont répartis à la fois dans les régions UV et visible pour Ce₇MgO₁₆ et Ce₆MgTiO₁₆. Cette distribution des pics d'absorption dans les deux régions est une caractéristique significative de ces matériaux.

Cependant, en considérant les directions de polarisation xx et zz de Ti₇MgO₁₆, le spectre d'absorption montre un comportement anisotrope pour les spins up ainsi que down autour de la plage UV. Les courbes d'absorption révèlent des pics nets et distincts dans la région UV avec un petit épaulement dans la zone visible. Le même phénomène est observé dans le cas de Ti₆MgCeO₁₆ avec l'apparition aussi d'une plus petit épaulement dans le proche visible.

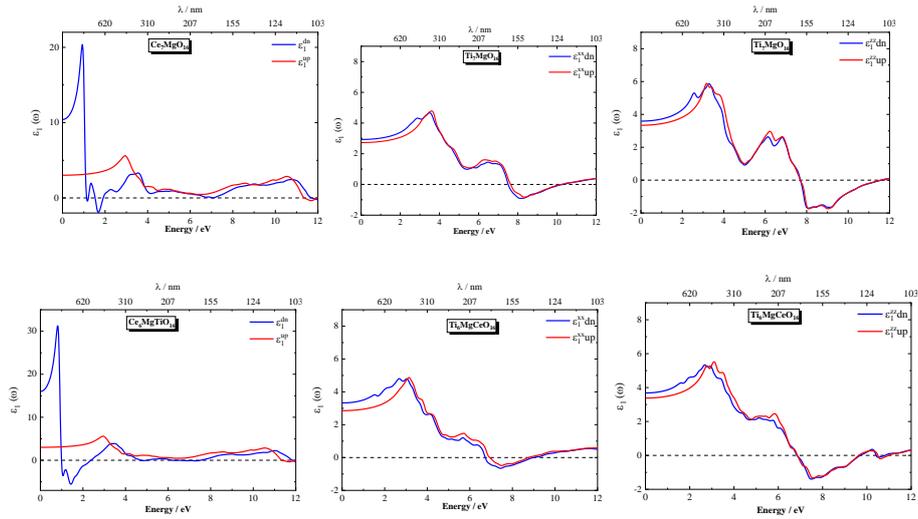


Figure. III.2. 4. Partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique (eV) de $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$

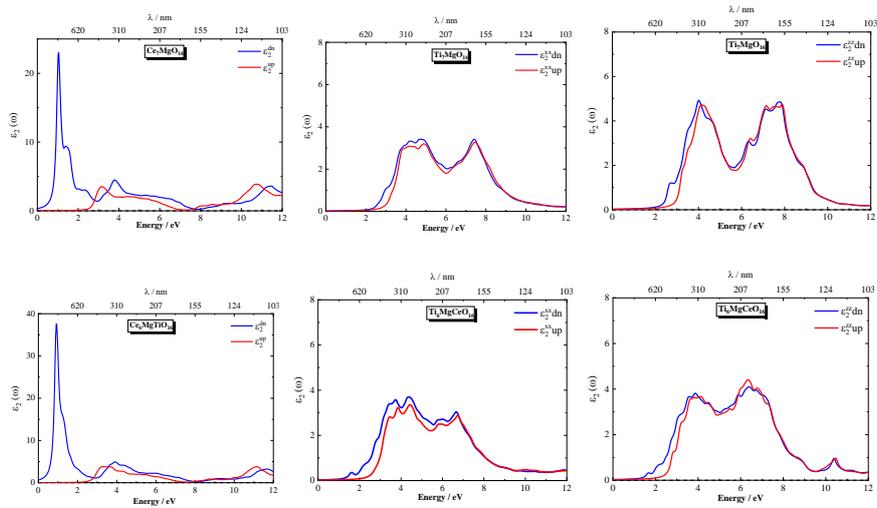


Figure III.2.5. Partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique (eV) de $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$, $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$

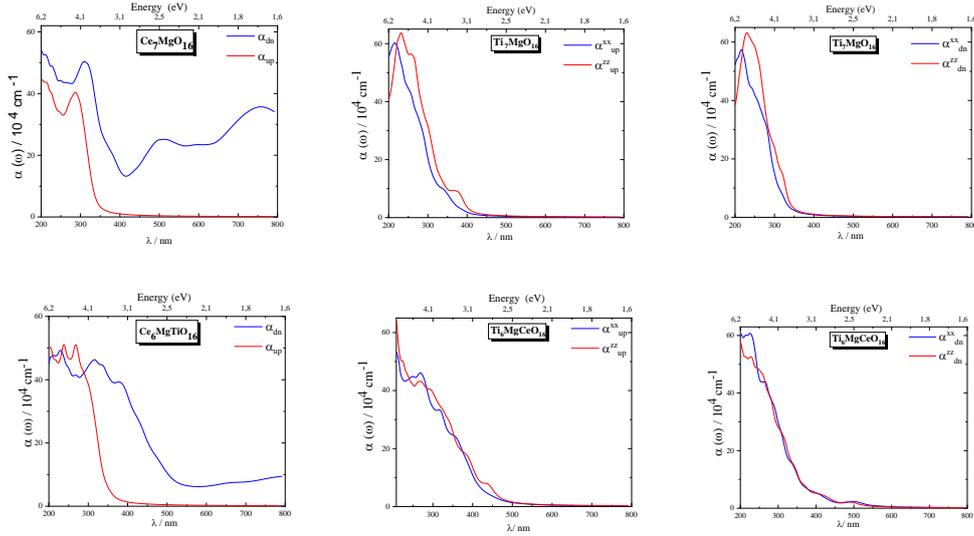


Figure. III.2.6. Absorption optique $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique (eV) de Ce_7MgO_{16} , Ti_7MgO_{16} , Ce_6MgTiO_{16} et Ti_6MgCeO_{16} .

Tableau III.2.4. Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et énergie de coupure des composés mono-dopés et co-dopés pour les cas de spin-up et spin-down.

Compounds	Static dielectric constant ϵ_1				Cutoff energy(eV)			
	$\epsilon_1(0) \uparrow$	$\epsilon_1(0) \downarrow$	$\epsilon_1 \uparrow$	$\epsilon_1 \downarrow$	$\epsilon_1 \uparrow$	$\epsilon_1 \downarrow$	$\epsilon_1 \uparrow$	$\epsilon_1 \downarrow$
Ce_7MgO_{16}	3.016	10.41	/	1.12				
Ce_6MgTiO_{16}	3.016	16.02	/	0.99				
	$\epsilon_1^{xx}(0) \uparrow$	$\epsilon_1^{xx}(0) \downarrow$	$\epsilon_1^{zz}(0) \uparrow$	$\epsilon_1^{zz}(0) \downarrow$	$\epsilon_1^{xx} \uparrow$	$\epsilon_1^{xx} \downarrow$	$\epsilon_1^{zz} \uparrow$	$\epsilon_1^{zz} \downarrow$
Ti_7MgO_{16}	2.72	2.92	3.34	3.59	7.66	7.52	7.71	7.71
Ti_6MgCeO_{16}	2.85	3.32	3.38	3.68	6.97	6.73	6.84	6.84

III .2.6. Propriétés thermoélectrique

La figure III.2.7 représenté la variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique qui varie entre $\mu - E_F = \pm 2eV$ (considéré comme la concentration des porteurs de charges pour les alliages) à différentes températures constantes (300, 600 et 900 K),

dans le cas des composés. Il est connu que dans un semi-conducteur de type p, les porteurs de charge majoritaires sont des trous et les porteurs minoritaires sont des électrons. Dans le semi-conducteur de type n, les électrons sont des porteurs de charge majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires. La caractéristique négative de S signifie la conduction est de type n, avec les électrons comme principaux porteurs de charge. Alors que le signe positif de S signifie la conduction est de type p avec des trous comme porteurs majoritaires.

Dans le cas des composés étudiés, lorsque $\mu = E_F$, la valeur de S est positive et la conduction est de type p, donc, ces composés sont des semi-conducteur de type p.

Sur la **figure III.2.7**, illustrent l'évolution du coefficient de Seebeck SSS en fonction du potentiel chimique μ pour les oxydes CeO₂ et TiO₂, dans leurs formes pures, mono-dopées et co-dopées, à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K). Le profil en "S" caractéristique, centré autour de $\mu = 0$, reflète le comportement typique des semi-conducteurs, avec une transition entre conduction de type p et n. Le maximum du coefficient de Seebeck autour de $\mu = 0$ est généralement associé au gap électronique ; plus ce maximum est élevé, plus le matériau est potentiellement performant pour les applications thermoélectriques. Dans le cas des composés à base de CeO₂, le dopage par Mg, ainsi que le co-dopage Mg-Ti, modifie la symétrie et la position des pics de Seebeck, traduisant un impact sur la structure électronique. CeO₂ pur présente une réponse thermoélectrique moins prononcée que Mg-CeO₂ et Mg-Ti-CeO₂, ce qui indique une amélioration de la conductivité électrique et de la mobilité des porteurs sous l'effet du dopage. Les pics plus marqués observés pour les systèmes dopés témoignent d'une performance thermoélectrique potentiellement supérieure. Pour les composés à base de TiO₂, un comportement similaire est observé, avec toutefois un léger décalage des profils en raison de différences dans la structure de bande. Les systèmes Mg-TiO₂ et Ce-Mg-TiO₂ présentent une asymétrie plus marquée, en particulier à haute température, traduisant un ajustement de la densité d'états à proximité du niveau de Fermi. Dans l'ensemble, le dopage et le co-dopage conduisent à une augmentation de l'amplitude maximale du coefficient Seebeck, confirmant l'intérêt de ces modifications chimiques pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques de CeO₂ et TiO₂.

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimensions, appelé facteur de mérite, c'est à dire, l'amélioration de la performance thermoélectrique d'un matériau peut être obtenue en augmentant son facteur de mérite ZT exprimé par:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k_e + k_l} T \dots\dots\dots(1)$$

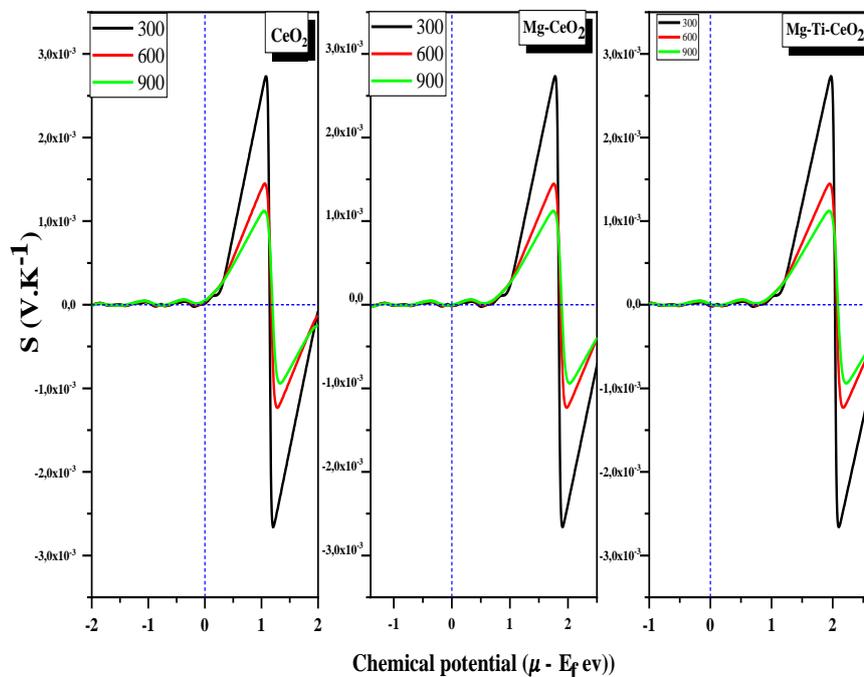
Où : T la température absolue, S le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, k_e la conductivité thermique électronique et k_l la conductivité thermique du réseau.

Pour vérifier si le système peut résister jusqu'aux plus hautes températures, on a calculé la variation du facteur de mérite en fonction de potentiel chimique et cela pour une plage étendue de température.

Dans la **Figure III.2. 8**, ZT est maximal à la température de 300K seulement aux niveaux des pics, mais dès que le ZT prend l'allure de chute les valeurs de la plus haute température (900K) sont les éminentes par rapport à la température 300K pour les trois composés.

Le facteur de mérite des composés CeO_2 et TiO_2 et $\text{Mg-CeO}_2/\text{TiO}_2$ proche à l'unité dans la température ambiante. Cela rend ces alliages de bons sollicitateurs pour les dispositifs thermoélectriques.

Les faibles valeurs du facteur de mérite et l'allure non homogène associée au Ti-Mg-CeO_2 et Ce-Mg-TiO_2 sont dûes aux faibles valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, ainsi qu'aux valeurs élevées de la conductivité thermique, selon son allure le facteur de mérite de ce composé n'est pas stable.



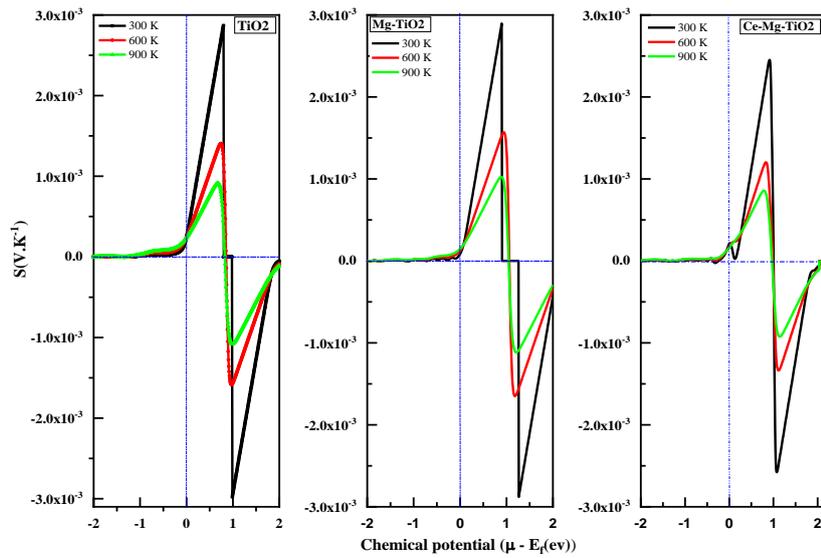


Figure. III.2. 7. Variation du coefficient de Seebeck en fonction de potentiel chimique μ

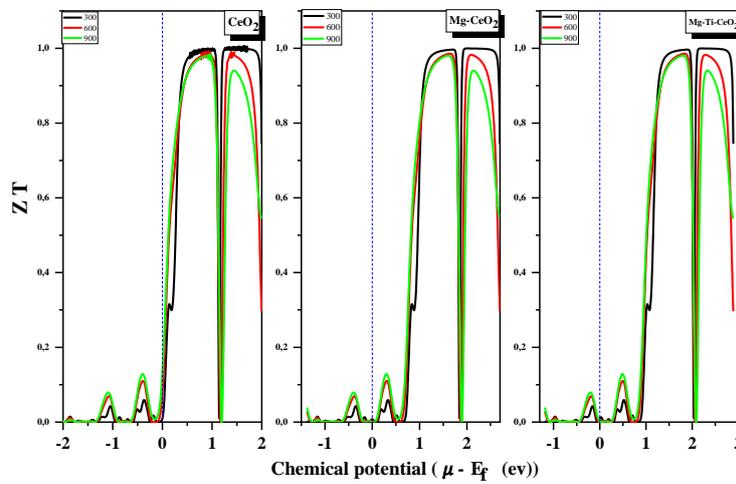


Figure. III.2.7. Variation du ZT(figure de mérite) en fonction de potentiel chimique μ

III.2.7 Conclusion

L'objectif de cette étude est d'explorer comment les impuretés, en particulier le Mg et le Ti dans le cas de CeO_2 , ainsi que le Mg et le Ce dans le cas de TiO_2 , influencent les propriétés

structurelles, électroniques, magnétiques et optiques des oxydes à large bande interdite. Les approximations du Gradient Généralisée (GGA) et de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ), implémentées dans le package Wien2k, ont été utilisées pour les calculs.

Dans cette investigation, nous avons employé une supercellule $2 \times 2 \times 2$, contenant chacune 24 atomes, pour la structure tétragonale du TiO_2 et la structure cubique du CeO_2 . Nous avons introduit une substitution cationique unique pour le système mono-dopé en remplaçant un atome de Mg par un atome de Ce ou de Ti selon le cas. En revanche, le système co-dopé impliquait le remplacement de deux atomes.

Nos résultats soulignent l'influence significative de l'introduction d'impuretés sur les propriétés structurelles des matériaux. L'examen de l'énergie totale soutient sans équivoque la préférence pour la phase ferromagnétique par rapport à la phase paramagnétique dans les quatre cas d'alliages étudiés. De plus, nos investigations révèlent que les paramètres de maille des échantillons diminuent par rapport aux oxydes non dopés. Cette réduction est attribuée aux différences substantielles d'électronégativité et de rayons atomiques.

L'introduction d'impuretés entraîne une modification distincte de la structure électronique du CeO_2 et du TiO_2 (rutile). Plus précisément, $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$ présentent un comportement demi-métallique. Dans l'état de spin majoritaire, ils exhibent des propriétés semiconductrices avec une bande interdite indirecte. Notamment, la diminution du niveau d'énergie de la bande interdite est plus marquée pour les composés co-dopés (2,4 eV) par rapport aux composés mono-dopés (2,53 eV).

Dans le cas de $\text{Ti}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ti}_6\text{MgCeO}_{16}$, un comportement semiconducteur est observé. De manière notable, dans les états de spin majoritaire et minoritaire, une réduction de la bande interdite est constatée. Dans le cas du co-dopage, l'écart diminue de 2,22 eV à 2,4 eV, tandis que dans le cas du mono-dopage, il passe de 1,27 eV à 1,99 eV. Ces observations mettent en évidence l'influence des impuretés sur les propriétés électroniques de ces matériaux.

Il est important de noter que le modèle de substitution génère non seulement un moment magnétique, mais amplifie également le magnétisme au sein des oxydes étudiés. Cela stabilise davantage la phase ferromagnétique, avec un moment magnétique total de 2 μB observé dans tous ces composés. Ce moment magnétique remarquable résulte d'un éclatement d'échange significatif entre les états de spin majoritaire et minoritaire.

L'effet combiné des impuretés simples et doubles réduit la bande interdite, favorisant ainsi l'absorption de la lumière visible dans le matériau. Les courbes d'absorption montrent clairement des pics bien définis dans la région UV ainsi que des épaules dans la zone du visible. Sur la base de ces résultats, le dopage et le co-dopage des oxydes apparaissent comme une stratégie prometteuse pour le développement de la spintronique et de l'optoélectronique.

Références bibliographiques

- 1- F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- 2- F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244–247, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- 3- N. Karimian, F. Ahmadian, Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ (Z=Si, P, Ge, and As), *Solid State Commun.* 223 (2015) 60–66, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.09.005>.
- 4- X.-H. Kang, J.-M. Zhang, The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy TiZrCoSn, *J. Phys. Chem. Solids* 105 (2017) 9–15, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.016>.
- 5- L. Gerward, J.S. Olsen, Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure, *Powder Diffr.* 8 (1993) 127–129, <https://doi.org/10.1017/S0885715600017966>.
- 6- D. Tian, C. Zeng, Y. Fu, H. Wang, H. Luo, C. Xiang, Y. Wei, K. Li, X. Zhu, A DFT study of the structural, electronic and optical properties of transition metal doped fluorite oxides: Ce_{0.75}M_{0.25}O₂ (M=Fe, Co, Ni), *Solid State Commun.* 231–232 (2016) 68–79, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.01.011>.
- 7- μ J. Kang, W. Feng, D. Guo, K. Chen, S. Gao, J. Jiang, C. Lu, B. Niu, B. Wang, Performance optimization of Ca and Y co-doped CeO₂-based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Alloy. Compd.* 913 (2022) 165317, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165317>.
- 8- S. Koley, Engineering Si doping in anatase and rutile TiO₂ with oxygen vacancy for efficient optical application, *Phys. B: Condens. Matter* 602 (2021) 412502, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412502>.
- 9- S. Zahan, M. Abdur Rashid, Electronic, magnetic and optical properties of Nb-doped rutile TiO₂: insights from DFT, *SSRN J.* (2022), <https://doi.org/10.2139/ssrn.4075235>.
- 10- E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, Spectroscopic study of localized and extended f-symmetry states in CeO₂, CeN and CeSi₂, *J. Magn. Mater.* 47–48 (1985) 197–199, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(85\)90392-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(85)90392-0).

11- D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO Nanotechnology 19 (2008) 145605, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>

12- X. Tang, Q. Xue, X. Qi, C. Cheng, M. Yang, T. Yang, F. Chen, F. Qiu, X. Quan, DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earth- doped TiO₂, Vacuum 200 (2022) 110972, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110972>.

13- N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, On the Penn Gap in Semiconductors, Phys. Status Solidi (b) 93 (1979), <https://doi.org/10.1002/pssb.2220930257>

Partie 03

Effet du dopage par des métaux de transition 3d (Zn, Cd et Hg) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de CeO₂ en présence de lacunes d'oxygène

III.3.1. Introduction

III.3.2. Méthodologie de calcul

III.3.3. Propriétés structurales

III.3.4. Propriétés électroniques

III.3.4.a. Structure de bande

III.3.4.b. Densité d'États

III.3.5. Propriétés Optiques

III.3.5.a. Partie Réelle de la Fonction Diélectrique $\epsilon_1(\omega)$

III.3.5.b. Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique $\epsilon_2(\omega)$

III.3.5.c. Coefficient d'Absorption

Conclusion

Références bibliographiques

III.3.1. Introduction

Les propriétés intrinsèques du CeO_2 pur peuvent être améliorées en introduisant des dopants et en créant des lacunes d'oxygène, permettant ainsi d'adapter ses caractéristiques électroniques, optiques, magnétique, mécaniques et catalytiques à des exigences spécifiques d'application. Ces imperfections peuvent altérer la structure électronique en créant des états électroniques dans la bande interdite. Ils influencent aussi les propriétés optiques en modifiant l'absorption et la photoluminescence. Ils agissent également comme des sites actifs pour les réactions chimiques, améliorant la catalyse et l'adsorption. De plus, ils ont un effet sur la conductivité électrique et ionique en facilitant le mouvement des porteurs de charge. Sur le plan mécanique, ils peuvent renforcer le matériau en bloquant les dislocations. De nombreux scientifiques considèrent CeO_2 comme l'un des oxydes de prédilection pour la recherche en raison de son potentiel dans divers domaines [1]. Ils s'intéressent particulièrement pour sa capacité à effectuer des réactions redox réversibles, essentielles dans les processus catalytiques et les applications de stockage d'énergie [2,3]. En dopant CeO_2 avec des métaux de transition ou des éléments des terres rares, il est possible de moduler son gap énergétique, d'améliorer sa conductivité et d'augmenter sa réactivité globale. Ces modifications peuvent entraîner des améliorations significatives des performances des matériaux à base de CeO_2 dans des applications pratiques [4,5].

III.3.2. Méthodologie de calcul

Afin d'étudier l'impact des défauts ou des impuretés, il est nécessaire de minimiser l'interaction directe entre les défauts ou les dopants de super-cellules voisines. Pour ce faire, nous avons construit des super-cellules de $2 \times 2 \times 2$ contenant chacune 24 atomes répartis sur deux cellules unitaires de $(\text{Ce}_8\text{O}_{16})$. Ces super-cellules sont ensuite dopées par substitution d'un atome de cérium (Ce) par un atome de zinc (Zn), de cadmium (Cd) ou de mercure (Hg), suivie de l'introduction d'une lacune d'oxygène. Les compositions résultantes, $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15}$, $\text{Ce}_7\text{CdO}_{15}$ et $\text{Ce}_7\text{HgO}_{15}$, correspondent aux formules $\text{Zn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Cd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ et $\text{Hg}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ Respectivement. La création de la lacune d'oxygène est réalisée en supprimant un atome d'oxygène en position : 0.125, 0.125, 0.125, adjacent à l'atome de métal de transition (TM) du réseau, incluant à la fois les dimensions de la maille élémentaire et les positions des ions, afin de minimiser l'énergie totale. Cette lacune induit des distorsions locales du réseau et modifie la distribution

électronique, ce qui peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés électroniques et optiques du matériau

Ces études sur CeO₂ dopé au Zn, Cd et Hg sont réalisées en utilisant le logiciel Wien2k, en employant la méthode FP-LPAW dans le cadre de la DFT. La précision de l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA-WC) est privilégiée pour ses performances par rapport aux autres approches dans le cas de CeO₂. Bien que la méthode GGA fournisse des résultats satisfaisants pour les propriétés structurales, elle a tendance à sous-estimer la largeur de la bande interdite électronique. Pour remédier à cette limitation, nous avons également exploré d'autres approches, tel que le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ).

Les paramètres de calcul suivants sont utilisés : $R_{mt} \times K_{max} = 8.$, $G_{max} = 7$, $l_{max} = 10$. Les rayons muffin-tin (R_{MT}) appropriés des atomes de Zn, Cd, et Hg sont définis respectivement à 2.21, 2.24, et 2.27 ua. La grille de Monkhorst-Pack dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) a été peuplée par 1000 K points. La convergence de l'énergie totale est atteinte à 10^{-4} Ry, avec une convergence de la densité de charge du système ajustée à 0.0001 e.

III.3.3. Propriétés structurales

Dans le cadre de cette étude, nous analysons les modifications structurales induites dans le dioxyde de cérium (CeO₂) par l'effet combiné de lacunes d'oxygène (V_o), résultant de l'absence d'un atome d'oxygène dans la supercellule et de l'incorporation de dopants métalliques issus des métaux de transition de la série 3d, (Zn, Cd et Hg). La **Figure III.3.1** illustre les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour ces composés, dans une configuration non magnétique (NM, non polarisée en spin). Cette analyse met en évidence l'impact de cette combinaison sur la stabilité structurale et les propriétés énergétiques des systèmes étudiés, mettant en lumière les interactions entre les lacunes d'oxygène et les dopants métalliques.

L'analyse des courbes énergie-volume confirme que le CeO₂ pur, même en présence de lacunes d'oxygène, présente une stabilité énergétique intrinsèque. Lors de l'incorporation de métaux de transition Zn, Cd et Hg, la stabilité énergétique du CeO₂ est affectée de manière différentielle. Plus précisément, le CeO₂ dopé au mercure en présence de lacunes d'oxygène (CeO₂ + V_o) se révèle plus stable énergétiquement que les variantes dopées au zinc ou au cadmium. Cela suggère que l'introduction de mercure dans la structure de CeO₂, en présence de lacunes d'oxygène, favorise une configuration plus stable sur le plan énergétique.

De plus, des calculs de l'énergie de formation sont effectués pour déterminer les stabilités chimiques et thermodynamiques de tous les composés et envisager leur faisabilité et leur synthèse expérimentale. L'énergie de formation E_f d'un cristal, peut être calculée comme la différence entre l'énergie totale du système et les énergies totales de chaque atome dans une cellule unitaire. Les énergies de formation sont calculées en utilisant la relation suivante [3,4]:

$$E_f(\text{systeme dopé} + V_0) = E_{\text{total}}(\text{Ce}_7\text{XO}_{0.0625}) - [7E_{\text{total}}(\text{Ce}) + E_{\text{total}}(\text{X} = \text{Zn, Cd et Hg}) + (E_{\text{total}}(\text{O}) + V_0)]$$

$E_{\text{total}}(\text{Ce}_7\text{XO}_{0.0625})$, $E_{\text{total}}(\text{Ce})$, $E_{\text{total}}(\text{X} = \text{Zn, Cd et Hg})$ et $E_{\text{total}}(\text{O})$, sont les énergies totales des composés dopés et de chaque atome Ce, O, et (X =Zn, Cd et Hg respectivement). Les résultats des calculs d'énergie de formation pour l'ensemble des composés étudiés sont présentés dans le tableau 1. La valeur négative de E_f est un indicateur de stabilité : plus l'énergie de formation est basse, plus le composé est stable. Ainsi, ces résultats suggèrent que les composés examinés sont thermodynamiquement stables et pourraient être synthétisés expérimentalement.

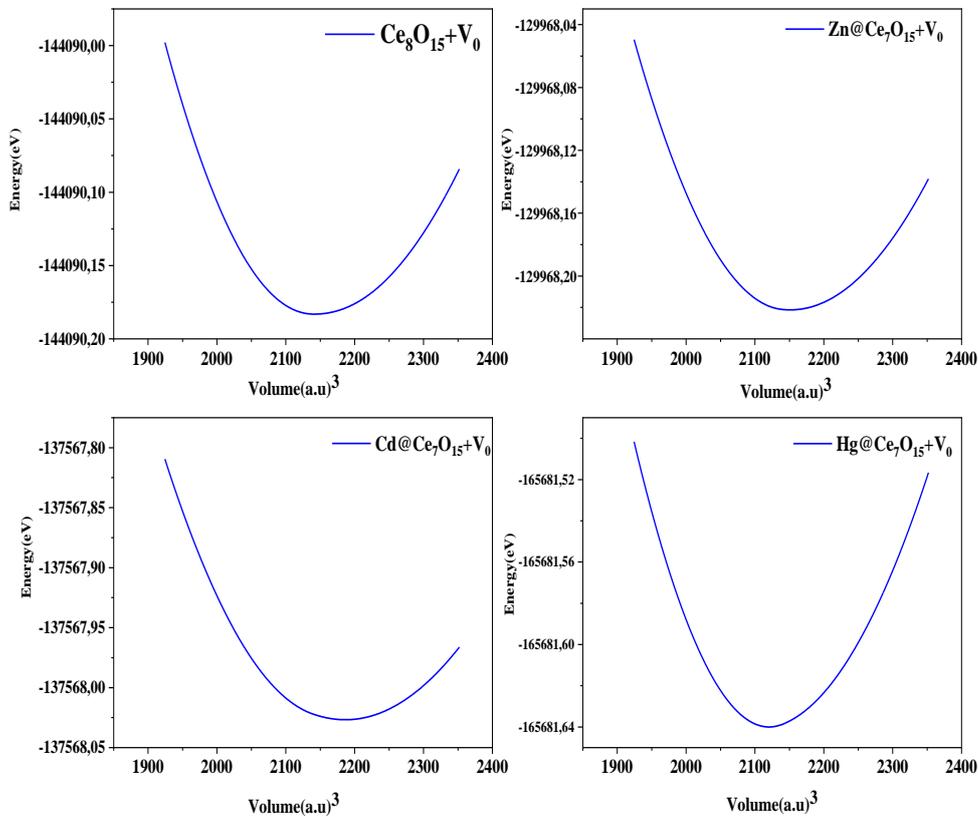


Figure III.3.1. Énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés $Ce_8O_{15+V_0}$ et $Ce_7XO_{15+V_0}$ ($X = Zn, Cd, Hg$).

Les résultats concernant le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B), le volume (V) et l'énergie totale (E_T) sont présentés dans le **Tableau III.3.1**. Le paramètre de réseau obtenu pour CeO_2 en présence de lacunes d'oxygène est de $5,415 \text{ \AA}$, une valeur qui s'accorde étroitement avec les résultats expérimentaux rapportés pour la cérine (CeO_2) idem pour le module de compressibilité [7]. Cette concordance suggère que la présence d'une seule lacunes d'oxygène n'induit pas de modification significative du paramètre de réseau, confirmant ainsi la stabilité du réseau cristallin de CeO_2 pur sous l'influence des lacunes.

Tableau III.3.1. Paramètres de maille a , modules de compressibilité B et énergies totales E_T calculés pour les composés $Ce_8O_{15+V_0}$ et $Ce_7XO_{15+V_0}$ ($X = Zn, Cd, Hg$).

Composants	$a(\text{\AA})$	$B(\text{ GPa})$	$V(\text{ a.u.})^3$	$E_t(\text{ eV})$	$E_f(\text{ eV})$
CeO_{15+V_0}	5.41	186.12	2150.20	-144090.15	/
$Ce_7ZnO_{15+V_0}$	5.37	187.56	2092.65	-129951.82	-12.55
$Ce_7CdO_{15+V_0}$	5.45	167.66	2190.02	-137567.85	-
11.06					
$Ce_7HgO_{15+V_0}$	5.40	178.49	2125.49	-165681.63	-9.56

L'expansion du paramètre de réseau due à la présence de lacunes d'oxygène est expérimentalement connue et théoriquement comprise comme une conséquence de la transition de Ce^{IV} à Ce^{III} de deux atomes de Ce voisins de la lacune d'oxygène. Étant donné que le rayon cristallin atomique de Ce^{III} est significativement plus grand que celui de Ce^{IV} ($1,283 \text{ \AA}$ au lieu de $1,11 \text{ \AA}$), le réseau se dilate.

Après substitution des dopants Zn, Cd et Hg dans la matrice de CeO_2 contenant des lacunes d'oxygène, des variations du paramètre de réseau sont observées, alternant entre augmentation et diminution. Ces variations s'expliquent par les différences de rayons ioniques

des dopants par rapport à celui du cérium et à leur interaction avec les lacunes d'oxygène. Ce phénomène peut être également due à la modification de l'environnement électronique local, induite par la présence de lacunes d'oxygène et par l'hybridation des orbitales des atomes environnants. En effet, les ions Zn^{2+} (0,74 Å), Cd^{2+} (0,95 Å) et Hg^{2+} (1,10 Å) possèdent des tailles respectivement plus petites, intermédiaires et plus grandes que celles des ions Ce^{4+} (0,97 Å) et Ce^{3+} (1,14 Å). L'incorporation de ces dopants modifie les distances interatomiques, influençant ainsi le paramètre de réseau. Le dopage avec Zn entraîne une contraction du réseau, tandis que le dopage avec Hg conduit à une structure proche avec une légère expansion. En revanche, le dopage avec Cd provoque une augmentation plus marquée.

Il est crucial de noter que la présence de lacunes d'oxygène dans la matrice de CeO_2 joue un rôle fondamental. Ces lacunes, créées par le manque d'ions oxygène, induisent la formation de Ce^{3+} (1,14 Å), qui est plus grand que Ce^{4+} , générant une expansion initiale du réseau. Ainsi, l'effet des dopants s'ajoute ou se soustrait à cette expansion préexistante due aux lacunes. Par exemple, l'introduction de Zn^{2+} peut compenser partiellement l'expansion due aux lacunes, mais ne la supprime pas nécessairement complètement. Les constantes de réseau pour les matériaux dopés suivent la tendance : $a(Cd@CeO_2) > a(Hg@CeO_2) > a(Zn@CeO_2)$, confirmant que Cd^{2+} et Hg^{2+} augmentent le paramètre de réseau, tandis que Zn^{2+} le diminue. Ces observations soulignent l'interaction complexe entre les rayons ioniques des dopants et l'effet des lacunes d'oxygène sur la structure de CeO_2 .

L'ensemble de ces effets électroniques et structuraux contribue aux contractions ou expansions locales du réseau cristallin, se traduisant globalement par des variations du paramètre de maille, spécifiques à la nature du dopant introduit.

III.3.2. Effet des dopants divalents sur le paramètre de maille $a(\text{Å})$ et la structure de $\text{Ce}_7\text{XO}_{15}+\text{V}_0$ ($X=\text{Zn}, \text{Cd}$ et Hg)

Dopants	Taille ionique(Å)	Effet dominant	Résultat sur $a(\text{Å})$
Zn^{2+}	0.74	Contraction mécanique	Diminution
Cd^{2+}	0.95	Réduction de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ + taille Cd	Augmentation
Hg^{2+}	~1.02	Effets compensés	Stable/léger effet

III.3.4. Propriétés électroniques

Le comportement électronique des matériaux permet de prédire la distribution des électrons à travers les niveaux d'énergie. Cette étude se concentre sur les propriétés électroniques des composés: CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Zn}$, $\text{CeO}_2@\text{Cd}$ et $\text{CeO}_2@\text{Hg}$ en présence des lacunes d'oxygène. Les structures de bande ainsi que les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) sont calculées afin de fournir des informations détaillées sur les états électroniques des atomes. Le niveau de Fermi, représenté par une ligne pointillée, permet d'identifier les orbitales actives et leur contribution aux caractéristiques électroniques des matériaux à proximité de ce niveau d'énergie.

La méthode GGA-WC est connue pour sous-estimer le gap énergétique des matériaux. Pour surmonter cette contrainte l'approximation Tb-mBJ est utilisée, permettant une meilleure estimation du gap et offrant des prédictions plus précises des propriétés électroniques. En combinant ces deux approches, leurs forces complémentaires sont exploitées, favorisant ainsi une compréhension approfondie du comportement électronique des systèmes étudiés.

III.3.4.a. Structure de bandes

La **Figures III.3.2** montre les structures de bande calculées pour les composés étudiés suivants : $\text{Ce}_8\text{O}_{15}+\text{V}_0$ et $\text{Ce}_7\text{XO}_{15}+\text{V}_0$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}$ et Hg). L'absence d'états électroniques au niveau de Fermi indique l'existence d'un gap énergétique entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB), caractéristique des matériaux semi-conducteurs. Pour tous les composés

examinés cette caractéristique est particulièrement significative car elle influence directement leurs comportements et leurs applications électroniques. Les valeurs spécifiques des gaps énergétiques pour chaque matériau sont regroupées dans le **Tableau III.3. 2**.

Nous commençons par examiner les figures, en analysant d'abord l'état pur, illustré par la **Figure III.3.2.a**. Celle-ci montre la structure de bande de l'oxyde de cérium pur en tenant compte de l'impact des lacunes $Ce_8O_{15} + V_0$, projetée le long des directions de haute symétrie : W, L, Γ , X, W, K. Cette figure met en évidence l'existence d'un gap énergétique de 0.020 eV entre les états occupés et inoccupés, confirmant la nature semi-conductrice du CeO_2 pur avec une transition indirecte.

Lorsqu'une lacune d'oxygène est créée dans CeO_2 non dopé ($Ce_8O_{15}+V_0$) elle modifie la structure électronique en introduisant des états intermédiaires situés à environ 0,02 eV sous la bande de conduction. En effet, la suppression d'un atome d'oxygène libère deux électrons qui sont capturés par des ions Ce^{4+} voisins, les réduisant en Ce^{3+} . Ce processus génère des états électroniques localisés dans la bande interdite. Ces nouveaux états réduisent l'énergie minimale requise pour l'excitation des électrons, ce qui diminue ainsi le gap effectif de 2,34 eV de CeO_2 pur à environ 2.02 eV, transformant le matériau en un semi-conducteur de type n.

Par contre, pour les composés dopés en présence de lacunes d'oxygène, des variations de la largeur du gap et des points de transition dans la structure de bande induites par le dopage révèlent des modifications notables, par rapport à l'oxyde pur. Pour $Ce_7ZnO_{15} + V_0$, le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X indiquent la présence d'un gap indirect ($\Gamma_v - X_c$) de 1,84 eV, avec le niveau de Fermi situé près de la bande de valence, indiquant un comportement typique d'un semi-conducteur de type p. Dans le cas de $Ce_7CdO_{15} + V_0$, un rétrécissement du gap par rapport à Zn de 1,62 eV est obtenu. Un gap indirect ($W_v - X_c$) est observé entre le minimum de la bande de conduction au point X et le maximum de la bande de valence au point W. Dans les deux matériaux à base de Zn et Cd, le niveau de Fermi reste proche de la bande de valence alors que la bande de conduction shift vers les basses énergies, caractéristique d'un semi-conducteur de type p, suggérant une augmentation de la concentration en trous comme porteurs majoritaires. L'analyse de la structure de bandes du $Ce_7HgO_{15} + V_0$ met en évidence un caractère semi-conducteurs de type p, avec un gap direct de 1.26 eV au point X (maximum X_v et minimum X_c) et un niveau de Fermi se situe à proximité de la bande de valence, accompagné d'un déplacement de la bande de conduction vers le bas.

Ces résultats montrent que le dopage avec Zn, Cd et Hg, combiné aux lacunes d'oxygène, modifie à la fois la largeur du gap et la position des bandes. Ainsi un changement du comportement de type n vers type p. La proximité du niveau de Fermi à la bande de valence dans les composés dopés indique que les dopants métalliques ont un effet significatif sur la position du niveau de Fermi et sur les états électroniques situés près de la bande de valence. Ces modifications ont ainsi un effet direct sur les propriétés optiques et électroniques des matériaux.

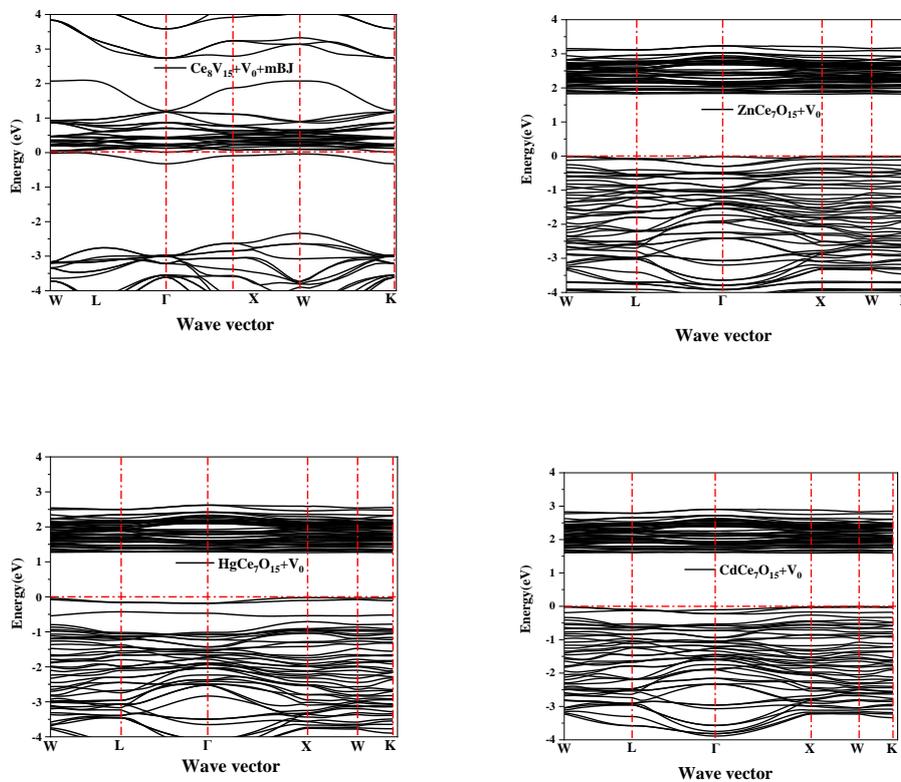


Figure III.3.2. Structures de bandes le long des principales directions de haute symétrie de la zone de Brillouin pour les composés $\text{Ce}_8\text{O}_{15}+\text{V}_0$ et $\text{Ce}_7\text{XO}_{15}+\text{V}_0$ ($\text{X} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) en utilisant l'approximation TB-mBJ.

III.3.4.b. Densité d'États

Pour mieux comprendre les propriétés électronique des composés étudiés $\text{Ce}_8\text{O}_{15} + \text{V}_0$ et de leurs variantes dopées avec des métaux de transition 3d (Zn, Cd, Hg), une analyse détaillée de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) est réalisée dans un intervalle d'énergie

de [-6 eV, 6 eV] centré autour du niveau de Fermi. Les résultats sont illustrés dans la Figure **III.3.3**, obtenues en utilisant l'approximation TB-mBJ. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies, séparant ainsi la bande de valence (VB) de la bande de conduction (CB). La contribution des orbitales d des métaux de transition (Zn, Cd, Hg) dans la bande de valence et des états 4f du Ce dans la bande de conduction est principale

Pour $\text{Ce}_8\text{O}_{15} + \text{V}_0$, le TDOS révèle un comportement semi-conducteur, avec des contributions significatives des orbitales 4f du Ce dans la bande de conduction et des orbitales p de l'oxygène dans la bande de valence. Le niveau Ce (4f) s'est déplacé vers le niveau de Fermi entre 0 et 1eV, alors que la bande de valence c'est éloignée du niveau de Fermi vers -6 eV. Ce phénomène, accompagné d'une réduction de la bande interdite, est la conséquence de la présence des lacunes

Dans le cas de dopage au zinc et en présence de la lacune, le TDOS et le PDOS montrent que les orbitales d du Zn sont introduites dans la bande de valence, avec réduction de la valeur de gap à 1,84 eV. D'après le graphique, il est noté que la bande de valence est constituée d'un mélange d'états d-Zn, p-O et f-Ce dans l'intervalle énergétique de -4.2 eV à 0 eV. Les états d du Zn et les orbitales p de l'oxygène sont localisés dans l'intervalle [-4 eV ; 0 eV], tandis que les états 4f du Ce restent principalement localisés dans la bande de conduction, dans l'intervalle énergétique [1,7 eV ; 3,2 eV], accompagnés d'une légère contribution des états p de l'oxygène hybridés avec les états de 4f de Ce. Par ailleurs, une faible contribution des états 3d du Zn est également présente autour de 6 eV, indiquant une participation mineure de ces états à la BC.

Par rapport au dopage avec Zn, le dopage avec Cd, combiné à l'absence et la présence de la lacune d'oxygène induit l'apparition d'états dans la bande de valence, Cette modification s'accompagne d'une réduction du gap qui atteint 1,59 eV. Les orbitales d du Cd sont à l'origine d'un pic intense situé entre -5,9 eV et -5,29 eV, traduisant une forte densité d'états localisée dans cette région de la bande de valence. Par ailleurs, une hybridation marquée entre les états p de l'oxygène, 4f du Ce et d du Cd est observée dans la bande de valence, s'étalant de -4 eV à 0 eV. Cette hybridation traduit une interaction électronique significative entre ces éléments, renforçant la délocalisation des porteurs de charge et donc la mobilité électronique. La bande de conduction est majoritairement constituée des états 4f du Ce, avec une hybridation accrue avec les orbitales p de l'oxygène et d du Cd, suggérant une modification des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons excités. De plus, les états d du Cd, bien que faiblement

contributeurs, apparaissent également dans la région de 4,83 eV à 5,51 eV, indiquant leur rôle secondaire mais non négligeable dans les processus d'excitation électronique.

En revanche, pour le dopage au mercure ($\text{Ce}_7\text{HgO}_{15} + \text{V}_0$), une réduction plus marquée du gap électronique est observée, atteignant 1,26 eV. Cette diminution du gap est étroitement liée à une concentration accrue des densités d'états autour du niveau de Fermi E_f , ce qui reflète une plus grande réactivité électronique du système. Les orbitales *d* du Hg jouent un rôle dominant dans la bande de valence, avec une contribution étendue sur la plage énergétique allant de -5 eV à -4,3 eV. Une hybridation significative entre les états *p* de l'oxygène, 4*f* du Ce et *d* de Hg est observée dans la bande de valence, entre -4,3 eV et 0 eV. La bande de conduction est majoritairement constituée des états 4*f* du Ce, caractérisée par des pics intenses entre 1,2 eV et 2,6 eV, ce qui indique une forte densité d'états disponibles pour les électrons excités. Une contribution secondaire des états *p* de l'oxygène est également présente, bien que moins marquée.

La présence de lacunes d'oxygène dans tous les composés dopés avec Zn, Cd et Hg contribue à la modification des états électroniques proches du niveau de Fermi, entraîne un rétrécissement du gap énergétique, ce qui améliore la conductivité intrinsèque et affecte les interactions entre les orbitales 4*f* du Ce, *p* de l'oxygène et *d* du dopant. Ce phénomène résulte de l'hybridation des orbitales des atomes environnants et de la perturbation du potentiel local causée par la vacance d'oxygène. En effet, l'introduction d'un dopant modifie le schéma d'hybridation entre les orbitales *d* (ou *s/p*) du dopant et les orbitales *p* des atomes d'oxygène voisins, affectant ainsi la nature et la force des liaisons chimiques locales. Par ailleurs, la vacance d'oxygène génère une perturbation du potentiel électrostatique local, qui contraint les ions adjacents à se réorganiser pour compenser ce déséquilibre.

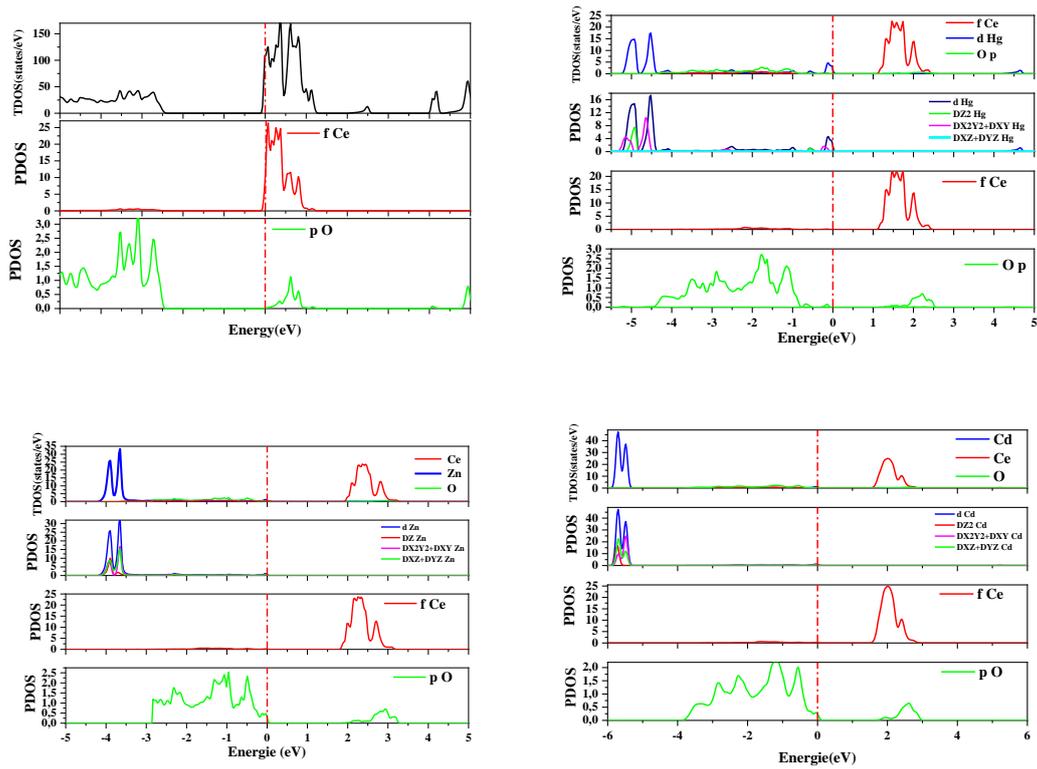


Figure III.3.3. Calcul de la densité d'états totale et partielle pour les composés $Ce_8O_{15}+V_0$ et

$Ce_7XO_{15}+V_0$ ($X = Zn, Cd, Hg$) en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Tableau.III.3. 3. Calcul de la densité d'états totale et partielle pour les composés $Ce_8O_{15}+V_0$ et $Ce_7XO_{15}+V_0$ ($X = Zn, Cd, Hg$) en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Composants	E_g (eV)		
	GGA_WC	GGA_WC +mBJ	Direction
$Ce_8O_{15}+V_0$	Métallique	0.20	indirect
$Ce_7ZnO_{15}+V_0$	1.46	1.81	indirect
$Ce_7CdO_{15}+V_0$	1.27	1.59	indirect
$Ce_7HgO_{15}+V_0$	1.07	1.26	direct

III.3.5. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont déterminées par la réponse du matériau à un champ électromagnétique, généralement décrite par la permittivité diélectrique complexe ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$), où ε_1 est la partie réelle, reflète la capacité du matériau à polariser sous un champ électrique, ce qui est directement lié à sa capacité à stocker l'énergie électrique. En revanche, ε_2 , la partie imaginaire, traduit les processus d'absorption des photons dans le matériau, qui résultent des transitions électroniques entre les bandes d'énergie.

Pour évaluer les propriétés optiques du CeO_2 pur et dopé en présence de lacune d'oxygène, l'opérateur scissor d'une valeur de 0.99 est utilisé. Les Figure III.3.4, 5 et 6 représentent les courbes des paramètres optiques tels la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ ainsi que le coefficient d'absorption, $\alpha(\omega)$, relative aux matériaux CeO_2 pur et dopés $\text{Ce}_7\text{XO}_{15} + \text{V}_0$ (avec $\text{X} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) en présence de lacunes d'oxygène.

III.3.5.a Partie Réelle de la Fonction Diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$

L'origine physique de ε_1 réside dans les mécanismes de polarisation du matériau, qui incluent la polarisation électronique, ionique et dipolaire. Une valeur élevée de ε_1 peut indiquer une forte réponse du matériau au champ électrique, essentielle pour des applications dans les condensateurs et les dispositifs à haute permittivité. Les pics dans la courbe $\varepsilon_1(\omega)$ montrent comment le matériau stocke et libère l'énergie électrique lorsqu'il est exposé à un champ électromagnétique.

Lorsqu'une lacune d'oxygène est introduite, la constante diélectrique statique augmente par rapport à la valeur du CeO_2 pur pour atteindre une valeur proche de 9.6 en raison de la formation d'ions Ce^{3+} et de la polarisation locale accrue. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la polarisation électronique due à la présence de lacunes d'oxygène, qui introduisent des niveaux d'énergie supplémentaires et modifient la distribution des charges dans l'oxyde. Un maximum est observé à faible énergie ($\sim 1,2$ eV), associé à une forte polarisation. Ensuite, $\varepsilon_1(\omega)$, devient négative, traduisant un comportement optique métallique ou plasmonique localisé, avant de redevenir positive au-delà de 2,5 eV, avec une polarisation positive.

Lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique, $\epsilon_1(\omega)$, devient négative, cela révèle un comportement optique de type métallique. Ce phénomène est généralement associé à la présence d'électrons libres ou faiblement localisés, souvent générés par des lacunes d'oxygène qui dopent le matériau de type n. Dans ce contexte, le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction, un effet bien connu sous le nom d'effet Moss-Burstein. Cette accumulation d'électrons libres peut également conduire à une résonance plasmonique, où les électrons réagissent collectivement au champ électromagnétique incident. En conséquence, dans la plage d'énergie où ϵ_1 est négative, le matériau agit comme un miroir optique, réfléchissant fortement la lumière incidente au lieu de la transmettre ou de l'absorber.

Les valeurs maximales de $\epsilon_1(\omega)$ sont 2,20 eV pour $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15} + \text{V}_0$, 2,31 eV pour $\text{Ce}_7\text{CdO}_{15} + \text{V}_0$, et 2,95 eV pour $\text{Ce}_7\text{HgO}_{15} + \text{V}_0$. Les valeurs statiques de la permittivité ϵ_1 à basse fréquence, s'élèvent à 5,75 pour $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15} + \text{V}_0$ et 5,97 pour $\text{Ce}_7\text{CdO}_{15} + \text{V}_0$. Ces valeurs sont proches de celle de CeO_2 pur sans lacune d'oxygène, ce qui suggère que l'introduction de lacunes d'oxygène dans ces composés dopés n'affecte pas significativement la polarisation à basse fréquence. Pour $\text{Ce}_7\text{HgO}_{15} + \text{V}_0$, la valeur statique $\epsilon_1(0)$ est relativement faible, avoisinant ~ 5 . Cette diminution traduit une réduction de la polarisabilité électronique à basse fréquence, probablement due à l'effet particulier du dopant Hg combiné à la présence de lacunes d'oxygène. Contrairement au cas de $\text{Ce}_8\text{O}_{15} + \text{V}_0$, aucune valeur nulle ou négative de $\epsilon_1(\omega)$ n'est observée, ce qui indique que le matériau conserve un comportement diélectrique stable, sans transition vers un caractère métallique ou un comportement plasmonique marqué.

Cette différence met en évidence que la nature du dopant joue un rôle crucial dans la réponse diélectrique du matériau : alors que Zn et Cd conservent une permittivité statique proche de celle du CeO_2 pur, Hg entraîne une diminution de cette valeur, sans toutefois provoquer d'instabilité optique. Ceci est due la modification profonde de la structure électronique induite par Hg, réduisant la densité d'états disponibles pour la polarisation à basse fréquence, tout en maintenant un gap optique suffisant pour éviter un comportement métallique.

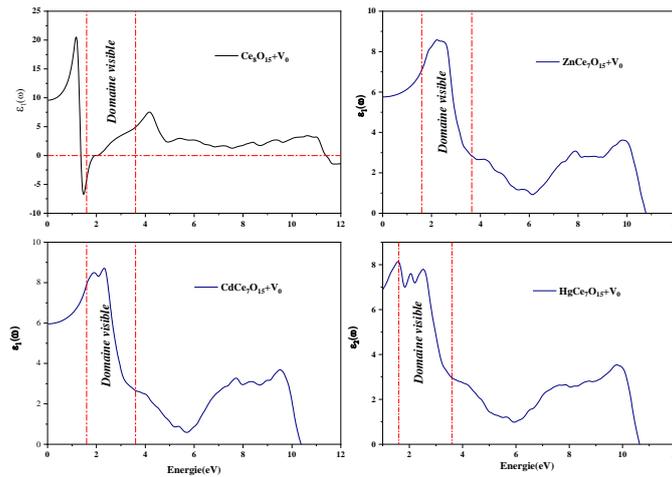


Figure III.3.4. Partie réelle de la fonction diélectrique des composés $\text{Ce}_8\text{O}_{15}+\text{V}_0$ et $\text{Ce}_7\text{XO}_{15}+\text{V}_0$ ($\text{X} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).

III.3.5.b Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique $\epsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire de la permittivité diélectrique, $\epsilon_2(\omega)$, est essentielle pour comprendre les variations qui sont étroitement liées aux transitions interbandes, où un photon incident excite un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les pics observés dans ϵ_2 correspondent à des énergies spécifiques où ces transitions sont les plus probables. Par exemple, un pic d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet peut indiquer que le matériau est adapté à des applications dans les absorbeurs optiques ou les dispositifs photovoltaïques.

Pour le système $\text{Ce}_8\text{O}_{15} + \text{V}_0$, $\epsilon_2(\omega)$, présente un pic intense et étroit centré à 1,31 eV, généralement attribué à des transitions électroniques entre les niveaux d'occupation introduits par les lacunes d'oxygène proches du niveau de Fermi, vers des états de conduction localisés. Un deuxième pic, plus faible et élargi, situé autour de 1,97 eV apparaît sous forme d'épaule, suggérant des transitions électroniques plus étendues entre états localisés et délocalisés dans la bande de conduction.

La figure III.3.5 montre le spectre diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, des composés $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15} + \text{V}_0$, $\text{Ce}_7\text{CdO}_{15} + \text{V}_0$ et $\text{Ce}_7\text{HgO}_{15} + \text{V}_0$, couvrant une plage d'énergie de [1,5 à 6 eV]. Un pic prononcé situé à 2.8 eV Pour $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15} + \text{V}_0$, le pic principal de $\epsilon_2(\omega)$ est observé autour de 2,84 eV, indiquant

une forte interaction électronique à cette énergie, probablement due à des transitions interbandes des états occupés (O-2p) vers les états inoccupés (Zn-4d).

En comparaison, $Ce_7CdO_{15} + V_0$ présente un pic principal autour de 2,65 eV, suggérant des transitions électroniques à une énergie légèrement inférieure en raison du dopant Cadmium, avec des transitions des états occupés (O-2p) vers les états inoccupés (Cd-4d). Pour $Ce_7HgO_{15} + V_0$, plusieurs pics principaux sont observés à environ 1,75 eV, 2,12 eV et 2,93 eV, révélant que le dopant Mercure induit des transitions électroniques à différents niveaux d'énergie, des états occupés (O-2p) vers les états inoccupés (Hg-4d).

Ces variations dans les pics principaux mettent en évidence le rôle spécifique de chaque dopant dans la modification des propriétés électroniques et optiques des matériaux. L'effet des dopants Zn, Cd et Hg, en combinaison avec les lacunes en oxygène, modifie les états électroniques et l'interaction photon-électron, influençant directement les transitions optiques. Cette compréhension est essentielle pour optimiser ces matériaux dans des technologies avancées, telles que les dispositifs optoélectroniques, les capteurs de rayonnement, les filtres optiques et les systèmes de conversion ou de stockage d'énergie.

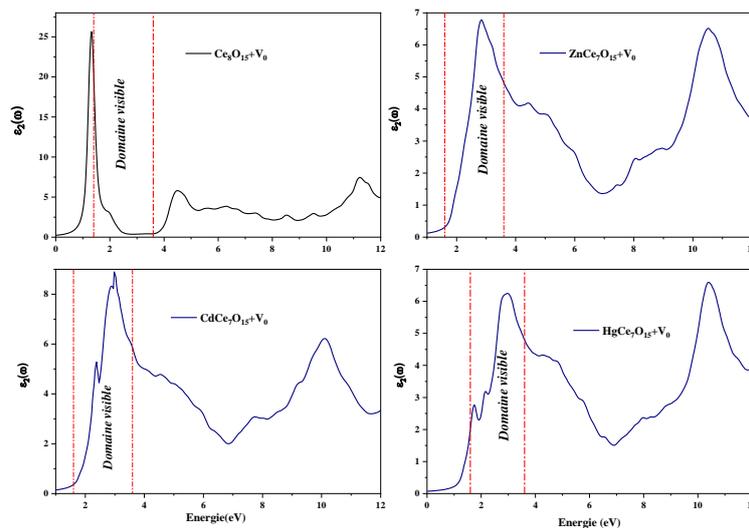


Figure III.3.5. Partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés $Ce_8O_{15}+V_0$ et $Ce_7XO_{15}+V_0$ ($X = Zn, Cd, Hg$).

III.3.5.c Coefficient d'Absorption

Le coefficient d'absorption, $\alpha(\omega)$, constitue un paramètre fondamental pour l'évaluation des matériaux optoélectroniques, car il reflète directement leur capacité à absorber la lumière et à induire des transitions électroniques. Ces transitions se produisent lorsque des photons incidents interagissent avec les électrons du matériau, excitant ceux-ci des états occupés de la bande de valence vers les états inoccupés de la bande de conduction. L'analyse du coefficient d'absorption permet donc de comprendre l'interaction photon-électron dans les matériaux et d'identifier les plages d'énergie optimales pour des applications spécifiques.

Dans le cas de CeO_2 pur, l'introduction d'une lacune d'oxygène entraîne une réduction partielle des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} . Cette réorganisation électronique se manifeste par l'apparition de nouveaux états électroniques dans la bande interdite, associés à des transitions optiques caractéristiques. On observe ainsi un pic prononcé à 1,4 eV (867 nm, dans le proche infrarouge), un second pic plus faible à 1,94 eV (628 nm orangé dans le rouge visible), et un troisième à 4,77 eV (260 nm dans l'ultraviolet). Ces transitions correspondent à trois "pseudo-gaps" ou transitions optiques distinctes, induites par la présence des états liés aux ions Ce^{3+} ou aux niveaux de défaut créés par la lacune : ces pics sont situés à 0.61 eV dans l'IR, l'autre à 2.55 eV dans le visible et le troisième à 3.93 dans l'ultraviolet. L'apparition de ces transitions révèle que les lacunes d'oxygène modifient le comportement optique du CeO_2 . Cela a conduit à une absorption plus étendue du spectre lumineux dans l'IR et le visible en plus de l'UV. **La figure III.3.6** illustre les spectres d'absorption des composés $\text{Ce}_7\text{XO}_{15} + \text{V}_0$ ($\text{X} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) dans la plage d'énergie de 0 à 12 eV.

Pour le composé $\text{Ce}_7\text{ZnO}_{15}$ dopé par des lacunes d'oxygène (V_0), l'introduction de zinc (Zn) modifie les propriétés optiques du matériau en apportant des états électroniques de type *d*, localisés profondément dans la bande de valence. Bien que ces états ne soient pas proches du niveau de Fermi, ils peuvent tout de même participer à des transitions électroniques lorsqu'ils sont excités par des photons de l'énergie suffisante. Ces transitions sont observées par des pics marqués dans le coefficient d'absorption α , situés à 2,5 eV (correspondant à une longueur d'onde de 496 nm), 2,81 eV (441 nm) et 3,1 eV (400 nm), révélant une absorption importante dans le domaine visible, allant du vert au violet. Ces transitions peuvent être interprétées comme des transferts électroniques depuis les états Zn-d ou O-2p vers des états inoccupés Ce-4f ou vers

le bas de la bande de conduction. Les lacunes d'oxygène (V_o) jouent un rôle essentiel en créant des niveaux intermédiaires ou en modifiant la structure électronique locale, ce qui facilite ces transitions dans le visible. Par conséquent, la synergie entre le dopage au zinc et les défauts d'oxygène rend le matériau photo-actif dans le visible,

Le composé Ce_7CdO_{15} dopé avec des lacunes d'oxygène (V_o) présente une réponse optique marquée par trois pics d'absorption principaux localisés à environ 2,35 eV (528 nm, vert clair), 2,94 eV (422 nm, bleu-violet) et 3,1 eV (400 nm, violet). Ces énergies sont légèrement plus élevées que celles observées dans le composé dopé au zinc, ce qui indique que l'introduction de cadmium (Cd) modifie la structure de bande du matériau. En particulier, le Cd influence les positions des niveaux électroniques disponibles pour les transitions optiques, rendant nécessaire une excitation par des photons un peu plus énergétiques pour déclencher ces transitions. Cela pourrait être dû à une moindre interaction entre les orbitales Cd-*d* et les états Ce-4f ou à une répartition différente des densités d'états.

Le composé Ce_7HgO_{15} dopé avec des lacunes d'oxygène (V_o) présente une réponse optique étendue, caractérisée par trois pics d'absorption significatifs à environ 1,75 eV (708 nm, rouge foncé), 2,2 eV (564 nm, jaune-vert) et 3,1 eV (400 nm, violet). La répartition de ces pics sur une large plage énergétique indique que le dopant mercure (Hg) induit une structure électronique plus complexe que celle observée avec les dopants Zn ou Cd. Les transitions électroniques associées peuvent être attribuées à des passages depuis les états O-2p vers les états inoccupés Hg-4d ou Ce-4f, renforcés par la présence de lacunes d'oxygène (V_o). La nature lourde du mercure, combinée à ses orbitales d plus étendues, favorise une hybridation plus forte avec la matrice cérique, ce qui augmente la densité d'états accessibles pour les transitions optiques. Ce comportement permet une absorption efficace du proche infrarouge au violet, et rend ainsi $Ce_7HgO_{15} + V_o$ particulièrement intéressant pour des applications multispectrales, telles que les capteurs de lumière IR/Vis, les filtres optiques sélectifs ou les dispositifs d'imagerie à large spectre.

Ces résultats mettent en lumière l'influence unique de chaque dopant (Zn, Cd, Hg) sur les propriétés optiques des composés $Ce_7XO_{15} + V_o$. Les variations dans les positions et les intensités des pics d'absorption démontrent comment les dopants modifient la structure électronique et les transitions interbandes des matériaux. Cette capacité à ajuster les propriétés d'absorption en fonction du dopant constitue un point fort pour des applications spécifiques. Par

conséquent, ces composés dopés offrent une flexibilité précieuse pour la conception de matériaux avancés dans le domaine des technologies optoélectroniques.

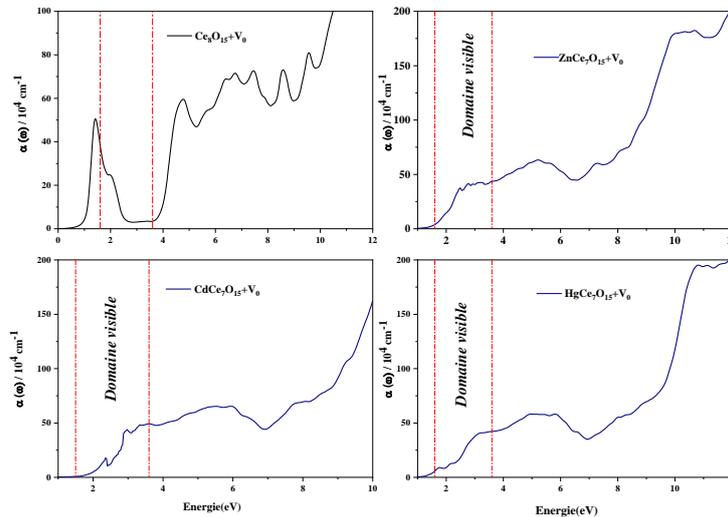


Figure III.3.6. Coefficient d'absorption des composés $\text{Ce}_8\text{O}_{15}+\text{V}_0$ et $\text{Ce}_7\text{XO}_{15}+\text{V}_0$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).

Conclusion

Cette étude démontre l'impact significatif du dopage par des métaux de transition sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de cérium présentant des lacunes en oxygène. À travers des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons montré que le dopage par différents métaux de transition permet d'ajuster efficacement la structure électronique et les caractéristiques optiques de $\text{Ce}_8\text{O}_{15}+\text{V}_0$, notamment des modifications de la bande interdite et du niveau de Fermi, conduisant à des propriétés semi-conductrices spécifiques.

Les modifications uniques observées dans les bandes interdites électroniques et les réponses optiques, telles que les variations de la fonction diélectrique et du coefficient d'absorption, soulignent le potentiel du cérium dioxyde dopé pour une large gamme d'applications technologiques, notamment dans les dispositifs optoélectroniques.

Conclusion Générale

L'étude des oxydes à large bande interdite tels que CeO_2 et TiO_2 constitue un domaine de recherche en pleine expansion, en raison de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques exceptionnelles. Ces matériaux trouvent des applications variées, notamment en catalyse, en optoélectronique, en spintronique et en thermoélectricité. L'optimisation de leurs propriétés par dopage et co-dopage représente une approche efficace pour adapter leurs performances aux besoins technologiques actuels.

L'objectif de cette thèse est de présenter des analyses théoriques approfondies des propriétés physiques tels que structurales, électroniques, magnétiques, optique et thermoélectriques d'une classe de matériaux appelées oxyde de cérium CeO_2 et oxyde de titane TiO_2 , dans leur état pur ainsi que sous l'effet du dopage et du co-dopage avec l'atome de magnésium (Mg). Plus précisément, nous avons étudié l'impact de la substitution du magnésium à une concentration de 12,5 %, ainsi que les effets du co-dopage (Mg-Ti) dans la matrice de CeO_2 et (Mg-Ce) dans la matrice de TiO_2 . L'objectif principal était d'évaluer les modifications induites sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de ces oxydes.

Pour mener cette étude, nous avons utilisé des calculs **ab initio** basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en appliquant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel Wien2k, permettant une analyse détaillée des paramètres structuraux et des propriétés électroniques des matériaux étudiés.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres de réseau des oxydes purs en utilisant différentes approximations, notamment LDA, PBE-GGA, WC-GGA et PBEsol-GGA. Les résultats obtenus ont montré une bonne concordance avec les données théoriques et expérimentales disponibles, validant ainsi notre méthodologie de calcul. L'étude des structures électroniques et magnétiques a révélé que CeO_2 et TiO_2 sont des semi-conducteurs à bande interdite, avec une bande indirecte pour CeO_2 et une bande directe pour TiO_2 , et qu'ils présentent un caractère non magnétique à l'état pur.

L'introduction du dopage par Mg et du co-dopage (Mg-Ti) pour CeO_2 et (Mg-Ce) pour TiO_2 a conduit à des modifications significatives des propriétés électroniques et magnétiques

des matériaux. Nous avons observé l'apparition d'un comportement ferromagnétique, avec une polarisation de spin localisée principalement autour des atomes d'oxygène. Par ailleurs, l'analyse des bandes d'énergie a révélé l'existence de niveaux d'impureté coupant le niveau de Fermi dans le canal spin-down pour $\text{Ce}_7\text{MgO}_{16}$ et $\text{Ce}_6\text{MgTiO}_{16}$, tandis que les échantillons dopés, à base de TiO_2 , conservent un caractère semi-conducteur. Ces résultats indiquent que le dopage peut être utilisé pour ajuster la structure électronique des oxydes, ouvrant ainsi des perspectives pour leur intégration dans des dispositifs électroniques avancés.

En ce qui concerne les propriétés optiques, les simulations ont montré une amélioration notable de l'absorption dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, suggérant un potentiel accru pour des applications en optoélectronique et en conversion d'énergie. De plus, l'analyse thermoélectrique a révélé un bon rendement, avec une figure de mérite (ZT) dépassant 1, ce qui désigne ces matériaux comme de bons candidats pour des applications thermoélectriques performantes.

En conclusion, cette étude met en évidence le rôle clé du dopage et du co-dopage dans l'ingénierie des propriétés des oxydes CeO_2 et TiO_2 . Nos résultats montrent que l'introduction contrôlée d'éléments dopants permet d'ajuster finement les caractéristiques magnétiques, électroniques et optiques de ces matériaux, ouvrant ainsi la voie à des applications diversifiées en spintronique, en optoélectronique, en catalyse et en thermoélectricité.

Les perspectives futures de cette recherche incluent une exploration plus approfondie des propriétés mécaniques et thermodynamiques des oxydes dopés, ainsi que l'étude de leur stabilité à différentes conditions de température et de pression. Une approche expérimentale complémentaire permettrait également de valider les résultats théoriques obtenus et d'optimiser les conditions de synthèse pour une intégration efficace dans des dispositifs technologiques.

Ainsi, cette étude contribue à l'avancement des connaissances sur les oxydes dopés et co-dopés, tout en ouvrant de nouvelles perspectives pour la conception rationnelle de matériaux fonctionnels dédiés aux technologies de demain.