

M/1530.062

17/956

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

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

Mémoire de fin d'études  
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par : ARAB Mounya

---

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de Titane.

---

Sous la Direction de : Dr M. DOGHMANE  
Pr .S. CHETTIBI

Juin 2017

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	01
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE</b> .....	03
I.1. INTRODUCTION.....	04
I.2. PROPRIETES STRUCTURALES.....	04
I.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES .....	06
I.4. APPLICATION DE L'OXYDE DE TITANE.....	06
REFERENCES .....	07
<b>CHAPITRE II : THEORIE ET METHODOLOGIE</b> .....	08
II.1. INTRODUCTION.....	09
II.2. L'EQUATION DE SCHRÖDINGER EN MATIERE CONDENSEE.....	09
II.3. APPROXIMATIONS BASEES SUR LA FONCTION D'ONDE.....	10
II.3.a. APPROCHE DE HARTREE.....	10
II.3.b. APPROCHE DE HARTREE-FOCK.....	10
II.4. FORMALISME DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE ..	10
II.5. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM.....	11
II.6. TRAITEMENT DE L'ECHANGE ET DE LA CORRELATION.....	13
II.6.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA).....	13
II.6.2. L'APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA).....	13
II.7. METHODES DE CALCULS .....	13
II.8. LA METHODE FP- LAPW.....	14
II.9. CODE WIEN2K.....	15
REFERENCES.....	17
<b>CHAPITRE III : CALCULS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET</b> <b>ELECTRONIQUES DE L'OXYDE DE TITANE TiO<sub>2</sub></b> .....	18
III.1. INTRODUCTION.....	19
III.2. DETAILS DE CALCULS.....	19
III.3. PROPRIETES STRUCTURALES .....	20
III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	22
III.4.a. Structures de bandes .....	23
III.4.b. Gap d'énergie .....	23
III.4.c. Densité d'états (DOS).....	25
REFERENCES.....	27
CONCLUSION GENERALE.....	28

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Les plus chères personnes dans la vie :  
ma sœur Badia mon Dieu sois son  
âme, ma mère, mon père et Ferese  
Labdala.*

*Mes chers frères et sœurs.*

*Toute ma famille.*

*Mes amis et collègues et tous ceux qu'  
m'ont encouragé.*

## *Remerciements*

*Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.*

*Je remercié vivement Madame chettibi Sabah Professeur à l'université de Guelma pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

# **INTRODUCTION GENERALE**

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  se distingue grâce à ses propriétés physiques, sa stabilité chimique, sa non-toxicité pour l'environnement, son coût relativement bas ainsi que sa biocompatibilité d'être impliqué dans une large gamme de procédés industriels. Depuis 1972 où Fujishima et Honda ont découvert le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de  $\text{TiO}_2$  et sous éclairage ultraviolet, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ne cesse d'être étudié et employé pour différentes applications.

Le but de ce travail est une initiation aux calculs théoriques en utilisant le code Wien 2k. L'étude des propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de titane dans sa phase rutile a été réalisée.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Nous avons donné dans le premier chapitre des généralités des propriétés structurales, électroniques et quelques applications de  $\text{TiO}_2$ .

Dans le second chapitre nous avons rassemblés les outils de calculs théorique tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les méthodes ainsi que les différentes approximations et le code Wien2k que nous avons employé dans nos calculs.

Les résultats obtenus et les interprétations de l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de titane dans sa phase rutile sont dans le chapitre 3.

Le mémoire est terminé par une conclusion générale.

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES : L'OXYDE DE TITANE  $\text{TiO}_2$**

## I.1. INTRODUCTION

① L'oxyde de titane  $TiO_2$  produit à partir du titane, le cinquième élément le plus abondant sur la planète. C'est l'un des oxydes semi-conducteurs de métaux de transition de type  $n$  les plus étudiés. Il est largement utilisé dans différents domaines de la recherche fondamentale ou appliquée en tant que photocatalyseur, convertisseur d'énergie dans les cellules solaires, les énergies renouvelables et l'environnement écologique [1,2]. Il possède des propriétés intéressantes, telles qu'une forte activité catalytique, une haute stabilité thermique et chimique tant du point de vue scientifique que technique et industriel. Il est aussi caractérisé par son prix bas et sa non toxicité. Il peut être facilement réduit, de sorte à augmenter sa conductivité.

L'oxyde de titane se trouve dans la nature sous trois formes cristallographiques principales: anatase, rutile et brookite. L'anatase et le rutile sont de structure tétragonale, tandis que la brookite est orthorhombique. Les propriétés physiques et donc l'application des trois phases cristallines dépendent entièrement de leur structure cristalline, l'agencement des atomes et des défauts[3].

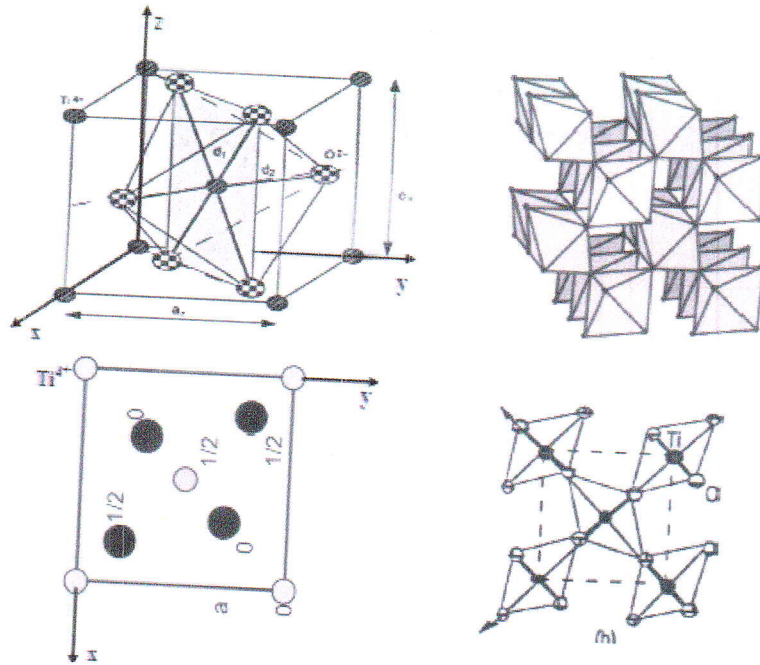
## I.2. PROPRIETES STRUCTURALES

Le dioxyde de Titane  $TiO_2$ , comme nous l'avons déjà évoqué se trouve sous trois formes cristallines différentes qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. Il possède un diagramme de phases riche avec plusieurs séquences de transformations à des pressions élevées. Le rutile est la phase la plus stable, avec une transformation anatase-rutile qui se produit à  $610\text{ }^\circ\text{C}$  [4-6].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de titane de formule stœchiométrique  $TiO_2$  dans sa forme rutile. La maille élémentaire est quadratique de paramètres  $a=4.59\text{ \AA}$  et  $c=2.96\text{ \AA}$ , de groupe d'espace  $P_{42}/mnm$  (Numéro 136 dans les tables internationales) [7]. Cette structure (figure I. 1) peut être décrite comme un empilement régulier d'octaèdres  $TiO_6$  s'associant par arêtes communes pour former des chaînes infinies dans la direction de l'axe  $oz$ . Ces chaînes sont liées entre elles par les sommets libres restants. Les distances Ti-Ti sont:  $2.96\text{ \AA}$  à l'intérieur des chaînes et  $3.56\text{ \AA}$  entre les chaînes [7].

La maille élémentaire contient deux atomes de titane : un à l'origine et un au centre de la maille. Les atomes d'oxygène sont au nombre de quatre : deux à l'intérieur de la maille et deux sur les bases. D'où le nombre deux de motifs  $TiO_2$  par maille.





**Figure I.1.** Structure  $\text{TiO}_2$  rutile .

Chaque atome de titane est attaché à six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est attaché à trois atomes de titane. Le titane occupe le centre d'un octaèdre déformé délimité par six oxygènes: quatre à la distance  $1.94\text{\AA}$  et deux à la distance  $1.98\text{\AA}$ . L'oxygène est entouré de trois atomes de titane situés dans le plan (110) de la maille. Le tableau I.1 résume les données cristallographiques et quelques propriétés de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  rutile.

**Tableau I.1** résume les données cristallographiques et quelques propriétés de l'oxyde de titane

Structure.	Tetragonale
Groupe d'espace.	$P_{42}/mnm$
Paramétré de maille ( $\text{\AA}$ ).	$a = 4,59$ ; $c = 2,95$
Taille moyenne du cristal.	0,17 à 0,24 $\mu\text{m}$
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,26
Masse moléculaire relative	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	6,0 à 6,5
Nombre de $\text{TiO}_2$ par maille	2
Densité	4,27
Indice de réfraction	2,75

### **I.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES**

La détermination de la structure des bandes électroniques, les densités d'états totale et partielle (TDOS, PDOS), le gap d'énergie joue un rôle important pour la connaissance des propriétés électroniques des matériaux.

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV. Dans son état stoechiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène, les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [8].

Les états de valence pour les éléments utilisés sont: Ti ( $4s23d2$ ), Ni ( $4s23d3$ ) et O ( $2s22p4$ )

La structure électronique de  $\text{TiO}_2$  rutil est étudiée par différentes approches théoriques et expérimentales telles que la théorie fonctionnelle de densité, la spectroscopie de perte d'énergie électronique... [9,10-11]. Les calculs de la densité des états (DOS) révèlent que le minimum de la bande de valence O 2s est situé à 1,7 eV, tandis que le maximum de la bande de valence est O 2p avec une largeur de 5,17 eV [9,10]. Le bas de La bande de conduction (CB) est à 8 eV et se compose principalement d'états Ti 3d, qui présentent deux structures distinctes, en dessous et au-dessus de 5 eV. Les bandes de conduction au-dessus de 8 eV sont principalement de caractères s et p.

### **I.4. APPLICATION DE L'OXYDE DE TITANE**

L'une des applications les plus importantes de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est la photocatalyse. Il est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement, la destruction de nombreux polluants atmosphériques, de polymères, de bactéries et même de cellules tumorales.

Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

Sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire.

Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le  $\text{TiO}_2$  peut être employé comme détecteur de gaz ou d'humidité [12].

Production d'énergie propre via la production d'électricité dans des cellules solaires où le  $\text{TiO}_2$  est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible.

### Références

- [1]S. Christos, Photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support micro fibreux Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [2]H.Carre, La Photocatalyse technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir, et rénover dans le respect de l'environnement, novembre 2008, Fédération française de la photocatalyse,p 7.
- [3]H. dehdouh , propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane effet de la concentration, 20 octobre 2009,université méntouré-Constantine,P 5-8.
- [4]S. Christos, Photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support micro fibreux Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [5]S. Pardis, Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser étude des propriétés optiques et de la structure électronique, 2011. Université Paris Sud XI.
- [6]B. Thomas, Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : electrode négative à base de  $\text{TiO}_2$  (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion, 2009, Université de Nantes.
- [7]Hadrien. PERRON, simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,11 juillet 2007de l'universite paris 11 orsay.P 39-40.
- [8]B. Emmanuel, Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de Titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons, 2010, Universités d'Orléans.

**CHAPITRE II**  
**THEORIE ET METHODOLOGIE**

## II.1. INTRODUCTION

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les propriétés physiques d'un système telle que sa structure électronique. La résolution de l'équation de Schrödinger polyélectronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations monoélectroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

## II.2. EQUATION DE SCHRÖDINGER EN MATIERE CONDENSEE

En physique quantique, l'ensemble des propriétés d'un système constitué de noyaux et d'électrons peut être déterminé de façon général en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde  $\psi$  du système par cette équation.

$$i \hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = H \psi(t)$$

II.1

H : est l'Hamiltonien du système défini par les termes suivants :

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu}$$

$$T_{nu} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 \text{ énergie cinétique nucléaire.}$$

$$T_{el} = - \sum_k \frac{1}{2m_r} \nabla_{r_k}^2 \text{ énergie cinétique électronique.}$$

$$V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j} \frac{Z_j Z_j e^2}{|R_j - R_j|} \text{ terme d'interaction coulombienne entre nucléons.}$$

$$V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k} \frac{e^2}{|r_k - r_k|} \text{ terme d'interaction coulombienne entre électrons.}$$

$$V_{el-nu} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|r_k - R_j|} \text{ terme d'interaction coulombienne entre électrons-nucléons.}$$

On note  $R_j$  la position des nucléons et  $r_k$  la position des électrons.

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres :

$$H\psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu}) \psi = E \psi$$

## II.3. APPROXIMATIONS BASEES SUR LA FONCTION D'ONDE

### III.3.a. APPROCHE DE HARTREE

Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, la hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono-électroniques. L'approche développée par Hartree [1] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons comme :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int d\vec{r}' \psi_j(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \text{II.2.}$$

### III.3.b. APPROCHE DE HARTREE-FOCK.

Dans cette approche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad \text{II.3.}$$

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde ( $\psi_i(\mathbf{r})$ ) étant normalisée, on peut montrer que l'énergie de Hartree Fock ( $E_{HF}$ ) s'écrit [2] :

$$E_{HF} = \langle \psi_{el}(\mathbf{r}) | H | \psi_{el}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{II.4.}$$

$$H_i = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \Delta^2 + V_{el-nu}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}).$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \sigma(\sigma_i - \sigma_j).$$

Le terme  $J_{ij}$  est l'intégrale de Coulomb,  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échangé ou terme de Fock et  $\sigma(\sigma_i - \sigma_j)$  le terme des spin.

## II.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur le fait que l'énergie totale d'un système quelconque est une fonctionnelle de la densité de charge électronique  $\rho(\mathbf{r})$  [3,4]. Pour trouver l'énergie de l'état fondamental, il est nécessaire de varier la densité électronique au sein d'un cycle auto-cohérent pour minimiser l'énergie totale en vertu du principe variationnel qui définit par [5]:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{II.5.}$$

Le concept d'une énergie totale fonctionnelle de la densité à été introduit pour la première fois par Thomas et Fermi (1928). Hohenberg et Kohn (HK) proposent un formalisme rigoureux et

exempt de toute approximation pour représenter les contributions énergétiques à l'énergie totale. Ceci est basé sur les deux théorèmes suivants [6] :

**Théorème 1 :** Pour un état non dégénéré  $|\psi\rangle$  du système, le potentiel extérieur  $V(r)$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  à une constante additive près.

**Théorème 2 :** Le potentiel  $V(r)$  étant fixé, la densité correcte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Le nombre de particules  $N$  est une fonction simple de la densité électronique :

$$N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr = N$$

## II. 5. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM.

Au cours des différents traitements de l'énergie totale du système, une nouvelle fonctionnelle  $F_{HK}$  est introduite en regroupant les deux termes de l'énergie potentielle ( $T_{el-el}$ ) et l'énergie cinétique ( $T_{el}$ ) et qui sont aussi des fonctionnelles de la densité. Les expressions analytiques sont inconnues. Kohn et Sham ont envisagé, de la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction donc il est possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de  $N$  électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ . le problème se réduit sous la forme de trois équations interdépendantes qui sont les équations de Kohn et Sham [7,8]:

La première équation donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$v^{eff}[\rho(r)] = v^{ex}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.6.}$$

$v^{eff}$  : Potentiel effectif.

$\rho(r)$  : densité électroniques.

$v^{ex}$  : Potentiel extérieur.

$v_{xc}$  : Potentiel d'échange et de corrélation.

La seconde équation utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les  $\phi_i$  :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{eff}(r)\right]\phi_i(r) = \phi_i(r) \varepsilon_i$$

II.7.

La troisième équation indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum |\phi_i(r)|^2.$$

II.8.

Ces trois équations sont interdépendantes, elles doivent être résolues de manière auto-cohérente. Le formalisme de Kohn et Sham mené à la résolution de trois équations donnant accès au potentiel effectif (équation II.6.), aux fonctions d'onde mono-électroniques (équation II.7.) et à la densité électronique (équation II.8.). La résolution nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et en particulier les orbitales  $\phi_i(r)$  de Kohn et Sham.

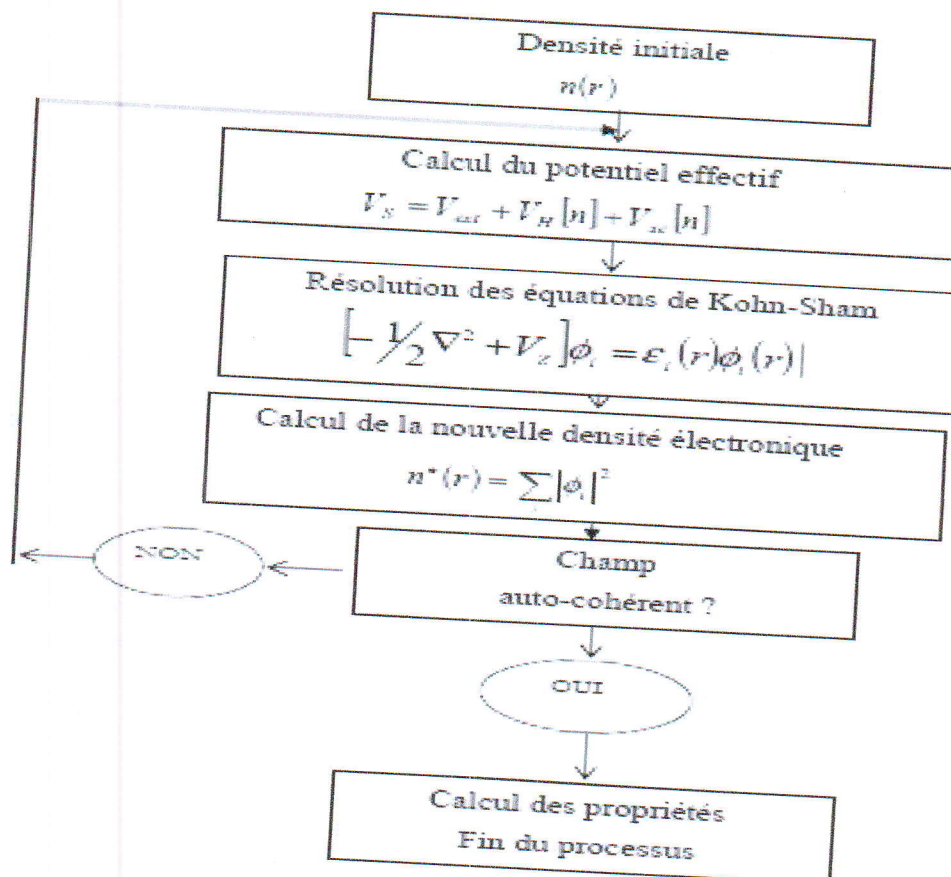


Figure II.1. Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.



## II.6. TRAITEMENT DE L'ÉCHANGE ET DE LA CORRELATION

### II.6.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITÉ LOCALE (LDA)

Le traitement du terme d'échange et de corrélation par Kohn et Sham a donné lieu à l'approximation de la densité locale LDA. L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point ( $r$ ), dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule [9,10].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r$$

### II.6.2. L'APPROXIMATION DU GRADIENT GÉNÉRALISÉ (GGA).

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA [11], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r.$$

la GGA a donné des résultats acceptables puisque qu'elle améliore les corrélations angulaires selon les Polarisation des orbitales et ceci induit un éclatement de bandes qui donne le comportement isolant.

## II.7. METHODES DE CALCUL

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique [12].

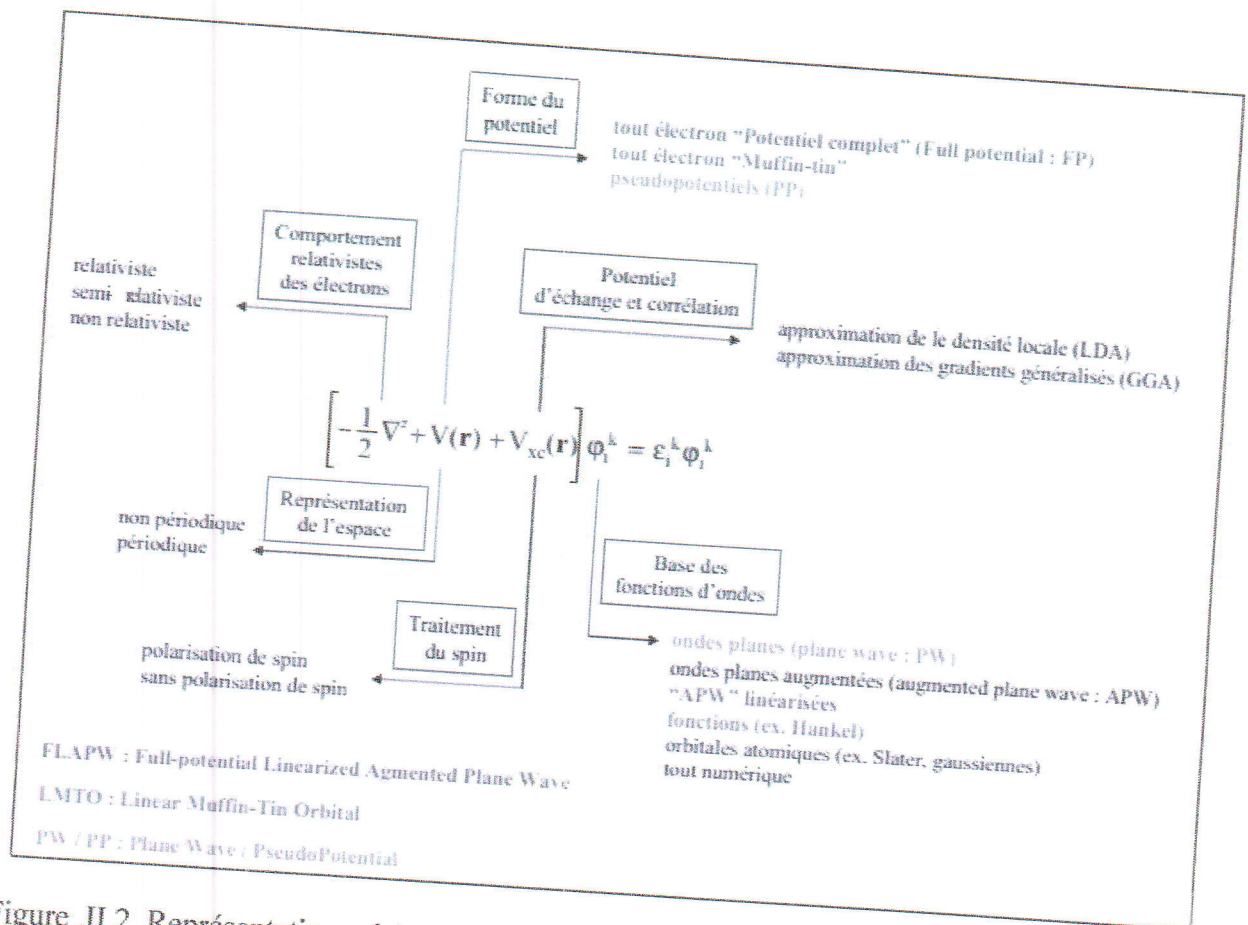


Figure II.2. Représentation schématique de diverses méthodes de calculs.

## II.8. LA METHODE FP- LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [13,14], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Scham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire  $R_{mt}$  ( $mt$ =muffin tin), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel  $V(r)$  et la densité de charge sont décrits par des séries de fonctions radiales angulaires pour les régions I et d'onde plane pour la région II [13,14] la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous forme suivante :

$$V(r) = \sum_{lm} V(r)_{lm} Y(r)_{lm} \text{ à l'intérieur de sphère (région. I).}$$

$$V(r) = \sum_k V_k e^{-ikr} \text{ à l'extérieur de la sphère (région. II).}$$

**CHAPITRE III**  
**CALCULS DES PROPRIETES STRUCTURALES,**  
**ELECTRONIQUES DE L'OXYDE DE TITANE TiO<sub>2</sub>**

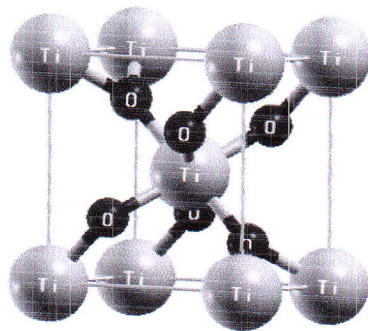
### III. 1. INTRODUCTION

Nous avons utilisé le code WIEN2K pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de titane pure dans sa phase rutile. Celui-ci est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour l'étude de l'échange corrélation nous avons utilisé les approximations de la densité locale (LDA) qui sous estime les valeurs expérimentales et celle du gradient généralisé de Perdew Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) qui surestime les valeurs expérimentales.

### III. 2. DETAILS DE CALCULS

Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour le traitement de l'échange et de corrélation, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) et l'approximation de la densité locale (LDA) pour les propriétés structurales. Pour les propriétés électroniques, nous avons en plus utilisé les approximations (LDA+U et GGA+U).

La structure de  $\text{TiO}_2$  rutile est une structure tétragonale de groupe d'espace  $P_{42}/\text{mm}$  de numéro de fiche cristallographique N° 136. La structure est représentée par la figure III. 1. ci- dessous.



**Figure III.1.** Structure de  $\text{TiO}_2$  rutile.

Les Paramètres que nous avons ajustés dans les calculs sont :

- Potentiel d'interaction coulombien ( $U = 6.6\text{eV}$ ).
- le plus petit rayon muffin tin de l'atome de titane ( $R_{\text{MT}_{\text{Ti}}} = 1.84$ ).

- le plus petit rayon muffin tin de l'atome d'oxygène ( $RMT_O$ ) = 1.67.
- le nombre de point de vecteur d'onde K ( $K_{point}$ ) = 3000.
- La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est ( $G_{max}$ ) = 12.
- sites atomiques ( $L_{max}$ ) = 10.
- L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.0001 Rydberg (Ryd).

### III. 3. PROPRIETES STRUCTURALES

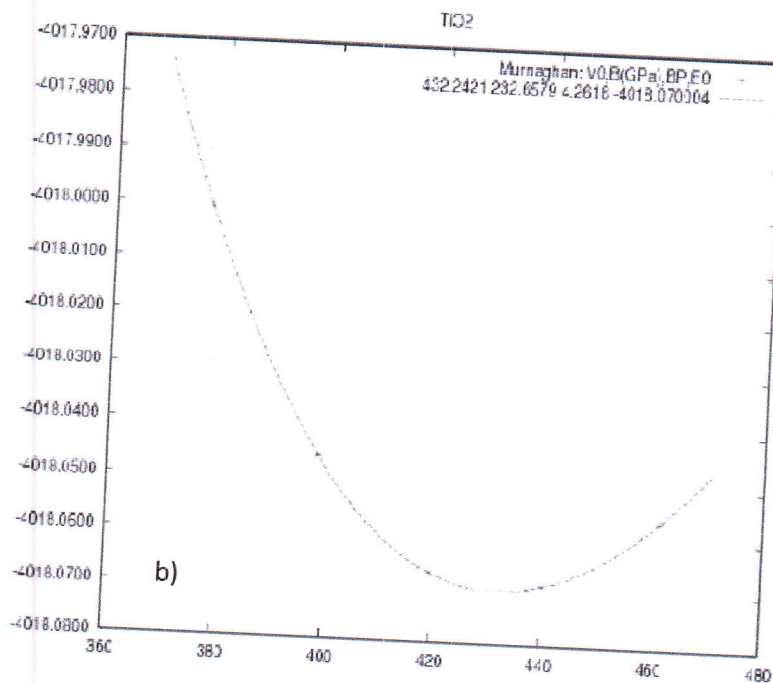
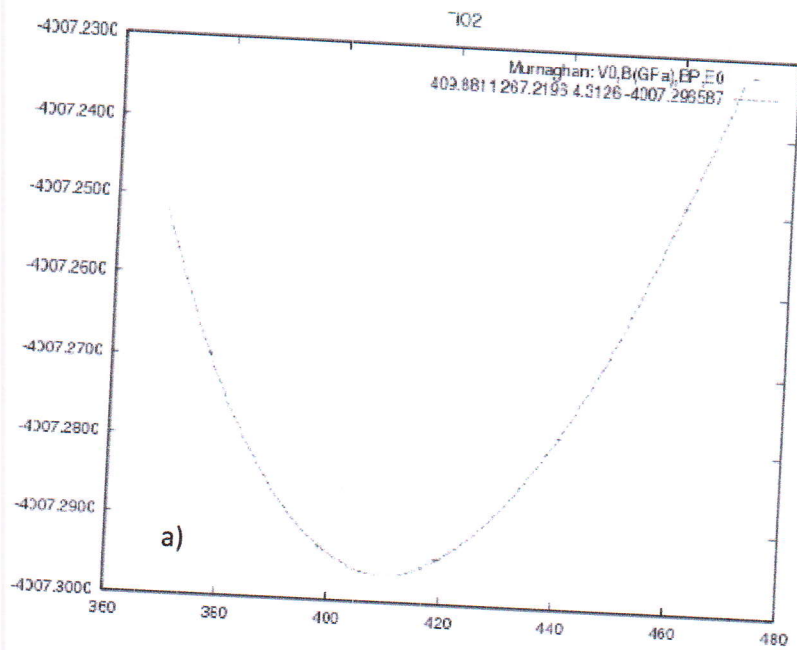
Le calcul des propriétés structurales est un point de départ fondamental à cause de leurs importances dans la détermination des autres propriétés. Nous pouvons alors déterminer le paramètres de maille à l'équilibre : ( $a_0, c_0$ ), le volume  $V_0$  le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Pour cela nous effectuons un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de maille prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan[2] donnée par :

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

$E(V), E_0, V_0, B, B'_0$  sont respectivement : l'énergie totale en fonction de volume, l'énergie à l'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = -V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad \text{III.2.}$$

La variation de l'énergie totale en fonction de volume de l'oxyde de titane pure  $TiO_2$  dans sa phase rutile calculée par LDA et GGA est donnée par la Figure.III.2.



**Figure III.2.** variation de l'énergie totale en fonction de volume de TiO<sub>2</sub> : a) LDA. et b) GGA.

Après convergence et minimisation de l'énergie totale en fonction de volume les paramètres structuraux sont calculés. Ceux-ci sont tabulés dans le tableau III.1 en comparaison avec d'autres résultats de la littérature théoriques et expérimentaux.

Tableau III.1. Les paramètres structuraux expérimentaux de  $TiO_2$  rutile calculés

$a_0(\text{Å})=b_0(\text{Å})$			$c_0(\text{Å})$			B (GPa)			B'	
LDA	GGA	Autres calculs	LDA	GGA	Autres calculs	LDA	GGA	Autres calculs	LDA	GGA
4.56	4.63	4.59	2.91	2.98	2.95	267	232	210[2]	4.31	4.26
		[1,4]			[1]					
		4.58			2.96					
		[2]								
		4.54								
		[3]								

Les résultats des paramètres du réseau calculés par LDA sous estiment légèrement les valeurs expérimentales  $\leq 0,65\%$  de l'erreur maximale de paramètre de maille  $a_0$  qui égale à 4,56 Å. Tandis que la GGA surestime les valeurs expérimentales  $\leq 0,87\%$  de l'erreur maximale de paramètre de maille  $a_0$  qui est égale à 4,63 Å. On obtient donc un encadrement des valeurs expérimentales par LDA et GGA malgré ces erreurs. Les paramètres optimisés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales puisque l'erreur maximale est de l'ordre  $\leq 1\%$ .

De plus pour le module de compressibilité (B) les valeurs calculées par LDA et GGA sont égales respectivement à 267 (GPa) et 232 (GPa), ces résultats surestiment légèrement les valeurs expérimentales  $\leq 27,14\%$  et  $\leq 10,47\%$  de l'erreur maximale respectivement. La valeur de module de compressibilité (B) expérimentale est plus proche de la valeur calculée par GGA par rapport à la valeur calculée par LDA. Enfin pour le paramètre de maille ( $c_0$ ) on obtient des valeurs calculées par LDA et GGA plus proche au mesure expérimentales avec une erreur maximale de  $\leq 1,35\%$  et  $\leq 1,01\%$  respectivement.

#### III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES

Les calculs des structures de bandes et des densités électroniques ont été effectués en utilisant les paramètres de maille structuraux calculés précédemment. Nous avons utilisé les approximations (LDA, GGA, LDA+U et GGA+U).

### III. 4. a. gap d'énergie

Le tableau (III.2.) résume les valeurs du Gap d'énergie en électron volt (ev) de  $TiO_2$  rutile. On remarque que ces valeurs de Gap d'énergie calculées selon les différentes approximations (LDA, GGA et GGA+U, LDA+U) sont cohérentes entre elles mais sont toutes sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'erreur maximale commise par LDA, GGA et GGA+U, LDA+U est de 38%,39% ,39% et 37%respectivement.

**Tableau .III.2.** Valeurs du gap d'énergie de  $TiO_2$  rutile.

Structure de $TiO_2$ -rutile	Gap d'énergie par électronvolt (ev)				
	LDA+U	LDA	GGA+U	GGA	Autre calculs[2 ,5]
	1.90	1.84	1.82	1.82	3

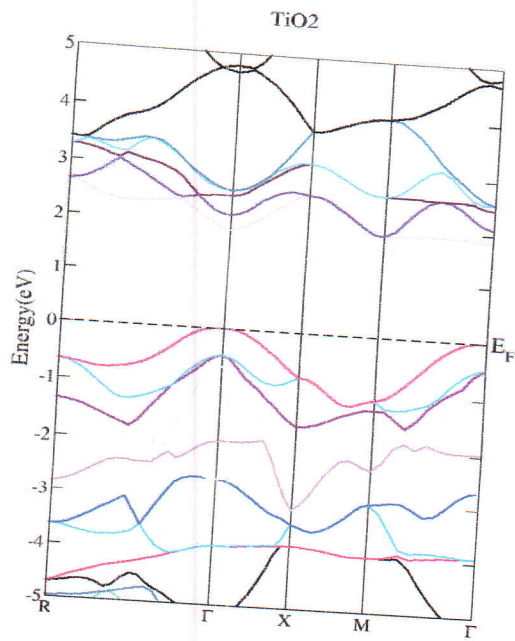
### III. 4. b. Structures de bandes

A partir de la thorie de bande d'energie d'un solide nous pouvons etudier les propriétés electroniques et suivant le degré de remplissage de leur bande d'energie de l'état fondamentale on peut classer les cristaux en materiaux semi-conducteur et materiaux isolants. les courbes de la structure de bande de  $TiO_2$  rutile calculée par LDA,GGA, LDA+U et GGA+U sont représentées ci-dessous.

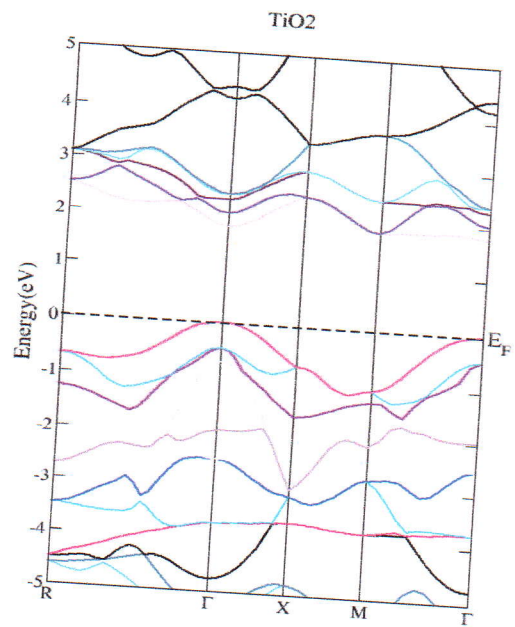
Les courbes calculées par ces approximations montrent que  $TiO_2$  rutile possède un gap d'énergie directe où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$  de haute symétrie. Les valeurs du gap d'énergie obtenues à partir de ces courbes sont en bon accord avec celles données directement par le code.

A partir de la structure de bande Fig III.3 (a) nous pouvons voir clairement la largeur de bande gap calculée par la méthode GGA est 2.24 eV qui inferieure a la valeur expérimentale 3.0 eV. Cependant le gap calculé avec GGA+U est 2.99 eV, qui est proche de la valeur expérimentale. En outre, la largeur de bande de valence est d'environ 6 eV qui est en bon accord avec les expérimentales et ceux d'autre travaux théorique.

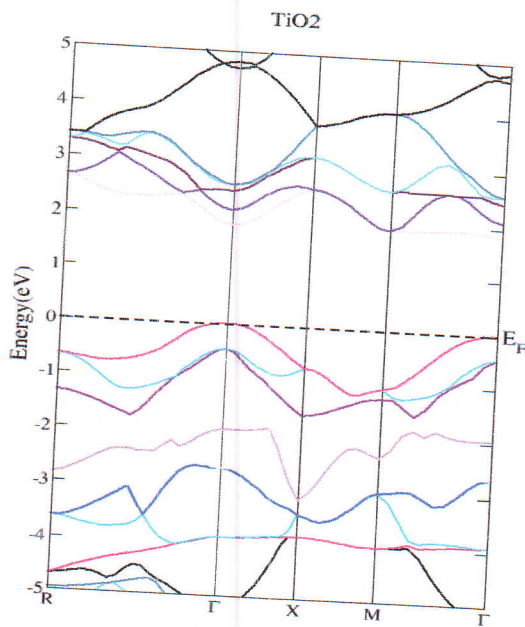




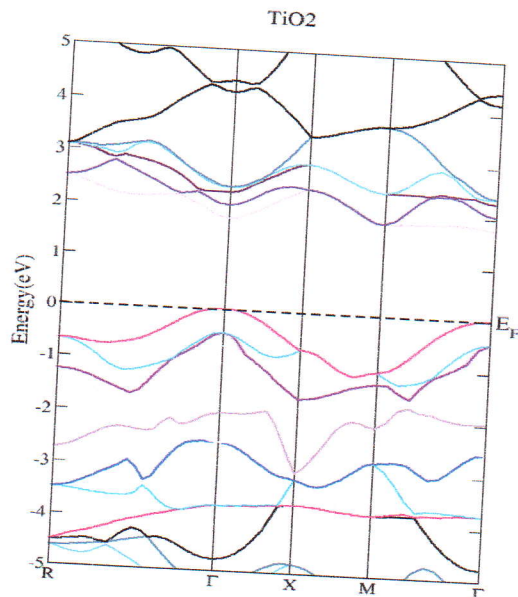
a)LDA.



b)GGA.



c)LDA+U.



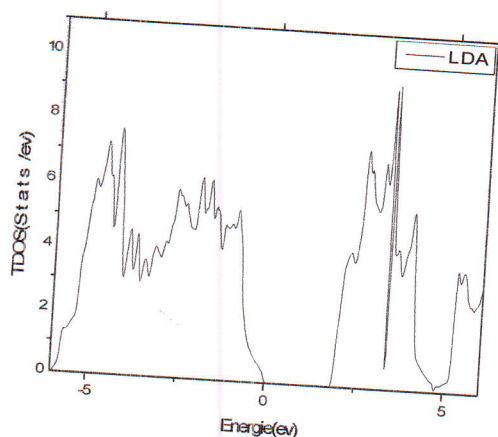
d) GGA+U.

**Figure III.3.** courbe structures de bandes de  $TiO_2$  rutile calculées par les différentes approximations : a) LDA, b) GGA c) LDA+U et d) GGA+U.

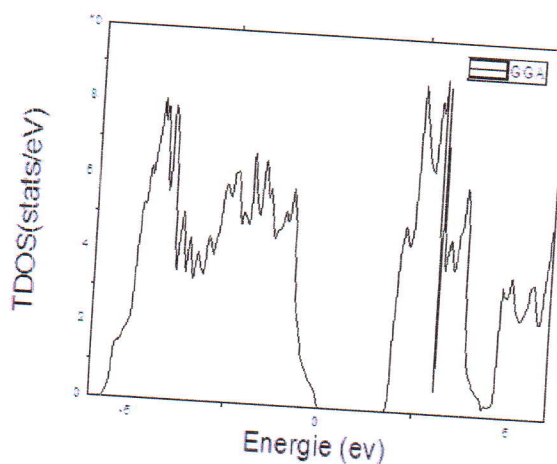
### III. 4. c. Densité d'états (DOS)

La densité d'états électroniques, (*Densité of States*) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Plus précisément, c'est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume du solide. Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque c'est une grandeur directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable. [2].

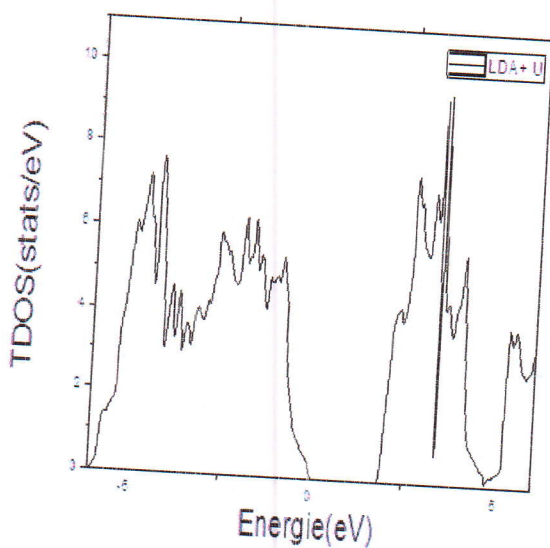
La figure III. 4 montre la variation de la densité d'état totale de  $\text{TiO}_2$  rutile en fonction de l'énergie calculée par différentes approximation. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.



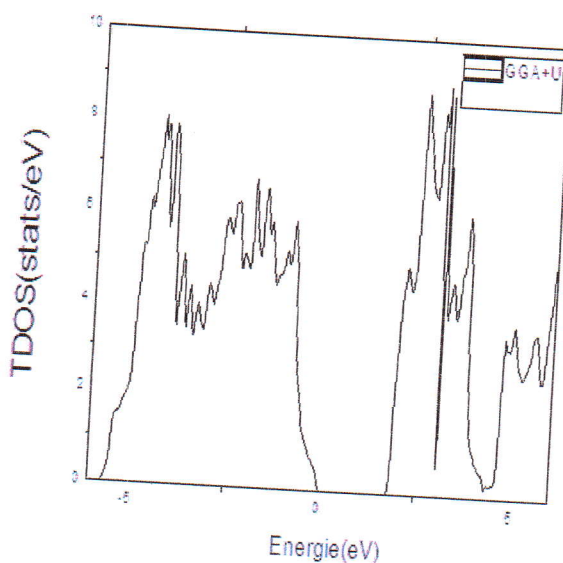
a) LDA.



b) GGA.



c) LDA+U



d) GGA+U

figure III.4. Variation de la densité d'état totale de  $\text{TiO}_2$  rutile en fonction de l'énergie calculée par différentes approximation : a) LDA, b) GGA, c) LDA+U et d) GGA+U.

Les résultats de densité d'états électroniques obtenus par les différentes approximations sont cohérents entre elles et avec d'autres résultats existants. La bande de valence est constituée principalement par les orbitales 2p de l'atome d'oxygène, tandis que la bande de conduction est formée par les états d délocalisés du titane.

A partir la densité d'état totale de  $TiO_2$  rutile on peut déterminer la densité d'état partielle de l'atome de titane et de oxygène les courbes ce dessous représentent cette densité d'état partielle en fonction de variation de l'énergie calculée par différentes approximations.

Les courbes de de densité d'etat partielle de l'atome de tittane et l'oxygène en fonction de l'énergie calculée par différentes approximation sont cohérent entre eux .D'après ces courbes nous notons que le niveau d'énergie du bas de la bande de valence de  $TiO_2$  rutile sont consiste par des orbital 2P d'atomes d'oxygène et en haut de bande de conduction  $TiO_2$  rutile forme de orbitale 3d des atomes de titane ces résultats sont on accorde au l'étude théorique de  $TiO_2$  rutile.

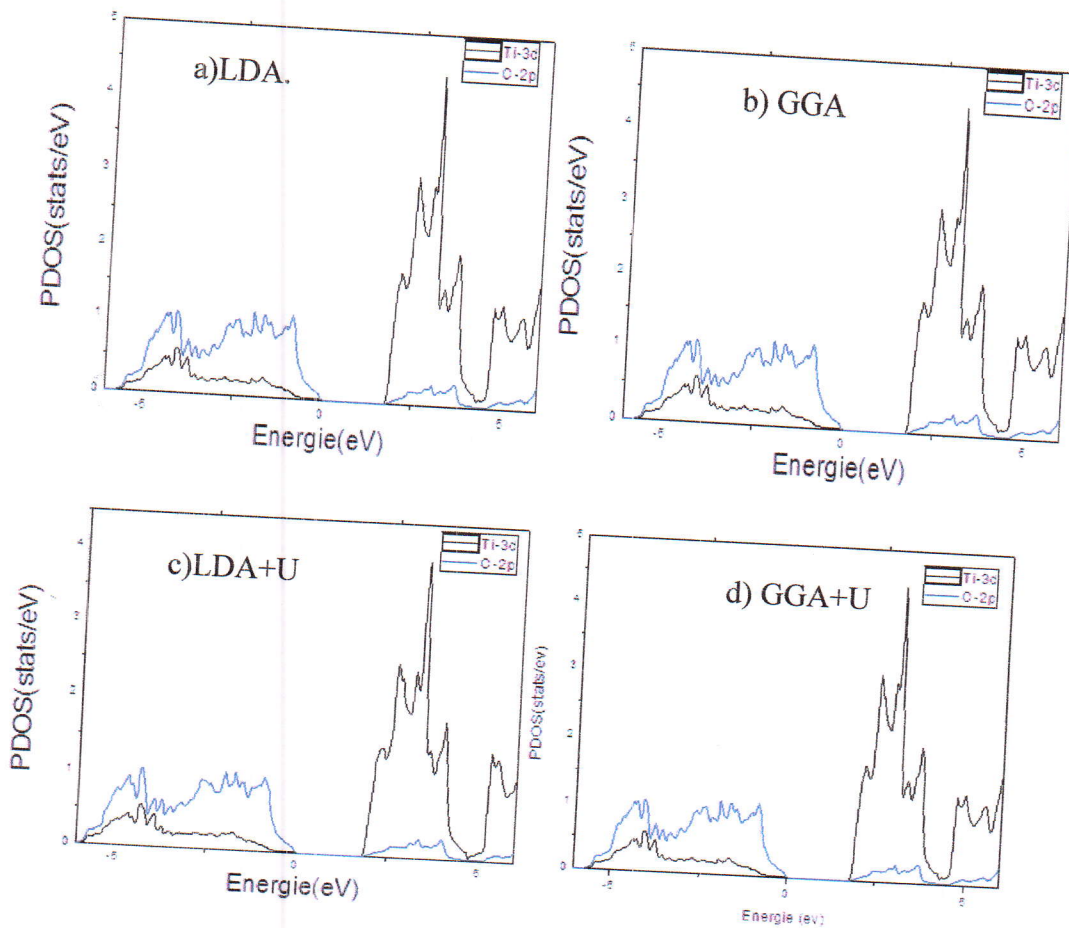


Figure III.5. Variation des PDOS en fonction de l'énergie calculée par différentes approximations : a) LDA, b) GGA, c) LDA+U d) GGA+U.

## Références

- [1] Fraoucene. Henia , Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de  $\text{TiO}_2$  nanotube 2013 université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [2] Hadron. Perron, simulation par la théorie de fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$  ,11 Juillet 2007 université Paris 11 Orsay.
- [3] Mcheri. Fatima, préparation et caractérisation des nano cristallites de  $\text{TiO}_2$  effets des conditions préparatoires, 2014, université de KasdiMerbah Ouargla.
- [4] Elhelli Saliha, contribution à l'étude structurale et physique de couche mince de  $\text{TiO}_2$  obtenues avec la méthode sol-gel ,11 Juin 2014, université de KasdiMerbah Ouargla.
- [5] Heider .Dehdouh, propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane effet de la concentration, 20 octobre 2009, université de Mentorie Constantine,
- [6]. Malika Labidi, étude des propriétés structurales, électronique des quaternaires, 2011 université Badji Mokhtar Annaba.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type n, il est considéré comme l'un des oxydes transparents les plus étudiés tant sur le plan fondamental que pratique pour ces propriétés captivantes.

Le but de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, et électroniques de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dans sa forme rutile en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé différentes approximations pour le traitement du terme d'échange corrélation.

Les résultats de calculs des paramètres structuraux de l'oxyde de titane rutile sont en bon accord avec les résultats de la littérature. On obtient un encadrement des valeurs expérimentales par les approximations LDA et GGA.

Les valeurs du Gap d'énergie calculées selon les différentes approximations (LDA, GGA et GGA+U, LDA+U) sont cohérentes, cependant elles sont toutes sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'erreur maximale commise par LDA, GGA et GGA+U, LDA+U est de 38%, 39%, 39% et 37% respectivement. Les courbes calculées par ces approximations montrent que  $\text{TiO}_2$  rutile possède un gap d'énergie directe.

Les résultats de densité d'états électroniques obtenus par les différentes approximations montrent que la bande de valence est constituée principalement par les orbitales 2p de l'atome d'oxygène, tandis que la bande de conduction est formée par les états délocalisés du titane.