

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



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

Mémoire de fin D'étude Master

Domaine : Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par

HAMDATNI Ines

Intitulée

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

Soutenue le : 22/06/2022

Sous la Direction de : Dr. DOGHMANE Malika

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, ma directrice de mémoire madame *Malika DOGHMANE*, Docteur à l'Université de 8 mai 1945 Guelma, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie spécialement madame *Sabah CHETTIBI* Maître de Conférence 'B' à l'université de Guelma, pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie *Mr. Rabie AMRAOUI* pour m'aider à réaliser les calculs.

Je remercie *Mr. GOUS* Docteur à l'université de Guelma pour ses conseils.

Je tiens à remercier ma meilleure amie *Dounia BENTEBOULA* qui a toujours été à mes côtés, son soutien inconditionnel et ses encouragements ont été d'une grande aide.

Je remercie vivement mes parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

الملخص

في هذه المخطوطة، استخدمنا نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحديد الخصائص التركيبية والإلكترونية والبصرية لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 في طور الروتيل الخاص به مطعما بالنيكل (Ni) كمعدن انتقالي والسيريوم (Ce) كمعدن أرضي نادر، وثنائي التطعيم (Ni, Ce)، تستند هذه الدراسة إلى FP-LAPW طريقة المنفذة في كود Wien2k، واستخدمنا تقريب GGA-PBE وتصحيح TB-mBJ.

أظهرت النتائج أن النيكل (Ni) و السيريوم (Ce) تسببوا في زيادة مستويات الطاقة فوق الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM) و بالتالي انخفاض قيمة فجوة الطاقة و منه زيادة نسبة امتصاص ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 للضوء المرئي، حيث وجدنا أن الأطياف الضوئية المشبعة بالنيكل و السيريوم معا تكشف استجابة اكبر للضوء المرئي مقارنة مع الأطياف المشبعة بالنيكل أو السيريوم فقط.

الكلمات المفتاحية: روتيل TiO_2 ، تحفيز ضوئي، ثنائي التطعيم، DFT، TB-mBJ، FP-LAPW.

Résumé

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile dopé au nickel (Ni) comme métal de transition et au cérium (Ce) comme métal de terre rare, et codopé au (Ni, Ce), cette étude est basée sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k, nous avons utilisés l'approximation GGA-PBE et la correction TB-mBJ.

Les résultats ont montré que le co-dopage au nickel (Ni) et cérium (Ce) induit des niveaux d'énergie d'impureté au-dessus du maximum de la bande de valence (VBM), et donc une diminution de l'énergie de gap et une amélioration de l'absorption du dioxyde de titane de la lumière visible. Tel que l'absorption de TiO_2 codopé avec le nickel et le cérium dans le domaine visible est plus élevé que l'absorption de TiO_2 dopé seulement avec le nickel ou avec le cérium.

Mots clés : DFT, TB-mBJ, FP-LAPW, TiO_2 rutile, la photocatalyse, Co-dopage.

Abstract

In this manuscript, we used density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic and optical properties of titanium dioxide TiO₂ in its rutile phase doped with nickel (Ni) as a transition metal and cerium(Ce) as a rare earth metal, and co-doped with (Ni, Ce), this study is based on the FP-LAPW method implemented in the Wien2k code, we used the GGA-PBE approximation and the TB-mBJ correction .

The results showed that co-doping with nickel(Ni) and cerium(Ce) induces impurity energy levels above the valence band maximum (VBM), and thus a decrease in the gap energy and an enhancement of the absorption of titanium dioxide from visible light. Such that the absorption of TiO₂ co-doped with nickel and cerium in the visible range is higher than the absorption of TiO₂ doped only with nickel or with cerium.

Keywords: DFT, TB-mBJ, FP-LAPW, TiO₂ rutile, photocatalysis, co-doping.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références	3
Chapitre1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	
1. Introduction	1
2. Approximation de Hartree-Fock.....	1
3. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	2
4. Méthode de Kohn-Sham.....	3
5. Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	5
5.1. Introduction.....	5
5.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	5
6. Approximations DFT disponibles.....	6
6.1. L'approximation de la densité locale LDA.....	6
6.2. Approximation de Gradient Généralisé (GGA).....	7
6.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	7
7. Le code Wien2k	8
8. Propriétés et caractéristiques	9
8.1. Propriétés structurales.....	9
8.2. Propriétés électroniques.....	10
8.2.1. La structure de bande.....	10
8.2.2. La densité d'état (DOS).....	11
8.3. Propriétés optiques.....	11
9. Conclusion	13
Références	14
Chapitre 2 : Etat de l'art de l'oxyde de titane TiO₂	
1. Introduction	17

2. Propriétés structurales de TiO ₂	17
3. Propriétés électroniques de TiO ₂	19
4. Propriétés optiques de TiO ₂	20
4.1. Fonction diélectrique.....	20
4.2. L'absorption et la transmission.....	22
5. Dopage de TiO ₂	22
5.1. Dopage avec des métaux de transition.....	23
5.2. Dopage aux terres rares.....	24
5.3. Co-dopage de TiO ₂	25
6. Applications de TiO ₂	25
7. Mécanisme de photo-activité de TiO ₂ pur et dopé.....	26
<u>Références.....</u>	28

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Ti_{1-x}A_xO₂ (A= Ni, Ce et x=0.125), et du composé Ti_{1-2x} A_xB_xO₂ (A=Ni, B=Ce et x =0.125).

1. Introduction.....	31
2. Méthode de calcul.....	31
3. Etude de TiO ₂ pure.....	32
3.1. Propriétés structurales.....	32
3.2. Propriétés électroniques.....	33
3.2.1. Structure de bande.....	34
3.2.2. Densité d'état.....	34
3.3. Propriétés optiques.....	36
3.3.1. Fonction diélectrique.....	36
3.3.2. L'absorption.....	37
4. Etude de composé Ti _{0.875} Ce _{0.125} O ₂	37
4.1. Propriétés structurales.....	37
4.2. Propriétés électroniques.....	39
4.2.1. Structure de bande.....	39

4.2.2. Densité d'état.....	40
4.3. Propriétés optiques.....	40
4.3.1. Fonction diélectrique.....	41
5. Etude de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$	41
5.1. Propriétés structurales.....	41
5.2. Propriétés électroniques	43
5.2.1. Structure de bande.....	43
5.2.2. Densité d'état	44
5.3. Propriétés optiques	45
5.3.1. Fonction diélectrique	45
6. Etude de composé $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$	45
6.1. Etude des propriétés structurales	45
6.2. Propriétés électroniques	47
6.2.1. Structure de bande.....	47
6.2.2. Densité d'état	48
6.3. Propriétés optiques	48
6.3.1. Fonction diélectrique	48
6.3.2. L'absorption.....	49
7. Application de TiO_2 dans la dissociation photocatalyse de l'eau.....	50
8. Conclusion.....	51
Références.....	52
Conclusion générale.....	53

Liste des figures

Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Figure 1 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II

Chapitre 2 : Etat de l'art de l'oxyde de titane TiO₂

Figure 2 : Structures cristallines du TiO₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Figure 3 : Structure de bande de rutile(a), anatase (b) et brookite (c).

Figure 4 : Partie réelle de la fonction diélectrique de TiO₂.

Figure 5 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de TiO₂.

Figure 6 : Transmittance et Absorbance de TiO₂ pour R rutile, B Brookite et A anatase.

Figure 7 : Mécanisme de photocatalyse de TiO₂ : $h\nu_1$: TiO₂ pur ; $h\nu_2$: TiO₂ dopé et $h\nu_3$: TiO₂ non dopé.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x=0.125), et du composé $Ti_{1-2x}A_xB_xO_2$ (A=Ni, B=Ce et x =0.125).

Figure 8 : Structure cristallin de TiO₂ pure.

Figure 9 : Variation de l'énergie en fonction de volume pour TiO₂ rutile.

Figure 10 : Structure de bande de TiO₂ rutile pure.

Figure 11 : Densité d'états de TiO₂ rutile pure a) TDOS, b) PDOS.

Figure 12 : Fonction diélectrique de TiO₂ a) partie réelle et b) partie imaginaire.

Figure 6 : spectres d'absorption du TiO₂ en fonction de l'énergie de photon.

Figure 7 : Structure cristalline de TiO₂ dopé au Ce.

Figure 8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Ti_{0.875}Ce_{0.125}O_2$.

Figure 9 : Structure de bande de $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$.

Figure 10 : Densité d'état de TiO_2 dopé au cérium a) TDOS b) TDOS.

Figure 11 : Fonction diélectrique du $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$: a) Partie réelle. b) Partie imaginaire.

Figure 12 : Structure cristalline de TiO_2 dopé au Ni.

Figure 13 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$.

Figure 14 : Structure de bande de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$.

Figure 15 : Densité d'état partielle de TiO_2 dopé au Ni.

Figure 16 : Fonction diélectrique a) partie réelle b) partie imaginaire.

Figure 17 : La structure cristalline de TiO_2 codopé au Ni+Ce.

Figure 18 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé

$\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$.

Figure 19 : Structure de bande de TiO_2 codopé au Ni+Ce.

Figure 20 : Densité d'état de TiO_2 codopé au Ni+Ce a) TDOS b) PDOS.

Figure 21 : La fonction diélectrique a) La partie réelle b) La partie imaginaire.

Figure 22 : Spectre d'absorption en fonction de l'énergie de TiO_2 pure, dopé au Ce, dopé au Ni, codopé au Ni+Ce.

Figure 23 : Dissociation photocatalyse de l'eau.

Liste des tableaux

Chapitre 2 : Etat de l'art de l'oxyde de titane TiO₂

Tableau 1 : Données sur la structure cristalline du TiO₂.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Ti_{1-x}A_xO₂ (A= Ni, Ce et x=0.125),t du composé Ti_{1-2x} A_xB_xO₂ (A=Ni, B=Ce et x =0.125).

Tableau 1 : Constantes de réseau a et c, module de compressibilité B de TiO₂ dans sa phase rutile.

Tableau 2 : Valeur d l'énergie de gap de TiO₂ pure.

Tableau 3 : Constantes de réseau a, c et module de compressibilité B de TiO₂ dopé au cérium.

Tableau 4 : Constantes de réseau a, c et module de compressibilité B de TiO₂ dopé au Nickel.

Tableau 5 : Constantes de réseau a, c et module de compressibilité B de TiO₂ codopé au Ni+Ce.

Introduction générale

La pollution de l'environnement est l'une des menaces les plus dangereuses auxquelles le monde est confronté de nos jours, c'est un problème universel et commun à tous les pays. Elle résulte des activités humaines, ce qui perturbe les opérations de routine vitales et provoque des changements catastrophiques[1].

Au cours des dernières années, le développement économique et l'émergence de nombreuses industries modernes, ont contribué à l'augmentation du taux de la pollution de l'environnement, mentionnons par exemple : La contamination de l'eau due aux déchets des usines et des mines, la pollution de l'air par l'oxyde de soufre et l'azote, ainsi que par les composés organiques utilisés dans l'installation des meubles maisons qui causent des maladies respiratoires et aussi, la contamination des aliments par des polluants industriels.

La recherche explore des techniques modernes pour se débarrasser des polluants et leurs effets nuisibles ainsi que pour trouver des solutions à ces problèmes environnementaux,

Parmi ces méthodes modernes, la photocatalyse, est une réaction chimique dans laquelle la lumière est utilisée comme activateur de la matière pour augmenter le taux de conversion des matériaux réactifs sans affecter cette matière ni l'épuiser, cette matière est connue sous le nom de photocatalyseur [2].

De nombreux photocatalyseurs sont découverts, notamment les semi-conducteurs tels que TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnO L'oxyde de titane, TiO_2 , compte parmi les photocatalyseurs les plus efficaces. [3], C'est un semi-conducteur transparent à large gap, il n'absorbe que l'UV à cause de sa largeur de bande d'énergie interdite importante (~ 3 eV) Ce matériau n'absorbe que très peu de la lumière visible qui représente (3%-4%) du spectre solaire.

Plusieurs études sont donc menées pour améliorer l'absorption dans le domaine du visible. En particulier, la stratégie la plus répandue consiste à diminuer l'énergie de gap par dopage de TiO_2 par des métaux de transitions, des terres rares, non-métaux, etc.[4].

Dans ce travail sont étudié, par simulation, les propriétés structurales, électroniques et optiques de TiO_2 pure dans sa phase rutile, dopé au Nickel ou au cérium et codopé au Nickel et Cérium ($\text{Ti}_{0.75} \text{Ni}_{0.125} \text{Ce}_{0.125} \text{O}_2$). La méthode utilisée est celle des ondes planes augmentées

linéarisée (FP_LAPW) implémentée dans le code Wien2k. L'approximation GGA_PBE sont employées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des généralités au sujet du code de calcul wien2k ainsi que les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique du dioxyde de titane, ses propriétés et ses applications.

Le troisième chapitre c'est la discussion des résultats de calculs.

Enfin, les résultats trouvés sont récapitulés dans une conclusion générale.

Références

- [1] <https://almoso3a.com>
- [2] www.hazemsakeek.net
- [3] Hirano, K., Suzuki, E., Ishikawa, A., Moroi, T., Shiroishi, H., & Kaneko, M. (2000). Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136(3), 157-161.
- [4] Fakhouri, H. (2011). *Dépôt de couches minces de TiO₂ par pulvérisation magnétron et stratégie de dopage à l'azote pour des applications photocatalytiques dans le visible* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

Chapitre1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionel Theory : DFT) est très populaire en physique computationnelle du solide depuis les années 1970, cependant, ce n'est que dans les années 1990 que les améliorations apportées à la méthode l'ont rendue suffisamment précise pour de nombreuses applications. La DFT est une théorie efficace pour calculer la structure électronique des atomes, molécules et solides. Son objectif est la compréhension quantitative des propriétés des matériaux à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique [1,2]. C'est aussi une manière intelligente de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps.

Au lieu de la fonction d'onde à plusieurs corps, la densité à un corps est utilisée comme variable fondamentale. La densité est alors une fonction de seulement trois coordonnées spatiales plutôt que les $3N$ coordonnées de la fonction d'onde.

2. Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [2] est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger, utilisant le principe variationnel, dans laquelle la fonction d'onde approchée puisse s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [2, 3] construit à partir de n fonctions d'onde à un électron en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{\text{élé}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1)$$

La fonction d'onde étant normalisée, alors l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2)$$

$$\text{Avec} \quad \begin{cases} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (3)$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, existant dans la méthode de Hartree, et K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui est une nécessité de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Pour déterminer la fonction $\psi_i(\vec{r})$, nous utilisons le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec la contrainte de normaliser la fonction d'onde.

$$\delta \left(E_{EF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0 \quad (4)$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, Ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$(\hat{T}_{\text{élé}} + \hat{V}_{\text{élé-nuc}} + \hat{V}_{\text{Hartree}} + \hat{V}_{\text{Ext}} + \hat{V}_{\text{Fock}}(\psi(\vec{r})))\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

Avec

$$\begin{cases} V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (6)$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron ε_i . Cet ensemble d'équations est auto-cohérent.

En 1927, grâce à Thomas [4] et Fermi [5] que la méthode a vu le jour. Bien que leurs approximations ne soient pas bien adaptées aux calculs de structure électronique. Dans leurs travaux antérieurs, Thomas et Fermi ont exclu les interactions entre les électrons, traitant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme une fonctionnelle de densité (locale). Les deux auteurs ont ignoré l'effet d'échange et corrélation généré entre les électrons, cependant ce défaut a été corrigé par Dirac [6].

3. Théorème de Hohenberg et Kohn

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois en 1964, par Hohenberg et Kohn, en deux théorème [7].

Théorème 1 : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé uniquement (à une constante près) par la densité de particules à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$

Ainsi, toutes les propriétés du système ne sont complètement données que par la densité de l'état fondamental Mais vous ne pouvez pas facilement trouver ce potentiel externe unique, nous savons seulement qu'il existe

$$\begin{array}{ccc}
 n_0(\mathbf{r}) & \leftarrow & \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 N, V_{ext}(\mathbf{r}) & \rightarrow & \Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)
 \end{array}$$

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ détermine le potentiel extérieur V_{ext} .

Théorème 2 : Il existe une fonctionnelle universelle $F[n(\mathbf{r})]$. Pour tout potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de $E[n(\mathbf{r})]$ et la densité qui minimise $E[n(\mathbf{r})]$ est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$

La densité est maintenant le descripteur fondamental du système

Reformulation de la mécanique quantique : une nouvelle équation de type Schrödinger, exprimée uniquement en termes de densité de charge

$$E_V[n'(\vec{r})] = F[n'(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} \geq E_0 \quad (7)$$

La fonctionnelle $E[n]$ seule est suffisant pour déterminer l'énergie et la densité exacte de l'état fondamental, il suffit de la minimiser par rapport à n .

4. Méthode de Kohn-Sham

Après une année de la publication de la théorie de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham ont développé une méthode de calcul d'état électronique dérivée de ce théorème, que l'on appelle la méthode Kohn-Sham [8]. Cette méthode stipule que la densité exacte de l'état fondamental peut être écrite comme la densité de l'état fondamental d'un système fictif de particules sans interaction. En pratique, cette révolution a permis d'effectuer certaines approximations, qui se sont avérées très satisfaisantes. Le système est remplacé par des particules interagissant les unes avec les autres qui obéissent à l'hamiltonien, facilement résolu par un système moins complexe. Kohn-Sham (KS) [8] écrit l'énergie exacte de l'état fondamental du système en interaction dans le potentiel V_{ext} sous une forme fonctionnelle qui ne dépend que de la densité électronique en

regroupant tous les termes complexes et difficiles à évaluer. Fonction de corrélation d'échange $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) = T_s(n) + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \quad (8)$$

T_s est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel. E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r}^2 - \vec{r}'^2|} \quad (9)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (10)$$

Le principe variationnel appliqué à l'équation (4) donne

$$\frac{\delta E(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (11)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ Ceci fourni la forme de Kohn et Sham pour l'équation de Schrödinger :

$$(\widehat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(\vec{r}) = 0 \quad (12)$$

ε_i Représente les valeurs propres et \widehat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif.

$$\widehat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\vec{r}) \quad (13)$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}^2))}{\delta n(\vec{r}^2)} \quad (14)$$

Les équations (9) et (11) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes.

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (15)$$

La résolution de ces équations permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}(n(\vec{r}))$ soit connue [9].

5. Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

5.1. Introduction

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est une méthode largement utilisée, une technique ab initio de pointe très robuste et précise avec une efficacité de calcul raisonnable pour simuler les propriétés électroniques des matériaux sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [10] est essentiellement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [11].

5.2. Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW développée par l'équipe de Schwarz [12] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions définies de la maille élémentaire d'une façon arbitraire la région I qui correspond à des sphères atomiques qui ne se recouvrent pas, de rayon R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), où une série de combinaisons linéaires de fonctions d'ondes radiales et angulaires est utilisée, alors que la région II est celle entre les sphères appelée aussi région interstitielle. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. (Figure 1). Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

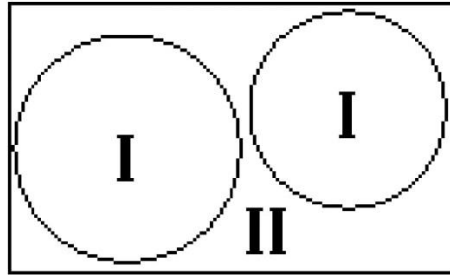


Figure 13 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II

[13]

6. Approximations DFT disponibles

6.1. L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation, elle est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, elle est basée sur l'idée d'un gaz homogène d'électrons, introduite par Kohn et Sham (1965), l'hypothèse est de pouvoir approximer la fonctionnelle d'échange corrélation E_{XC} sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{XC}(n(r))dr \quad (16)$$

Tel que $\varepsilon_{XC}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particules d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$, elle peut être décomposée en contributions d'échange $\varepsilon_x(n)$ et de corrélation $\varepsilon_c(n)$ comme suit :

$$\varepsilon_{XC}(n) = \varepsilon_x + \varepsilon_c(n(r)) \quad (17)$$

L'échange peut être calculé analytiquement et la corrélation n'a pas une expression analytique, elle peut être obtenue avec la méthode Monte et Carlo.

En tenant compte du spin c'est l'approximation de la densité de spin local (LSDA), la densité de charge est décomposée en deux termes :

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \uparrow + n(\mathbf{r}) \downarrow \quad (18)$$

et l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient :

$$E_{XC}^{LDSDA}(n \uparrow, n \downarrow) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow) d\mathbf{r} \quad (19)$$

La LDA généralement, surestime le gap électronique (40-50 %) mais sous-estime le paramètre de maille.

6.2. Approximation de Gradient Généralisé (GGA)

Le gaz d'électrons uniforme n'est pas un si bon modèle car dans les molécules, la densité d'électrons peut varier rapidement. La méthode la plus courante pour remédier la LDA, consiste à utiliser des fonctionnelles "non locales" à gradient corrigé. Ces fonctionnelles GGA (Approximation de Gradient Généralisé) dépendent à la fois de la valeur de la densité en chaque point de l'espace ainsi que du gradient de la densité c'est-à-dire sa première dérivée.

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (20)$$

Des ajustements empiriques sont introduits, dans certaines GGA, telle que BLYP, un paramètre est adapté à «l'échange exact» des énergies Hartree-Fock pour les atomes de gaz rares. La GGA-PBE est introduite pour satisfaire autant que possible les conditions connues de la fonction exacte, tout en faisant un compromis entre les solides et les molécules.

6.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Le potentiel de corrélation d'échange Becke-Johnson modifié a été proposé par Tran et Blaha en 2009 [14]. Il appartient à la famille méta-GGA et sa partie échange à la forme :

$$v_x^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cv_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (21)$$

Où $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ est la densité électronique, $t(\mathbf{r}) = \sum_i^N \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$ la densité d'énergie cinétique et

$$v_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x(\mathbf{r}) e^{-x(\mathbf{r})} \right) \quad (22)$$

est le potentiel d'échange de Becke-Russel (BR) [15], avec $x(\mathbf{r})$ calculé à partir de $\rho(\mathbf{r})$ et son gradient spatial et le Laplacien et $b(\mathbf{r}) = \sqrt[3]{x^3 e^{-x} / (8\pi\rho(\mathbf{r}))}$. Avec la corrélation LDA, telle que proposée à l'origine, l'ensemble du potentiel est appelé potentiel mBJ xc.

TB-mBJ [14] est testé sur différents types de solides difficiles à décrire théoriquement : semi-conducteurs non magnétiques, métaux de transition, oxydes et sulfures, métaux (Fe, Co, Ni et Cu), et isolants (anti)ferromagnétiques (par exemple, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$). Les résultats pour la bande interdite et d'autres grandeurs telles que le moment magnétique ou le gradient de champ électrique sont analysés en détail, notamment pour mieux comprendre le mécanisme qui conduit à des résultats améliorés (ou parfois pires) avec le potentiel TB-mBJ comparé aux approximations standard de densité locale et de gradient généralisé.

7. Le code Wien2k

Wien2k se compose d'un ensemble de programmes individuels, principalement écrits en Fortran 90, liés entre eux via des scripts tcsh-Shell. Avec cette structure, Wien2k est d'une part, très flexible pour exécuter un programme dédié à une tâche particulière, d'autre part, la tâche spécifique sera déterminée par des directives dans le fichier d'entrée, l'utilisateur doit savoir quel programme exécute cette tâche spécifique.

Wien2k peut être piloté soit à partir des commandes spécifiques (terminal), soit à l'aide d'une interface utilisateur graphique (GUI) basée sur le Web, appelée w2web, accessible par n'importe quel navigateur Web. Très probablement, un utilisateur expérimenté utilisera le terminal et explorera toutes les fonctionnalités avancées de Wien2k. Pour un débutant, l'interface graphique Web fournit un très bon point de départ et permettra également à l'utilisateur de maîtriser les commandes correspondantes [15].

L'utilisateur peut fournir quelques paramètres et exécuter les étapes suivantes en mode batch ou étape par étape :

- nn : Détermine les distances entre tous les atomes deux fois jusqu'à la distance de plus proche voisins. En outre, il vérifie les sphères qui se chevauchent et émet un message

d'erreur. Il vérifie également si des éléments identiques ont le même environnement et les regroupe éventuellement en ensembles équivalents.

- `sgroup` : Vérifie la structure et détermine le groupe d'espaces. Il regroupe les atomes en ensembles d'équivalents selon les positions de Wyckoff du groupe spatial correspondant. En outre, il vérifie et détermine la cellule la plus petite possible (primitive) et crée le fichier de structure correspondant si nécessaire.
- `Symmetry` : Trouve les opérations de symétrie du groupe spatial ainsi que le groupe ponctuel de symétrie de chaque atome. Il est donc responsable de la génération des harmoniques sphériques.
- `Istart` : Résout numériquement l'équation radiale de Dirac pour les atomes libres et crée des densités atomiques. En utilisant les valeurs propres (ou la localisation à l'intérieur des sphères atomiques) de tous les états atomiques, il les regroupe en états de cœur et de valence. Il sélectionne automatiquement les OL (Orbitales Locales) pour les états semi-core et écrit les paramètres d'énergie de départ E_ℓ dans `case.in1` (pendant le cycle SCF, ils sont recherchés et adaptés automatiquement pour assurer les meilleurs paramètres possibles dans tous les cas).
- `kgen` : Génère une maille équidistant décalé ou non décalé avec une densité spécifiée par l'utilisateur dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.
- `dstart` : Superpose les densités atomiques et crée la densité de départ pour le cycle SCF (Cycle Consistent Field).

8. Propriétés et caractéristiques

8.1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est la première étape importante. Car elle représente une clé de départ pour n'importe quel calcul basé sur les méthodes ab-initio. Par la suite, la connaissance des paramètres de maille et les positions atomiques, permettent d'accéder aux autres propriétés (optiques, électroniques, magnétiques, élastiques....).

Le calcul des propriétés structurales permet de déterminer le paramètre de maille (a), le volume de maille (V), le coefficient de compressibilité (B), la dérivé du coefficient de compressibilité (B') et l'énergie d'équilibre (E_{tot}).

Le paramètre du réseau est calculé, en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [16] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{\frac{1}{B'}} \quad (23)$$

La dérivé du coefficient de compressibilité B' est déterminer par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (24)$$

Donc Les courbes obtenues sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan.

8.2. Propriétés électroniques

L'importance de l'étude des propriétés électroniques d'un matériaux réside dans la connaissance du type de matériau et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différentes atomes du matériau [17]. La méthode FP-LAPW implémentée dans le code est utilisée pour calculer la structure de bande, la densité des charges et les densités d'états totales et partielles.

8.2.1. La structure de bande

Les valeurs propres d'énergie en fonction du vecteur k obtenues à la fin du calcul KS définissent la structure de bande. Le chemin k le long des lignes de symétrie élevée dans la ZB [16]. L'état électronique des solides (isolant, conducteur, semi-conducteur, semi-métal et autres) est déterminé à partir de la structure de bande, en analysant la répartition de bandes ainsi que la position de niveau de Fermi [17].

Dans l'étude des semi-conducteurs, un point important de la structure de bande est la largeur de la bande interdite (gap) [17], à savoir que les approximations LDA et GGA sous-estiment le gap, le potentiel d'échange modifié (mBJ) est alors utilisé pour le corriger [18].

8.2.2. La densité d'état (DOS)

La fonction de densité d'états décrit le nombre d'états disponibles dans un système et est essentielle pour déterminer les concentrations de porteurs et les distributions d'énergie des porteurs dans un semi-conducteur [18]. La densité d'état totale (TDOS) permet d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. On obtient ainsi les densités d'état partielles (PDOS) qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. En générale la densité d'état permet de comprendre la structure électronique d'un composé.

8.3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques a développé le domaine scientifique. Par exemple, *Albert Einstein, stimulé par l'idée que l'énergie lumineuse émise par un objet chaud n'est pas émise en continu mais en petits paquets appelés quanta, en 1905, il a démontré comment un solide, substance peut émettre des électrons sous l'influence du rayonnement de la lumière. Einstein dit aussi que dans tous les types de rayonnement, l'énergie est concentrée dans une quantité de lumière appelée photons* [9].

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites à partir de la connaissance de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est directement liée à la structure de bande électronique et peut être calculée en additionnant toutes les transitions possibles de l'état occupé à l'état inoccupé, en tenant compte des éléments de matrice dipolaire de transition appropriés à l'aide de l'expression suivante [19] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{\varepsilon, e} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (25)$$

L'intégrale est calculée sur la première zone de Brillouin.

$M_{cu}(k) = \langle u_{ck} | \delta \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$, (où δ est le vecteur potentiel définissant le champ électrique) sont les éléments de la matrice dipolaire pour les transitions directes entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et de la bande de conduction $u_{ck}(r)$, et l'énergie $\hbar_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ est l'énergie de transition correspondante [20].

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la transformation bien connue de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (26)$$

Où, P détermine la valeur principale de l'intégrale.

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul des fonctions optiques importantes telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en utilisant les expressions suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Généralement, il y a deux contributions à $\varepsilon(\omega)$, à savoir les transitions intrabandes et interbandes. En fait, la contribution des transitions intrabandes n'est cruciale que pour les métaux. Les transitions interbandes peuvent en outre être divisées en transitions directes et transitions indirectes. Ici, les transitions interbandes indirectes qui impliquent la diffusion de phonons et sont supposées ne donner qu'une petite contribution à $\varepsilon(\omega)$, peuvent être négligés [19].

Le module optique de WIEN2k utilise l'approximation de particules indépendantes (IPA) et calcule les transitions directes (en conservant k) entre les états $n'k$ occupés et inoccupés, où pour les deux états, des valeurs propres KS sont utilisées [15], [20].

La densité conjointe des états est modifiée par des probabilités de transition données par le carré des éléments de matrice de moment $M = \langle n'k | A \cdot p | nk \rangle$ entre ces états, qui déterminent l'intensité des spectres optiques par sélection dipolaire et de distinguer clairement entre les transitions optiques autorisées et interdites. A partir de la partie imaginaire résultante ε_2 de la fonction diélectrique, sa partie réelle ε_1 peut être obtenue par la transformation de Kramers-

Kronig. Des fonctions optiques supplémentaires telles que la conductivité, la réflectivité, l'absorption ou la fonction de perte peuvent également être calculées.

Dans un solide métallique, un terme Drude supplémentaire explique la contribution intrabande des électrons libres. Pour les semi-conducteurs, où l'écart DFT est souvent trop faible par rapport à l'expérience, un "opérateur scisor" est introduit pour corriger le gap énergétique. Cela semble compliqué mais ce n'est d'autre qu'un décalage des bandes inoccupées pour ajuster la bande interdite (trop petite), soit en utilisant la bande interdite expérimentale, soit, ab initio, en utilisant la bande interdite calculée avec TB-mBJ. Il convient de noter que TB-mBJ donne généralement de très bonnes bandes passantes, mais la bande passante des bandes de valence et de conduction est très faible et, par conséquent, les propriétés optiques avec TB-mBJ peuvent ne pas être très précises. , mais encore plus précis que le GGA standard[15].

9. Conclusion

La DFT est une approche générale des problèmes à plusieurs corps en interaction.

L'approche de Kohn-Sham la rend faisable

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises pour calculer les propriétés d'un matériau avec le code de calcul wien2k.

Les propriétés de l'état fondamental sont prédites avec un succès remarquable par LDA et GGAs (structures, phonon ~5%...)

Les excitations ne sont pas bien prédites par les approximations LDA, GGA (problème de bande interdite)

Les fonctionnelles dépendantes de l'orbite augmentent les écarts et s'accordent mieux expérimentalement.

Références

- [1] Kurth, S., Marques, M. A. L., & Gross, E. K. U. (2005). Electronic structure: Density functional theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 395-402.
- [2] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148.
- [3] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press. [4] L. Thomas, "On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles.," *Proc. R. Soc. London.*, vol. 114(768), pp. 561–576, 1927.
- [5] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1), 73-79.
- [6] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [7] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2), 561.
- [8] Herman, F., Van Dyke, J. P., & Ortenburger, I. B. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22(16), 807.
- [9] HATRAF, I. (2018). *Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux cubiques de types spinelles* (Doctoral dissertation). [10] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory*," *Weatherwise*, vol. 28, no. 6, pp. 276–283, 1975, doi: 10.1080/00431672.1975.9931783.
- [11] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [13] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60.
- [14] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [15] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7), 074101.
- [16] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme

pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.

- [17] MOKRANE, S. (2020). *Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites* (Doctoral dissertation). [18] J. G. I. of T. Calvin R. King, "Introduction to Microelectronics Theory," 2005.
- [19] Harmel, M., Khachai, H., Ameri, M., Khenata, R., Baki, N., Haddou, A., ... & Soyalp, F. (2012). DFT-based ab initio study of the electronic and optical properties of cesium based fluoro-perovskite CsMF₃ (M= Ca and Sr). *International Journal of Modern Physics B*, 26(32), 1250199.
- [20] Ambrosch-Draxl, C., & Sofo, J. O. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, 175(1), 1-14.

Chapitre 2 : Etat de l'art de l'oxyde de titane TiO₂

1. Introduction

Depuis des décennies, le dioxyde de titane de formule TiO_2 est utilisé dans l'industrie comme pigment dans les peintures, comme colorant dans les cosmétiques tels que les crèmes solaires et les dentifrices, dans les produits pharmaceutiques et dans l'industrie alimentaire. Il est également utilisé dans de nombreuses applications liées à ses propriétés photocatalytiques. Le dioxyde de titane est considéré chimiquement comme non toxique et peu coûteux car les techniques de sa synthèse à partir de ressources minérales sont relativement simples. De plus, ses propriétés diélectriques et semi-conductrices en font un matériau important dans les appareils électroniques et également un capteur de gaz potentiel.

Depuis 1950, le marché mondial des charges minérales à base de TiO_2 est dominé par la production de pigments, environ 90 % de ces pigments sont utilisés dans les peintures, les matières plastiques et les papiers. Le pourcentage restant est utilisé dans des applications très diverses [1].

Le dioxyde de titane TiO_2 se trouve essentiellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile, ce dernier étant la phase thermodynamiquement stable.

Dans ce chapitre nous passons en revue les propriétés physiques telles que structurales, électroniques et optiques de TiO_2 ainsi que l'effet du dopage et du co-dopage sur ces propriétés et finalement les applications de TiO_2 principalement en photocatalyse.

2. Propriétés structurales de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2), également connu sous le nom d'oxyde de titane, est un matériau photocatalytique important qui existe sous la forme de deux polymorphes principaux, l'anatase et le rutile ayant une coordination tétragonale. La présence de l'une de ces phases ou des deux a un impact significatif sur les performances photocatalytiques du matériau. La brookite (orthorhombique) est un autre polymorphe communément connu de TiO_2 mais il est difficile à produire.

Les structures du rutile, de l'anatase et de la brookite peuvent être discutées en termes d'octaèdres (TiO_6^{6-}). Les trois structures cristallines diffèrent par la distorsion de chaque octaèdre et par les schémas d'assemblage des chaînes octaédriques. L'anatase peut être considérée comme

constituée d'octaèdres reliés par leurs sommets, dans le rutile, les arêtes sont connectées et dans la brookite, les sommets et les arêtes sont connectés (figure1).

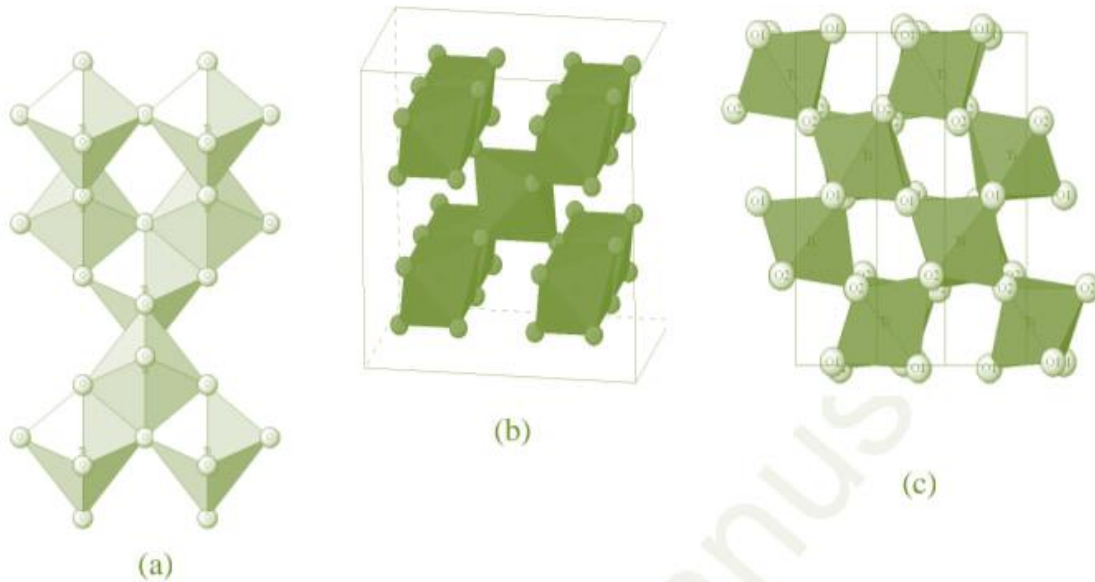


Figure 14: Structures cristallines du TiO_2 anatase (a), rutile (b) et brookite (c)

La longueur moyenne de la liaison Ti-O est de 1,93 Å Anatase, Rutile 1,96 Å, Brookite 1,87 Å, [2]

Le tableau ci-dessous représente des données sur la structure cristalline du TiO_2 .

Tableau 1 : Données sur la structure cristalline du TiO_2 [2]

	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Paramètre de maille (Å)	$a = 4.5936$ $c = 2.9587$	$a = 3.784$ $c = 9.515$	$a = 9.184$ $b = 5.447$
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Molécule (cellule)	2	2	4
Volume de molécule (Å ³)	31.2160	34.061	32.172
Densité (g.cm ⁻³)	4.13	3.79	3.99

3. Propriétés électroniques de TiO_2

La structure électronique de la bande d'énergie selon la représentation de la dispersion d'énergie en fonction du vecteur d'onde du semi-conducteur TiO_2 varie d'une phase à l'autre. En effet, la bande interdite (band gap) peut être "indirecte" c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se situent à des valeurs différentes du vecteur k ou "directe" l'onde k sur le diagramme $E(k)$ lorsque les deux valeurs sont proches du vecteur (figure 2). La bande de valence et la bande de conduction sont constituées de l'état p de l'oxygène et de l'état d du titane respectivement.

Ainsi, le dioxyde de titane sous forme anatase a une bande interdite de 3,26 eV (380 nm), sa forme rutile a une bande interdite de 3,05 eV (407 nm) et enfin sa forme brookite a une bande interdite de 3,14 eV (395 nm)[3].

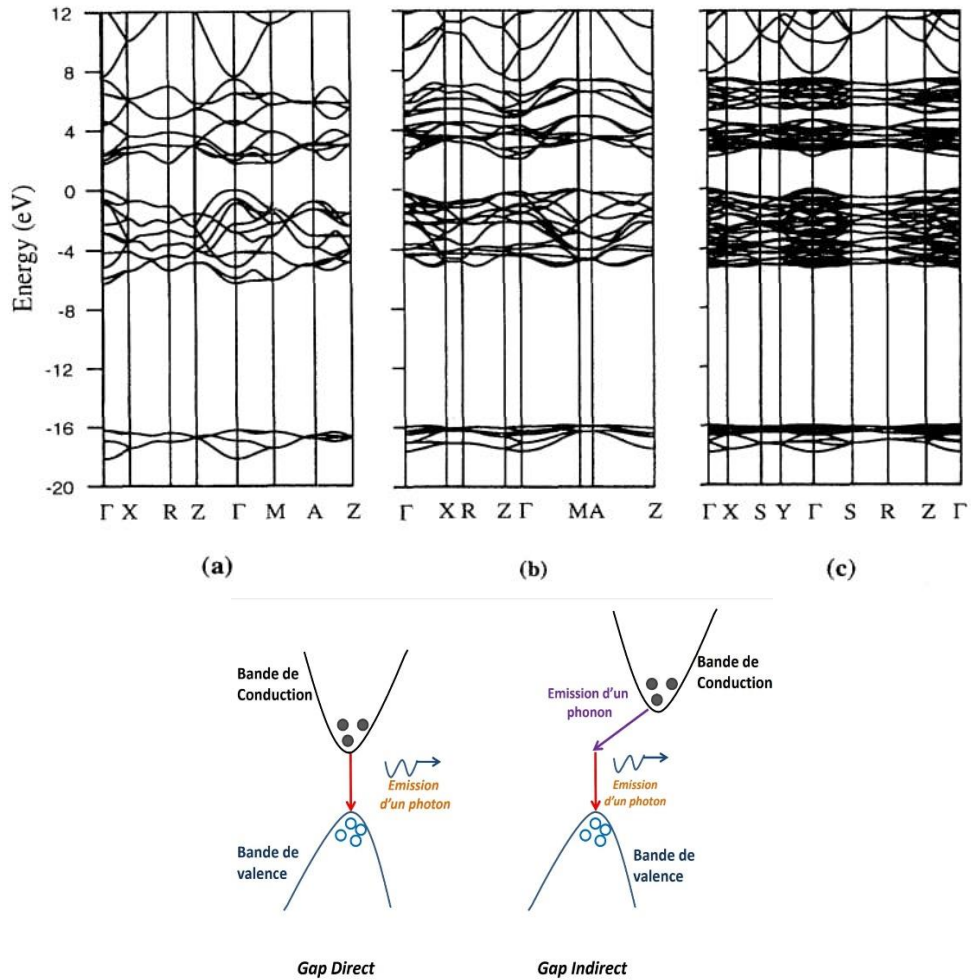


Figure 15 : Structure de bande de rutile(a), anatase (b) et brookite (c) [3]

4. Propriétés optiques de TiO₂

4.1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques sont déterminées à partir de la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

A titre d'exemple, la figure 3 donne la partie réelle de la fonction diélectrique, calculée pour le rutile (R- ϵ_1), la brookite (B- ϵ_1) et l'anatase (A- ϵ_1). On observe que pour des énergies supérieures à 6.9eV, l'anatase change son comportement d'un semi-conducteur en métal ; Ce phénomène se produit à 7,46 eV pour la brookite et 7,52 eV pour le rutile.

Les valeurs des constantes diélectriques $\epsilon_1(0)$ de l'anatase, rutile et brookite sont : 5.12 , 5.51 , 5.20 respectivement [4].

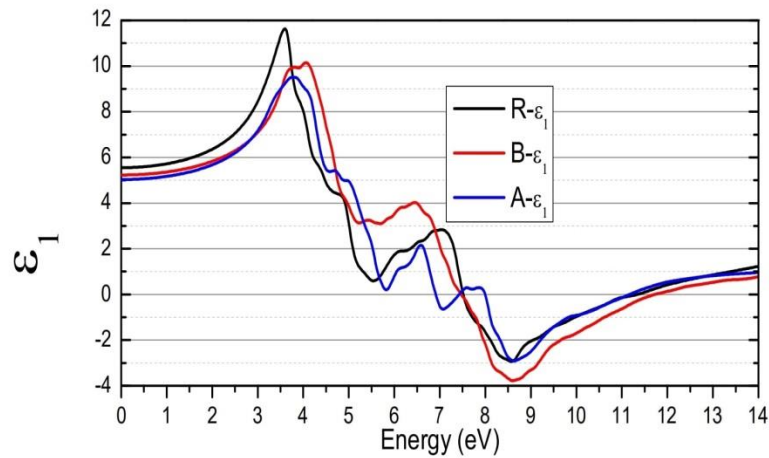


Figure 16 : Partie réelle de la fonction diélectrique de TiO_2 . [4]

Les parties imaginaires pour la brookite, l'anatase et le rutile sont représenté sur la figure 4, par les graphiques I-B, I-A, I-R respectivement.

La partie imaginaire décrit l'absorption du matériau, le gap optique passe de 3,1eV pour le rutile, de 2,85eV pour l'anatase et de 3.26eV pour la brookite. Présence de pics dans le domaine UV pour l'anatase, rutile et brookite à 4 eV, 3.8 eV et 4.3 eV [4].

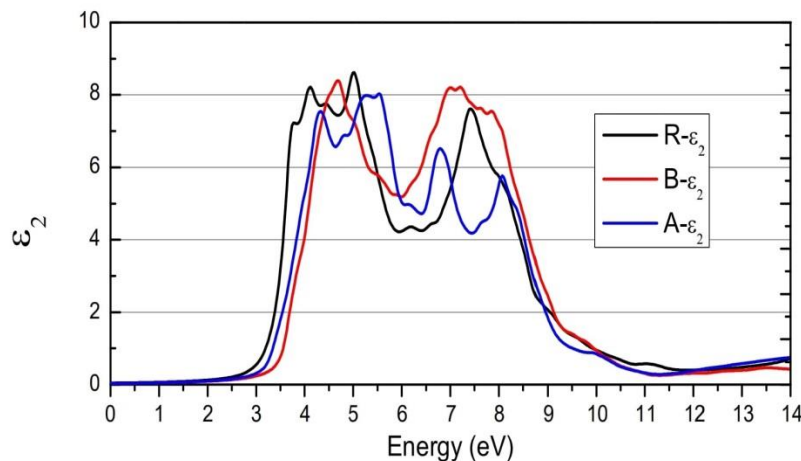


Figure 17 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de TiO_2 . [4]

4.2. L'absorption et la transmission

Le coefficient de transmission T est calculé à partir du coefficient d'absorption α et le coefficient de réflexion R et la taille de l'épaisseur de l'échantillon d : $T = (1 - R)^2 e^{(-\alpha d)}$.

La figure 5 représente, aussi à titre d'exemple l'absorbance et la transmission calculées à titre de comparaison pour les trois phases anatase, rutile et brookite dans le domaine des énergies proche UV et IR.

On peut observer que la transmission de brookite dans le domaine visible est plus élevée que la transmission de l'anatase, et le contraire dans le domaine infrarouge mais ils sont très proches, et le rutile a la transmission la plus faible dans les deux domaines.

L'absorbance du rutile dans le domaine UV est plus élevée que l'absorbance de l'anatase et le brookite a l'absorption la plus faible, tout revient à zéro pour longueur d'onde 500 nm.[4]

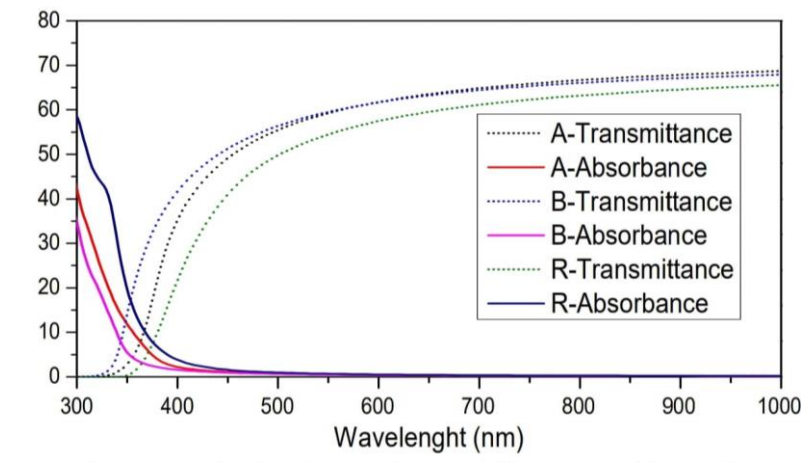


Figure 18 : Transmittance et Absorbance de TiO_2 pour R rutile, B Brookite et A anatase[4]

5. Dopage de TiO_2

Le dopage de TiO_2 est une approche importante dans l'ingénierie des bandes interdites pour modifier la réponse optique des photocatalyseurs à semi-conducteurs. L'objectif principal du dopage est la diminution de la bande interdite ou l'introduction d'états intra-bande interdite, ce qui se traduit par l'absorption de plus de lumière visible. Le dopage peut conduire à des systèmes photocatalytiques qui présentent une efficacité accrue [5]. Il est souhaitable de maintenir l'intégrité de la structure cristalline du photocatalyseur tout en modifiant sa structure électronique par dopage[2].

5.1. Dopage avec des métaux de transition

Les ions de métaux de transition peuvent fournir des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite d'un semi-conducteur. Le transfert d'électrons de l'un de ces niveaux vers la bande de conduction nécessite une énergie photonique plus faible que dans le cas d'un semi-conducteur non modifié. [6,7]. Ainsi l'amélioration du taux de photoréduction en dopant un semi-conducteur avec des ions métalliques peut produire un photocatalyseur avec un rapport de vitesse de piégeage sur recombinaison amélioré. Cependant, lorsque des ions ou des oxydes métalliques sont incorporés dans TiO_2 par dopage, les niveaux d'énergie des impuretés formées dans la bande interdite de TiO_2 peuvent également conduire à une augmentation du taux de recombinaison entre les électrons photogénérés et les trous.

Les réactions photocatalytiques ne peuvent se produire que si l'électron et le trou piégés sont transférés à la surface du photocatalyseur. Cela signifie que les ions métalliques doivent être dopés près de la surface du photocatalyseur pour permettre un transfert de charge efficace. Dans le cas d'un dopage à forte concentration, les ions métalliques peuvent se comporter comme des centres de recombinaison [3].

TiO_2 a été dopé avec de nombreux métaux de transition, nous prenons comme exemple TiO_2 dopé au Nickel tel que dans l'article de la référence [8] des nanotubes de TiO_2 dopé au nickel (Ti-Ni-O) de différents alliages Ti-Ni sont préparés par anodisation et recuit à des températures élevées et rapportant leurs performances de séparation de l'eau (PEC water splitting). Le dopage au nickel peut améliorer l'absorption de la lumière et faciliter la séparation des paires électron-trou photo-excitées. Les nanotubes fabriqués à partir d'un alliage Ti-1% en poids de Ni et recuits à 550 °C ont montré de meilleurs résultats par rapport à l'alliage Ti-10% en poids de Ni. L'efficacité de photoconversion était de 0,67 %, soit 3,35 fois celle de l'efficacité de photoconversion du dioxyde de titane non dopé. Il est possible de fabriquer des nanotubes Ti-Ni-O haute performance sur des alliages Ti-Ni et de les utiliser comme photo anode pour améliorer PEC de séparation de l'eau.

Une autre étude théorique [9] des propriétés électronique, de TiO_2 dans les deux phases anatase et rutile dopé au Ni, qui ont été calculées et simulées avec succès par une méthode de pseudo potentiel à onde plane basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats de calculs indiquent que l'anatase et le rutile dopés par substitution de O et Ti à Ni ont

une série de niveaux d'énergie d'impureté apparaissant dans la bande interdite, ce qui peut être responsable du décalage vers le rouge du bord d'absorption optique et de l'activité photocatalytique de la lumière visible.

5.2. Dopage aux terres rares

La structure, la morphologie et les propriétés optiques des nanoparticules de TiO_2 peuvent être considérablement influencées par l'ajout de petites quantités d'ions de terres rares RE^{3+} , ces nanostructures offrent de nouvelles options à la gamme déjà large d'utilisations importantes du TiO_2 . Dans le TiO_2 dopé aux ions RE^{3+} (La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} ...), la phase anatase est stabilisée à des températures moyennes puisque la température de transformations de phase se déplace vers des valeurs plus élevées. La réduction de la taille des cristallites est facilement observée et le dopage induit une structure à surface spécifique élevée par rapport à celle de l'anatase non dopé. Ainsi, les performances photocatalytiques de la nanopoudre s'améliorent avec l'ajout de RE^{3+} en petites concentrations[9].

Les propriétés optiques sont également altérées. La modification de la densité des états des matériaux après l'incorporation d'ions RE^{3+} dans TiO_2 provoque des changements dans l'absorption des matériaux qui peuvent être clairement mis en évidence à partir des spectres d'absorption optique. Les ions de terres rares peuvent être incorporés à trois sites différents dans la structure du TiO_2 : ils peuvent remplacer l'ion Ti^{4+} dans la volume de la particule (substitution), se placer dans un site vacant (insertion), mais ils résident généralement près de la surface dans des sites à faible symétrie [10].

Le dopage au cérium dans le réseau de l'oxyde de titane déplace la position de son bord d'absorption fondamental vers la plus grande longueur d'onde et réduit son énergie de bande interdite afin qu'il puisse absorber l'énergie d'une grande partie de la lumière visible. L'analyse DRX ne montre aucun changement dans la structure cristalline du TiO_2 après dopage avec différentes concentrations de Ce indiquant un matériau polycristallin monophasé. L'analyse MET montre que les particules ont une taille comprise entre 9 et 14 nm. la constante diélectrique et la perte diélectrique diminuent avec l'augmentation de la fréquence [11].

L'étude de TiO_2 dopé au Ce avec la DFT à l'aide des approches PBE, PBE+U et B3LYP montre que la présence de cérium conduit à une légère augmentation de la bande interdite, avec une perturbation locale sur la structure atomique [12].

5.3. Co-dopage de TiO₂

Le co-dopage de TiO₂ peut être utilisé comme un moyen efficace d'améliorer la séparation des charges. Vasiliu et al. [13] ont rapporté que le TiO₂ dopé au Fe et Eu présentait un décalage vers le rouge dans son spectre d'absorption et une photoactivité élevée pour les réactions de dégradation et d'oxydation catalytique du styrène et du phénol, respectivement, lorsqu'il était exposé à la lumière visible.

Du TiO₂ codopé Cu/N a été préparé par la méthode sol-gel, afin d'étudier son efficacité pour éliminer les composés hydrocarbonés polyaromatiques (le phénanthrène comme composé modèle). La DRX indique que tous les échantillons ont la structure de la phase anatase et que la taille des cristallites diminuait avec le dopage. Les études de photocatalyse ont révélé une excellente efficacité pour éliminer le composé phénanthrène d'une solution aqueuse. Il présentait une photo dégradation maximale de 96 % en 120 minutes d'irradiation sous lumière visible. De plus, l'activité photocatalytique la plus élevée est celle de TiO₂ codopé Cu/N par rapport à TiO₂ pur [14].

Une étude systématique de la structure électronique et des états de bande interdite est menée pour analyser le dopage et le co-dopage du TiO₂ dans la phase rutile avec Rh et Nb, avec l'approche DFT+U. Le co-dopage induit un transfert d'électrons des états induits par Nb vers les états Rh-4d qui supprime la formation de Rh⁴⁺, conduisant ainsi à une réduction des centres de recombinaison et à la formation de Rh³⁺ plus stable. Une combinaison de la réduction de la bande interdite de 0,5 eV et de l'élimination des états de la bande interdite qui tiennent compte des centres de recombinaison fait du TiO₂ codopé (Rh, Nb) un photocatalyseur plus efficace et plus stable [15].

6. Applications de TiO₂

Le dioxyde de titane est connu pour être approprié dans un large éventail de domaines technologiques importants, en énergie sous forme d'électrolyse de l'eau pour générer de l'hydrogène. Également en solaire, Pour les applications de cellules solaires, la structure anatase est préférée au rutile, car l'anatase présente une mobilité électronique plus élevée, une constante diélectrique inférieure, une densité et une température de dépôt plus basse. De plus, le TiO₂ a des applications environnementales pour la purification de l'air, Il est utilisé en biomédecine comme pour les revêtements auto-stérilisants, et enfin, en optique et optoélectronique [16].

Le dioxyde de titane a un indice de réfraction élevé dans les phases rutile et anatase, ce qui se traduit par une réflectivité des surfaces élevée. Il est donc utilisé comme pigment blanc dans les peintures, colorants alimentaires, cosmétiques, dentifrices et autres cas dans lesquels la coloration blanche est voulue. Cependant, les peintures utilisent des liants polymères pour fixer le pigment et au contact avec l'oxyde de titane, l'oxydation du polymère peut être accélérée par l'effet photocatalytique de TiO₂ lorsqu'il est exposé à la lumière. Ce dernier renforce l'effet de dégradation directe des polymères induite par les rayons ultraviolets (UV) ou solaires [16].

7. Mécanisme de photo-activité de TiO₂ pur et dopé

L'activité photocatalytique est initiée par la présence de radicaux adsorbés à la surface du matériau. Ces radicaux sont des espèces très oxydantes possédant des électrons libres et pouvant se former via une molécule d'eau ou d'oxygène adsorbée réagissant avec les électrons et les trous photogénérés. Ces derniers sont générés lorsque l'oxyde absorbe une irradiation ayant une énergie supérieure à la bande interdite optique (pour le TiO₂ pur ~ 3,2 eV correspondant à des longueurs d'onde UV de 290 ~ 380 nm). Ensuite, les électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière eux des trous photo-générés dans la bande de conduction. Les électrons dans la bande de valence agissent comme agents réducteurs pour les accepteurs d'électrons, et les trous sont responsables de l'oxydation des donneurs d'électrons. Par conséquent, tous les phénomènes photo-induits impliquent des réactions redox liées à la surface [16].

Les équations ci-dessous donnent un exemple des mécanismes les plus couramment utilisés pour décrire la photo-génération de radicaux réactifs et leur activité, en solution aqueuse ou en milieu gazeux :



Où :

Les points représentent les électrons non-appariés, h^+ représente le trou photo-généré dans la bande de valence et e^- sont les électrons photo-générés dans la bande de conduction.

La génération de porteurs de charges positives et négatives par irradiation UV/Visible est en concurrence avec la tendance à la recombinaison. Le titane a un taux relativement lent de

recombinaison des porteurs de charge par rapport à d'autres semi-conducteurs, tels que Fe_2O_3 , en raison d'une meilleure diffusion des trous dans TiO_2 . La séparation des porteurs peut être améliorée via la présence d'états localisés dans la bande interdite de TiO_2 qui peuvent piéger les électrons ou les trous photo-générés.

La photo-activité de la lumière visible du TiO_2 dopé au métal peut s'expliquer par un décalage de la bande de valence (réduction de la bande interdite) ou de nouveaux niveaux d'énergie produits dans la bande interdite du TiO_2 . Ces derniers niveaux pourraient être créés par dopage avec des métaux (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) dans la matrice TiO_2 où les électrons peuvent être excités de l'état de défaut vers la bande de conduction TiO_2 par des photons d'énergie égale ou supérieure à $h\nu_2$ [16].

L'avantage supplémentaire du dopage au métal de transition est le piégeage amélioré des électrons pour inhiber la recombinaison électron-trou pendant l'irradiation. La diminution de la recombinaison des porteurs de charge se traduit par une photo-activité améliorée. De plus, le dopage avec des non-métaux (N, S, C, B, P, I, F) peut conduire à la formation de niveaux d'énergie d'impuretés isolées au-dessus de la bande de valence. Ainsi, l'absorption de photons ayant des énergies supérieures à $h\nu_3$ excite les électrons de ce niveau d'énergie d'impureté vers la bande de conduction [16].

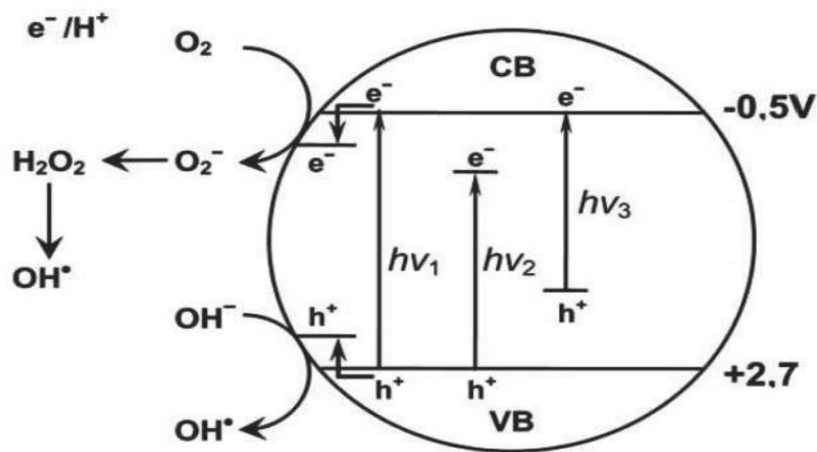


Figure 19: Mécanisme de photocatalyse de TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 pur ; $h\nu_2$: TiO_2 dopé et $h\nu_3$: TiO_2 non dopé [16]

Références

- [1] P. BLANCHART (2019). Dioxyde de titane - Propriétés et applications.
- [2] Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *chinese science bulletin*, 56(16), 1639-1657.
- [3] Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023.
- [4] 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. In *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)* (pp. 1-5).
- [5] Carp, O. H. (2004). CL, and Reller, A. *Prog. Solid State Chem*, 32, 33.
- [6] et al Szaciłowski K, Macyk W, Drzewiecka-Matuszek A, “Bioinorganic photochemistry: Frontiers and mechanisms,” *Chem Rev*, 2005.
- [7] Wang, C., Ao, Y., Wang, P., Hou, J., Qian, J., & Zhang, S. (2010). Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. *Journal of Hazardous materials*, 178(1-3), 517-521.
- [8] Dong, Z., Ding, D., Li, T., & Ning, C. (2018). Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 443, 321-328.
- [9] Lin, Y. M., Jiang, Z. Y., Zhu, C. Y., Hu, X. Y., Zhang, X. D., & Fan, J. (2012). Visible-light photocatalytic activity of Ni-doped TiO₂ from ab initio calculations. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 746-750.
- [10] Đorđević, V., Milićević, B., & Dramićanin, M. D. (2017). Rare earth-doped anatase TiO₂ nanoparticles. *Titanium Dioxide*.
- [11] Malik, A., Hameed, S., Siddiqui, M. J., Haque, M. M., & Muneer, M. (2013). Influence of ce doping on the electrical and optical properties of TiO₂ and its photocatalytic activity for the degradation of remazol brilliant blue R. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- [12] A. R. Albuquerque, A. Bruix, M. G. Santos, J. R. Sambrano, & F. Illas. (2014) .cedopedDFT.
- [13] Vasiliu, F., Diamandescu, L., Macovei, D., Teodorescu, C. M., Tarabasanu-Mihaila, D., Vlaicu, A. M., & Parvulescu, V. (2009). Fe-and Eu-doped TiO₂ photocatalytical materials prepared by high energy ball milling. *Topics in Catalysis*, 52(6), 544-556.
- [14] Zhao, Z., Omer, A. A., Qin, Z., Osman, S., Xia, L., & Singh, R. P. (2020). Cu/N-codoped TiO₂ prepared by the sol-gel method for phenanthrene removal under visible light

irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 17530-17540.

- [15] Ghuman, K. K., & Singh, C. V. (2013). A DFT+ U study of (Rh, Nb)-codoped rutile TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(8), 085501.
- [16] Fakhouri, H. (2011). *Dépôt de couches minces de TiO₂ par pulvérisation magnétron et stratégie de dopage à l'azote pour des applications photocatalytiques dans le visible* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ (A= Ni, Ce et x=0.125), et du composé $\text{Ti}_{1-2x}\text{A}_x\text{B}_x\text{O}_2$ (A=Ni, B=Ce et x =0.125).

1. Introduction

Les semi-conducteurs ont reçu une attention considérable due à leurs utilisations dans les différents domaines de notre vie quotidienne. Ils sont utilisés en tant que solution potentielle pour l'énergie propre et pour la dégradation photocatalytique des polluants dangereux dans l'environnement.

Les couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) sont conçues dans les cellules photo-électrochimiques, car elles ont la capacité de photo-dissocier l'eau et de produire un photocourant pour la production d'hydrogène. Depuis 1970, de nombreux efforts ont été faits pour explorer des matériaux appropriés et pour optimiser leurs configurations de bandes d'énergie pour des applications photocatalytiques.

Dans ce contexte et pour améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2 , nous avons dopé cet oxyde par un métal de transition et/ou un métal terres rares. Pour atteindre ce but nous avons utilisé l'approximation GGA_PBE pour explorer les propriétés structurales et GGA_PBE + mBJ pour calculer les propriétés électroniques de l'oxyde de titane TiO_2 pure, dans sa phase rutile, ainsi que TiO_2 dopé au nickel ou au cérium et co-dopé au Ni+Ce.

2. Méthode de calcul

Les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO_2 pure et dopé au nickel ou au cérium et codopé au nickel et cérium sont étudiées avec le logiciel Wien2k par la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP_LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Tous les calculs des propriétés structurales sont effectués à l'aide de l'approximation du gradient généralisé dans le paramétrage de Perdew_Burke_Erenerhof (GGA_PBE) tandis que pour investiguer les propriétés électroniques. Nous avons utilisés l'approximation GGA_PBE corrigée par le potentiel mBJ.

Pour l'étude de dopage, nous avons adopté une super cellule de 24 atomes dans laquelle la substitution de l'atome de titane Ti par le dopant correspond à 12.5% et 25% de la concentration si le Ti est remplacé seulement par un atome de Ni ou Ce ou bien par les deux atomes respectivement.

Les états de valences des éléments utilisés sont : Ti ($4s^23d^2$) ; O ($2s^22p^4$) ; et Ce ($4f^15s^25p^65d^26s^2$), et l'énergie de séparation des états de valence et les états de cœur est -0.6 eV.

Les rayons Muffin Tin R_{MT} utilisés pour les atomes de Ti, O, Ni et Ce sont : 1.84 ; 1.62 ; 1.88 ; 1.88 u.s. respectivement.

Le nombre de K-point (point de vecteur d'onde) est 100 pour les TiO_2 dopé et codopé ; $K_{max}=7$.

3. Etude de TiO_2 pure

3.1. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales et l'étude de stabilité du matériau étudié est la première étape fondamentale dans tout calcul. Il est possible de calculer l'énergie totale avec certaines approximations, telles que la densité locale (*LDA*) et du gradient généralisée (*GGA*).

Les constantes de réseau et le module de compressibilité sont calculés, pour le TiO_2 dans sa phase rutile avec les positions Wyckoff Ti (0, 0, 0) ; ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et O \pm (u, u, 0) ; \pm (u + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ - u, $\frac{1}{2}$) *fig.1*, selon l'équation d'état de Murnaghan.

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée.

Les propriétés structurales de TiO_2 pur sont obtenues par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO_2 dans sa structure tétragonale (*fig.2*)

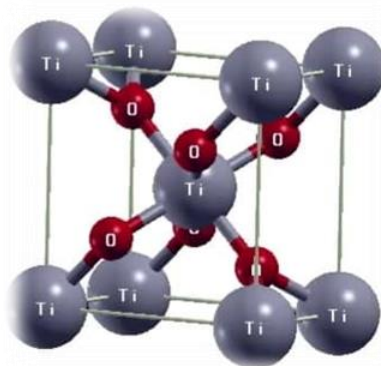


Figure 20 : Structure cristallin de TiO_2 pure

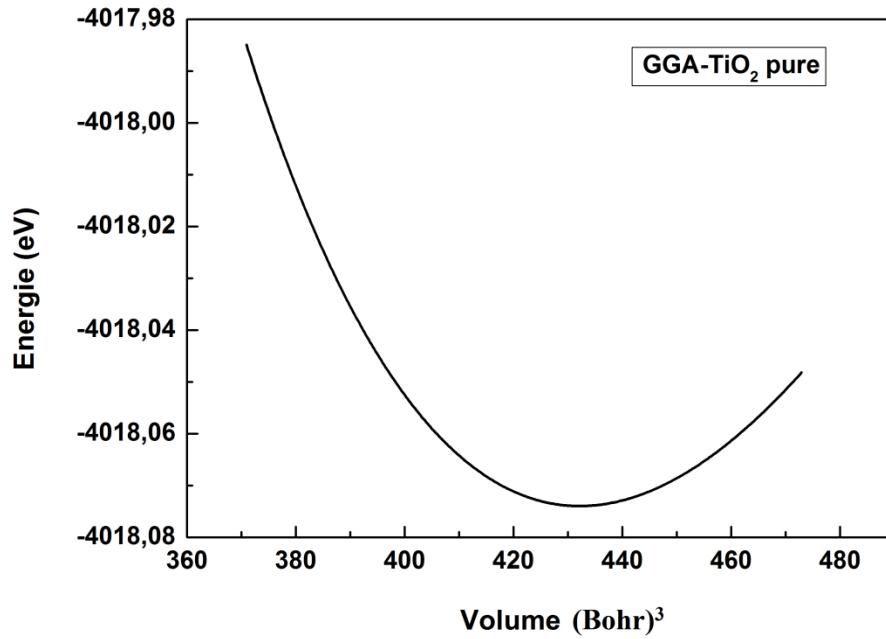


Figure 21 : Variation de l'énergie en fonction de volume pour TiO₂ rutile

Le tableau.1 regroupe nos résultats calculés avec l'approximation GGA comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats obtenus théoriquement [1] et expérimentalement [2], il y a une surestimation de 0.93% des paramètres de maille dû à l'approximation choisie qui surestime les constantes de réseau, et une surestimation de 6.1% du module de compressibilité

Tableau 1 Constantes de réseau *a* et *c*, module de compressibilité *B* de TiO₂ dans sa phase rutile.

	Nos calculs	Autres calculs	Expériences
<i>a</i> (Å)	4.6356	4.634[1], 4.643[2]	4.592[3]
<i>c</i> (Å)	2.9798	2.980[1], 2.881[2]	2.958[3]
<i>B</i> (GPa)	230.2177	232.716[1] 247.2987[2]	211[3]

[1]Approximation GGA_PBE, [2] approximation GGA_WC

[3] méthode de diffraction des rayons X sur poudre

3.2. Propriétés électroniques

3.2.1. Structure de bande

Dans le but de trouver un gap plus proche que possible des résultats expérimentaux, nous avons utilisés l'approximation GGA-PBE+ mBJ pour calculer la structure électronique de TiO_2 pure dans sa phase rutile.

La figure 3 montre que TiO_2 est un semi-conducteur à gap directe et la valeur de l'énergie de la bande interdite est de 2.51 eV au point de haute symétrie de la première zone de Brillouin, Γ .

Cette valeur est inférieure à la valeur expérimentale [7] (voir tableau 2), ce qui confirme que la GGA sous-estime l'énergie de gap 1.81 eV, et le potentiel mBJ corrige la valeur du gap. Ceci nous a permet de constater que l'approximation utilisée est le bon choix pour le reste de calcul.

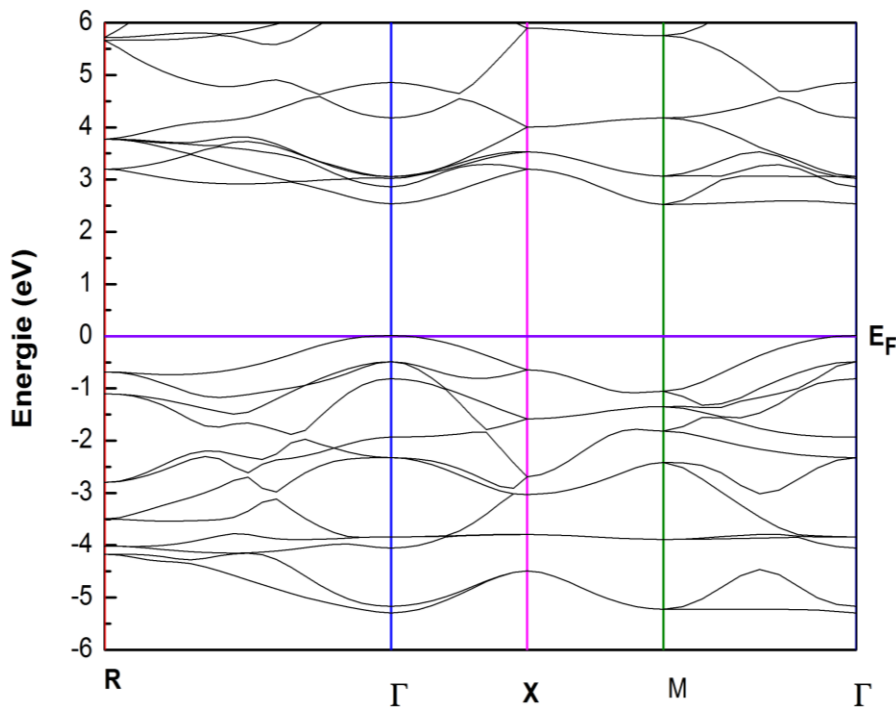


Figure 22 : Structure de bande de TiO_2 rutile pure

3.2.2. Densité d'état

Les densités d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) sont représentées sur les figures 4.a et 4.b respectivement. La bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) sont constituées par les états O 2p et les états Ti 3d, tel que la BV est dominée par les états O 2p, alors que la

bande de conduction est constituée principalement par les états Ti 3d. Le gap énergétique est de 2.51 eV en bon accord avec les résultats trouvés à partir de la structure de bande.

Le tableau 2 sous dessous représente la valeur de gap de nos calculs comparé avec des autres calculs expérimentales et théoriques.

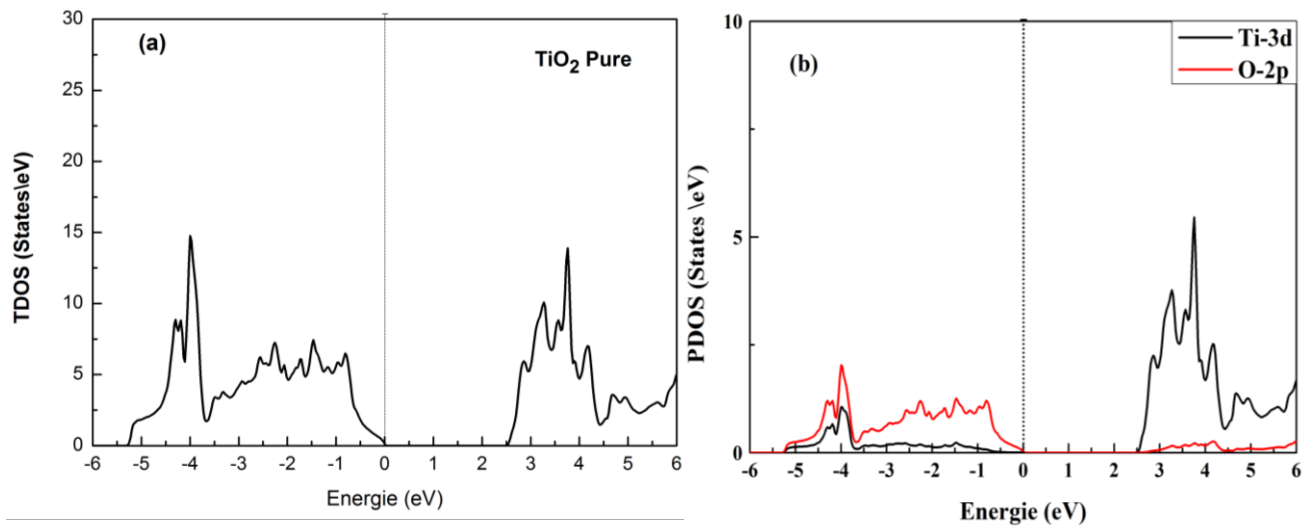


Figure 23. Densité d'états de TiO₂ rutile pure a) TDOS, b) PDOS

Tableau 2. Valeur d'énergie de gap de TiO₂ pure

Energie de gap		
Nos calculs	Autres calculs	Expérience
2.51 eV	2.71eV[2], 1,81eV[1]	3.00 Ev [4]

[1] GGA, [2] GGA+mBJ, [4] Traitement hydrothermal

On remarque que nos calculs sont en bon accord avec les autres calculs théoriques et expérimentaux.

3.3. Propriétés optiques

Comme l'investigation des propriétés optiques est basée sur les résultats de structure de bande électronique, il est indispensable d'éviter l'erreur commise dans le calcul de gap par l'utilisation de scisor. Ce dernier rapproche les valeurs théoriques de gap optique aux valeurs expérimentales.

3.3.1. Fonction diélectrique

Chaque matériau est caractérisé par sa constante diélectrique ε (ω les parties réelles, et imaginaires de cette constante, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie dans l'intervalle [0-6] eV, sont représentés sur La figure 5.

La valeur statique $\varepsilon_1(0)$ qui correspond à une pulsation nulle est de 5.15 selon xx et 6.1 selon zz. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ présente un maximum au point 3.5 eV Selon xx et zz. ces valeurs sont en bon accord avec les résultats des autres études théoriques [5].

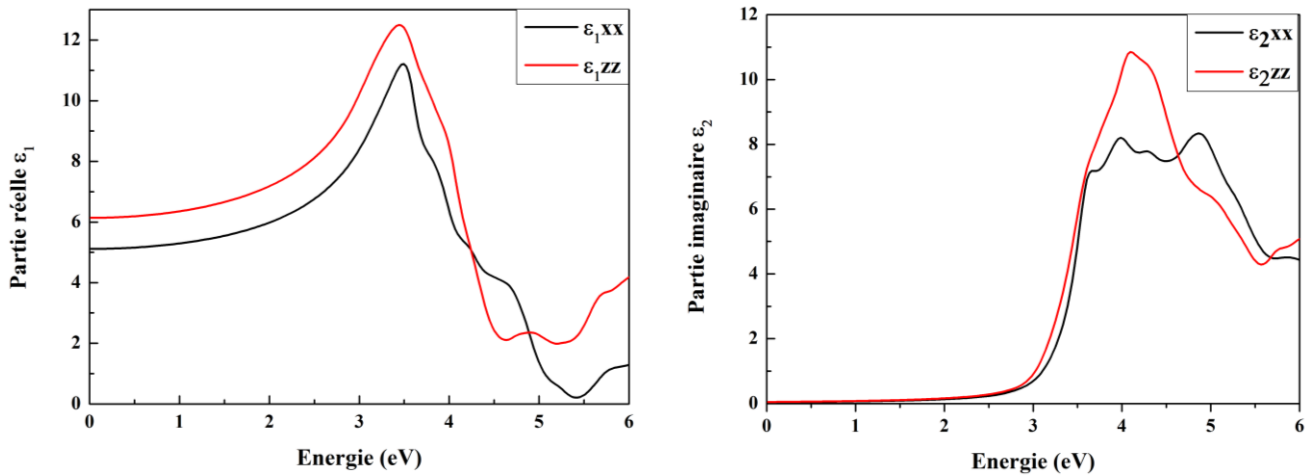


Figure 24 Fonction diélectrique.de TiO₂ a) partie réelle et b) partie imaginaire

On remarque qu'il y a un bord à environ 2eV et cela revient aux déplacements des électrons entre les états O2p de BV et Ti 3d de la BC, la valeur maximale de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est 3.5 eV selon xx et 3.4 eV selon zz

3.3.2. L'absorption

Le spectre d'absorption en fonction de l'énergie (fig.6) montre que TiO₂ absorbe dans le domaine UV. L'absorption maximale est observée aux environ de 5 (eV) selon xx et 4.25 (eV) selon zz .le phénomène de l'anisotropie se manifeste par un décalage vers les basses énergies pour la direction zz.

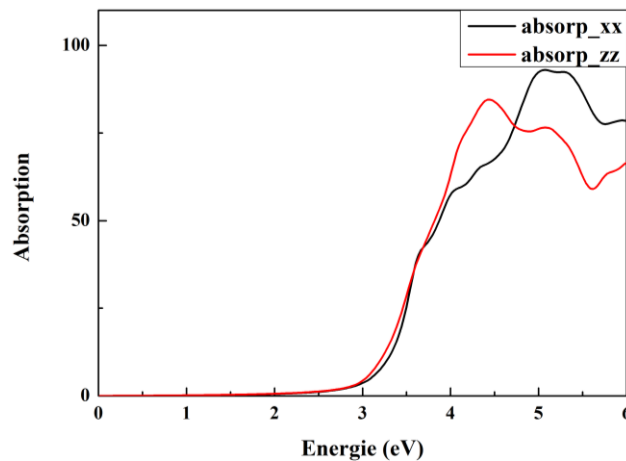


Figure.6 spectre d'absorption du TiO₂ en fonction de l'énergie de photon

4. Etude de composé Ti_{0.875}Ce_{0.125}O₂

4.1. Propriétés structurales

Nous avons calculé les constantes de réseau dans le cas de substitution 12.5% des atomes de titane Ti par des atomes de cérium Ce dans la matrice de l'oxyde de titane, sa structure cristalline est représenté sur la figure.7 et les résultats de calculs sont représentés dans le tableau.3.

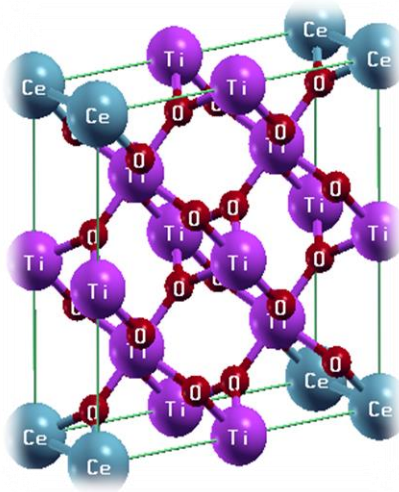


Figure 7. Structure cristalline de TiO₂ dopé au Ce

Les propriétés structurales de TiO₂ dopé au cérium sont obtenues par une minimisation de l'énergie totale en fonction de volume de Ti_{0.875}Ce_{0.125}O₂ dans sa structure tétragonale (fig.8).

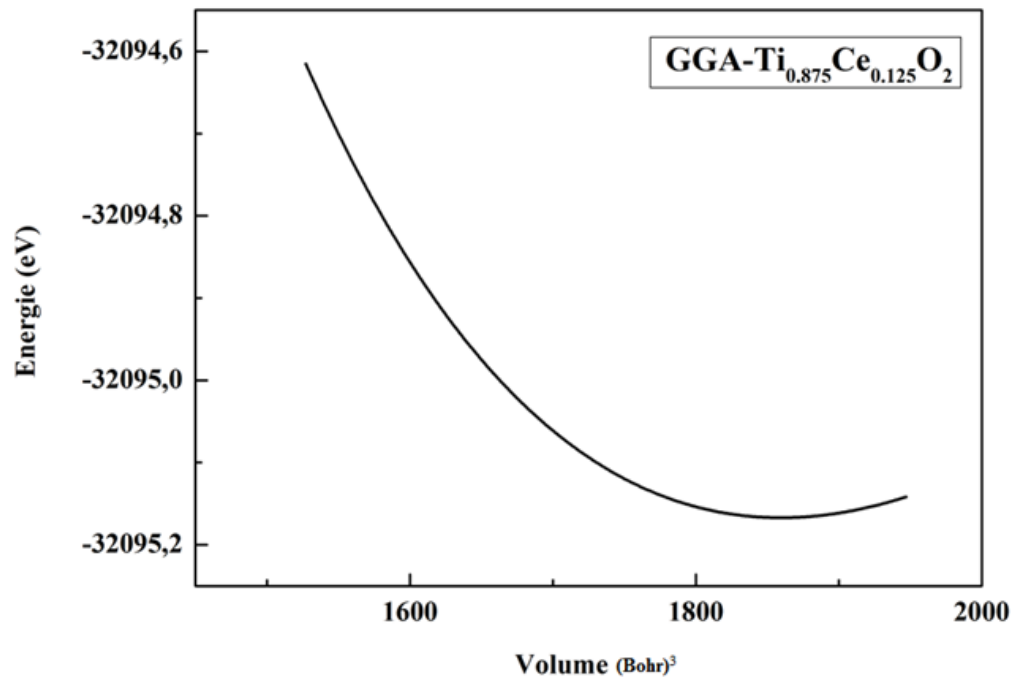


Figure 8 variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Ti_{0.875}Ce_{0.125}O₂

Tableau 3 Constantes de réseau a , c et module de compressibilité B de TiO_2 dopé au cérium.

	Nos calculs
a (Å)	4.725
c (Å)	3.085
B (Gpa)	194.975

On remarque qu'il y a une augmentation des constantes de réseau a et accompagnée d'une diminution du module de compressibilité.

4.2. Propriétés électroniques

4.2.1. Structure de bande

Nous avons utilisé l'approximation GGA_PBE + mBJ pour les calculs. La structure de bande de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$ (fig.9), montre que le composé est un semi-conducteur à gap indirect, et l'énergie de la bande interdite est égale à 1.79 (eV) du point R au point Γ et on constate qu'il est diminué par rapport au gap de TiO_2 pure.

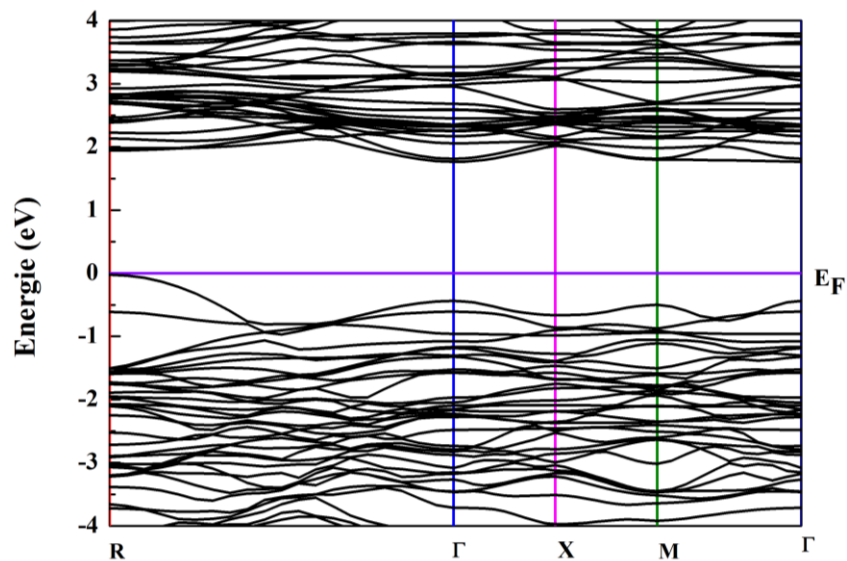


Figure 9 Structure de bande de $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$

4.2.2. Densité d'état

D'après la figure.10 de la densité d'état totale (TDOS) et la densité d'état partielle (PDOS), on observe que la BC et la BV sont constitués par les orbitales Ce4f, Ti3d et O 2p, tel que la BC est dominée par les orbitales Ce4f à haute énergie, ainsi que les orbitales Ti 3d qui est décalée vers les basses énergies par rapport à le TiO₂ pure, puis la BV est dominée par les états O2p.

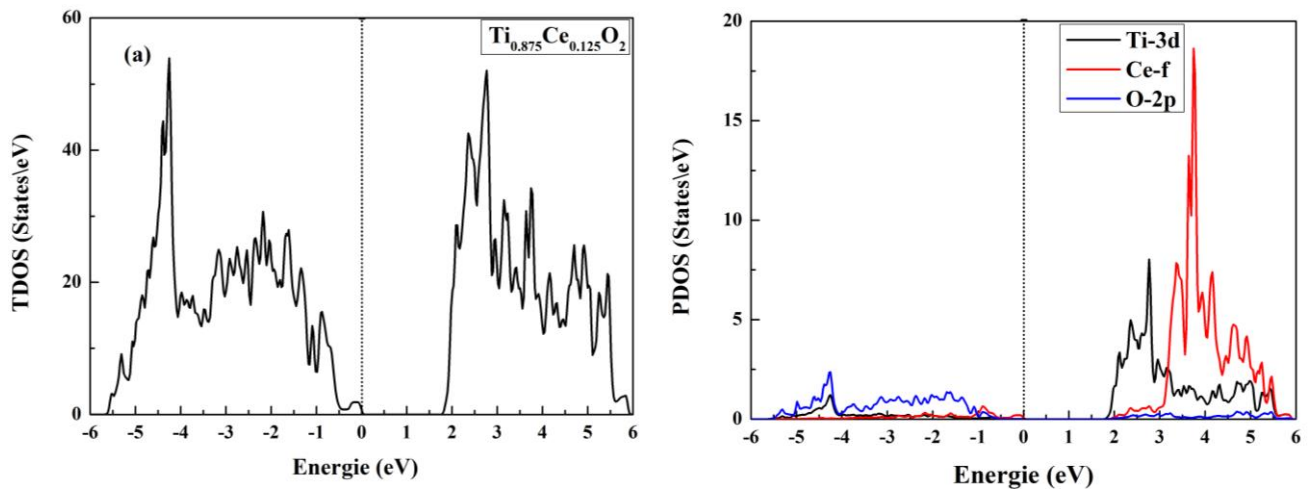


Figure 10 Densité d'état de TiO₂ dopé au cérium a) TDOS b) PDOS

4.3. Propriétés optiques

Un dopage efficace permet d'améliorer les propriétés optiques et photocatalytiques d'un Matériau par le choix adéquat du dopant qui permet l'absorption de la lumière visible.

Les deux principaux critères pour une application de photocatalyse sont :

- Bonne stabilité de l'élément (étude structurale).
- Le potentiel des couples O₂/H₂O et H₂/H₂O doit être compris entre la bande de valence et la bande de conduction (=>1.23 eV) Etude électronique) et la vérification se fait par l'étude de propriétés optique.

Dans ce contexte, nous sommes à la recherche des dopants et codopants qui vérifient ces deux critères.

4.3.1. Fonction diélectrique

D'après la (figure.11.a) la valeur de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est 5.4 suivant xx et 6.1 suivant zz pour le composé TiO_2 dopé au cérium, on remarque une augmentation de la partie réelle de la fonction diélectrique après le dopage de Ce par rapport le TiO_2 pure suivant zz mais suivant xx elle est diminuée.

La figure 11.b représente la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ selon xx et zz de TiO_2 dopé au cérium dans l'intervalle [0-6] eV. On remarque que sa valeur maximale est diminuée selon zz par rapport le TiO_2 pure.

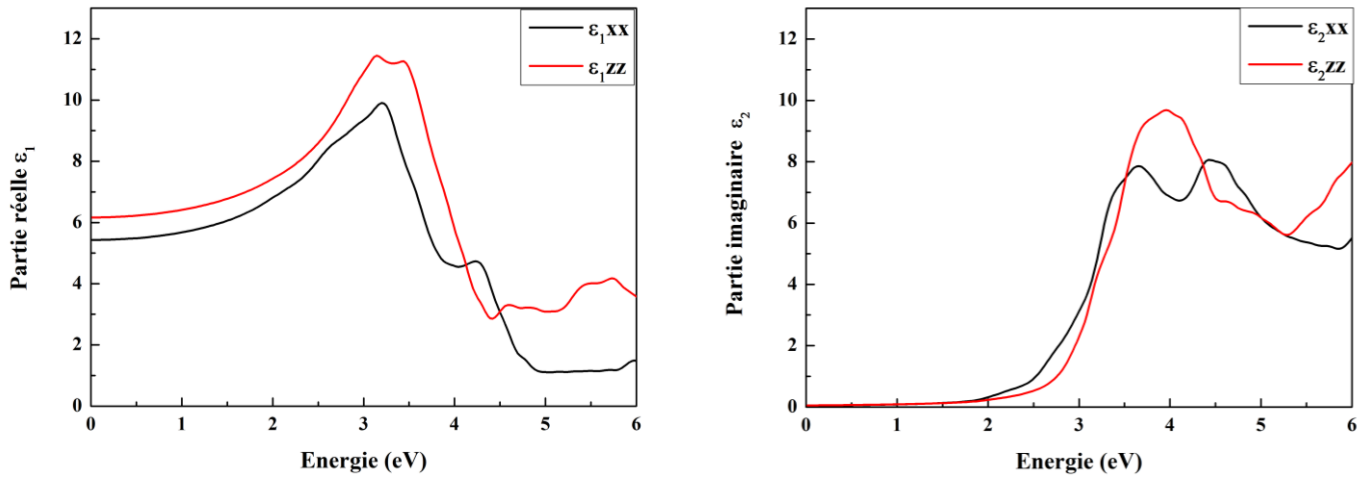


Figure 11 Fonction diélectrique du $\text{Ti}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$: a) Partie réelle. b) Partie imaginaire.

5. Etude de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$

5.1. Propriétés structurales

Nous avons gardé la même l'approximation (GGA-PBE) pour calculer les constantes de réseau de TiO_2 dopé au Ni avec une concentration de 12.5% avec, dans la structure cristalline représenté sur la figure.12. Le composé étudié a une phase tétragonale, les positons de dopant sont situées au sommet de la super-cellule.

Les propriétés structurales de $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ sont obtenues par une minimisation de l'énergie totale en fonction de volume (fig.13), les résultats de calculs sont représentés dans le tableau.4

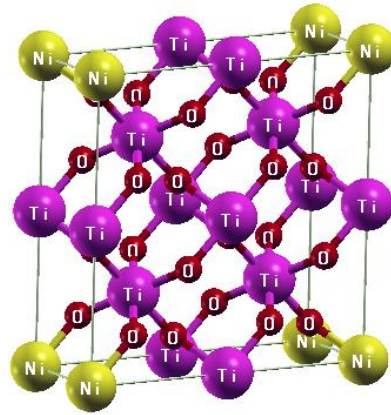


Figure 12 Structure cristalline de TiO_2 dopé au Ni

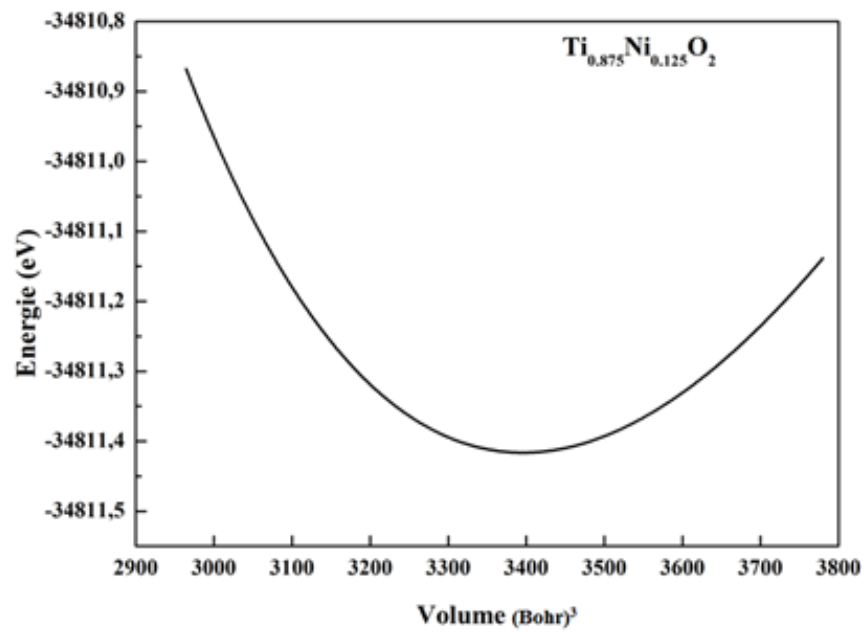


Figure 13 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$

Tableau 4 Constantes de réseau a , c et module de compressibilité B de TiO_2 dopé au Nickel

	Nos calculs	Autres calculs		
		25%	50%	75%
$a(\text{Å})$	4.604	4.585 [1]	4.521[1]	4.466[1]
$c(\text{Å})$	2.966	2.959 [1]	2.924 [1]	2.888[1]
$B(\text{Gpa})$	228.801	223.033[1]	220.073[1]	213.689[1]

L'effet de dopage sur les propriétés structurale, d'un semi-conducteur à large gap TiO_2 dans sa phase rutile par un métal de transition (Ni), montre une légère diminution dans les paramètres de maille $a=4.604 \text{ Å}$ et $c=2.966 \text{ Å}$ par rapport à celle du TiO_2 pure accompagnée d'une augmentation du module de compressibilité $B = 228.801 \text{ Gpa}$. Ceci est dû probablement à la différence de rayon de Ti et Ni.

5.2. Propriétés électroniques

5.2.1. Structure de bande

La structure de bande de composé $Ti_{0.875}Ni_{0.125}O_2$ (fig.14), montre que le TiO_2 dopé par le Ni est un semi-conducteur à gap direct, et l'énergie de la bande interdite est égale à 2.62 (eV) au point Γ ce résultat est proche de la valeur du gap (2.75 eV) trouvé par Esakkimuthuraju et al.[6]. Le gap de $Ti_{0.875}Ni_{0.125}O_2$ est diminué par rapport au gap de TiO_2 , et on remarque l'existence des nouveaux niveaux d'énergie au-dessus du niveau de Fermi.

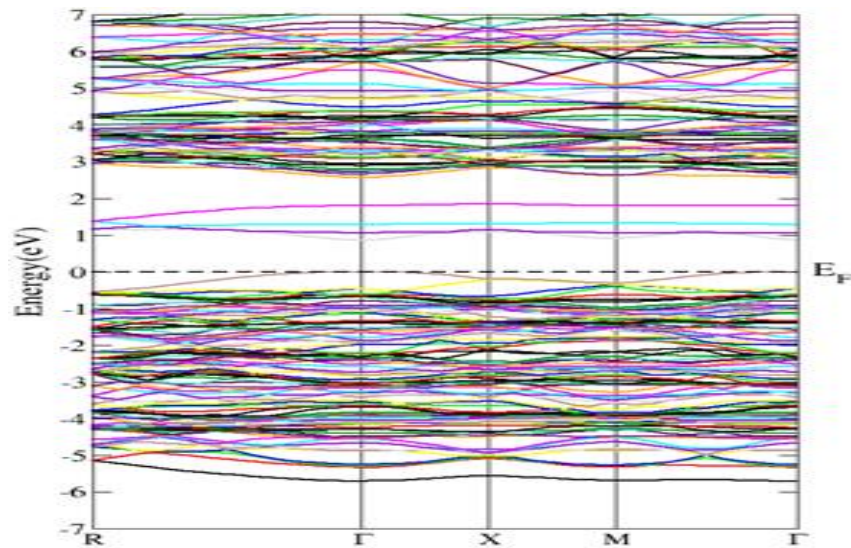


Figure 14 Structure de bande de composé $Ti_{0.875}Ni_{0.125}O_2$

5.2.2. Densité d'état

D'après la figure.15 de la densité d'état partielle (PDOS), on observe que la BV et la BC sont constitués essentiellement par les orbitales Ni 3d, O 2p et Ti 3d, tandis que la BV est dominée par les orbitales Ni 3d puis les orbitales O 2p et la BC est constitué principalement par les orbitales Ni3d et Ti 3d.

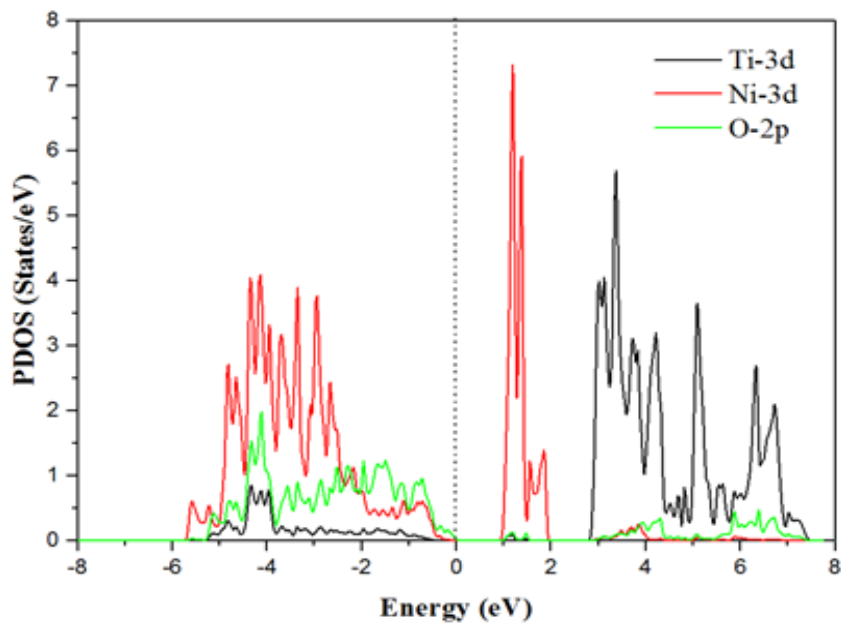


Figure 15 Densité d'état partielle de TiO_2 dopé au Ni

5.3. Propriétés optiques

5.3.1. Fonction diélectrique

D'après la (figure.16.a) la valeur de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est 6.75 selon xx elle est en bon accord avec le travail fait Esakkimuthuraju et all 6.098[6], et 7.6 selon zz pour le composé TiO_2 dopé au nickel, et on remarque une diminution de la partie réelle de la fonction diélectrique après le dopage de Ni par rapport au TiO_2 (valeur) pure selon zz et xx.

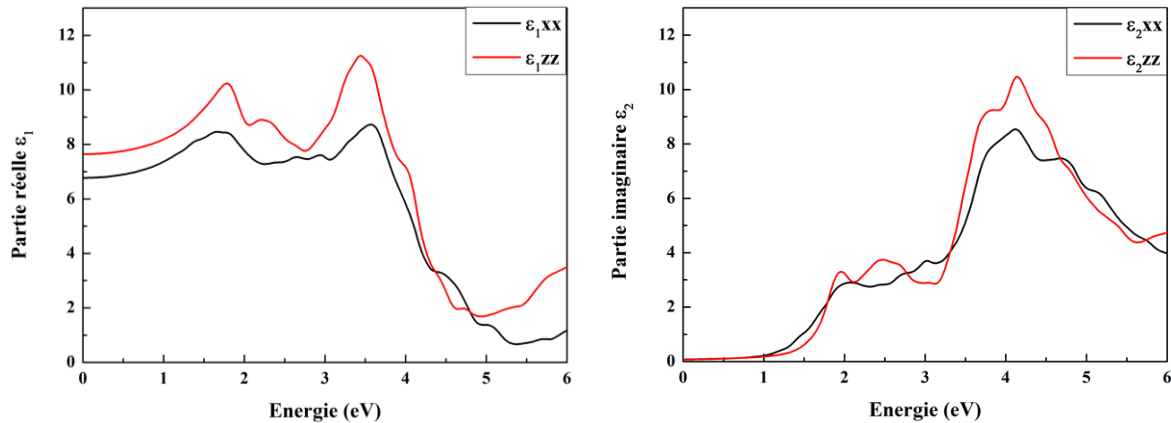


Figure 16 Fonction diélectrique a) partie réelle b) partie imaginaire

La figure 16.b représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ selon xx et zz de TiO_2 dopé au nickel dans l'intervalle [0-6] eV. On remarque qu'il y a un glissement de la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans la direction xx vers les hautes énergies par rapport au zz.

6. Etude de composé $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{O}_2$

Dans le but d'améliorer les différentes propriétés étudiées et après avoir étudié l'effet de dopage de TiO_2 par un métal de transition et un autre terre rare, nous avons codopé l'oxyde de titane par le deux éléments précédents.

6.1. Etude des propriétés structurales

Nous avons calculé les constantes de réseau TiO_2 codopé au cérium et nickel de concentration 25% dans la phase rutile tétragonale figure.17.

Nous avons utilisé les mêmes étapes de calcul pour que notre comparaison avec les résultats précédents soit logique. Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 5.

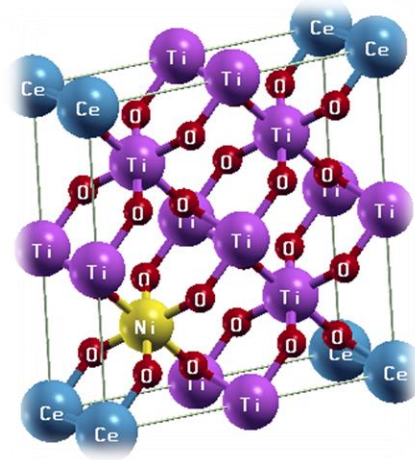


Figure 17 La structure cristalline de TiO_2 codopé au Ni+Ce

Les propriétés structurales de composé $Ti_{0.75}Ni_{0.125}Ce_{0.125}O_2$ sont obtenus par une minimisation de l'énergie totale en fonction de volume dans sa structure tétragonale. Elle est claire que c'est une phase stable (fig.18).

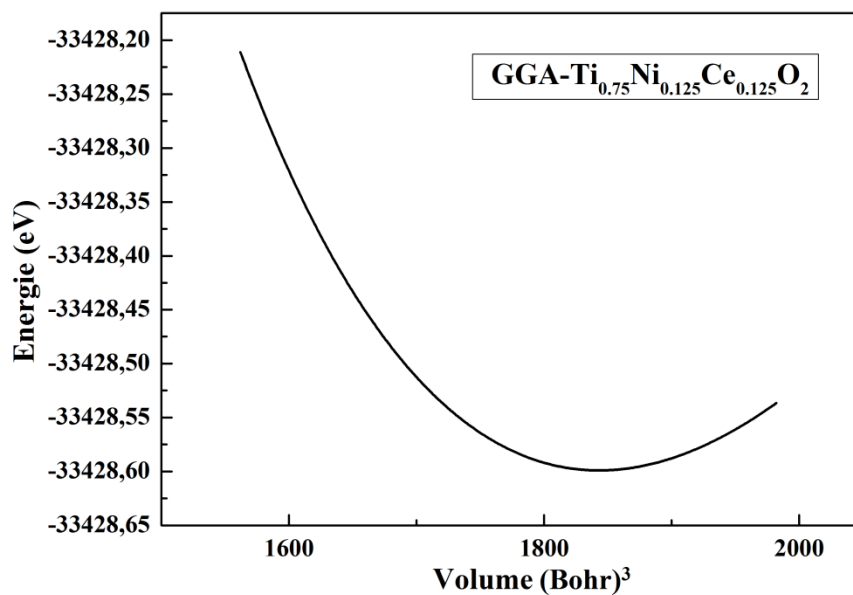


Figure 18. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $Ti_{0.75}Ni_{0.125}Ce_{0.125}O_2$

Tableau 5 Constantes de réseau a , c et module de compressibilité B de TiO_2 codopé au Ni+Ce

	Nos calculs (25%)
$a(\text{Å})$	4.673
$c(\text{Å})$	3.126
$B(\text{Gpa})$	198.350

On remarque qu'il y a une augmentation des paramètres de réseau (a , c) par rapport à les paramètres de réseau de TiO_2 , et une diminution de le module de compressibilité.

6.2. Propriétés électroniques

6.2.1. Structure de bande

Nous avons utilisé l'approximation GGA_PBE+mBJ pour obtenir les résultats de calculs, la figure.19 représente la structure de bande de TiO_2 codopé au nickel et cérium, le gap calculé est égale à 2.05 (eV) il est indirect du point R au point Γ , on observe des nouveaux niveaux d'énergie d'impureté dans la bande interdite, puis une diminution de gap par rapport à le TiO_2 .

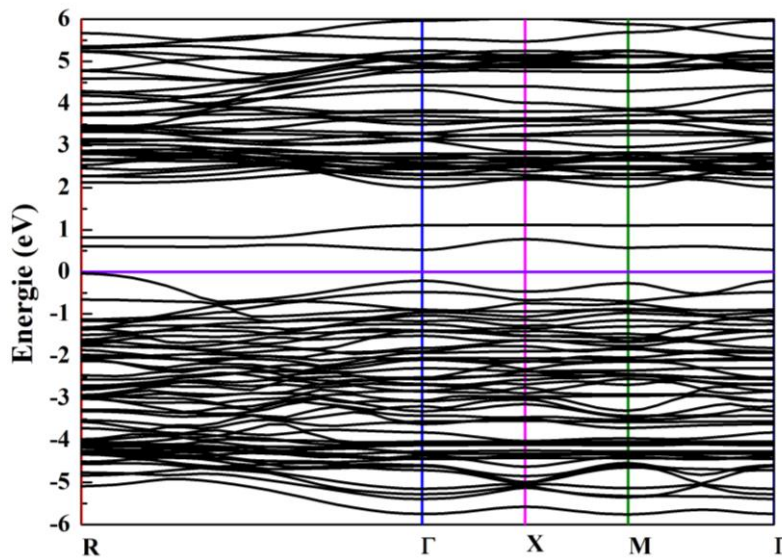


Figure 19 structure de bande de TiO_2 codopé au Ni+Ce

6.2.2. Densité d'état

D'après la figure.20 de la densité d'état totale (TDOS) et la densité d'état partielle (PDOS), on observe que la BV est constitué principalement par les orbitales Ni 3d et O 2p et la BC est constituée principalement par les orbitales Ni 3d, Ti 3d et Ce 4f, on observe que la bande interdite indirecte a diminué par rapport à TiO_2 et TiO_2 dopé au Ni ou Ce.

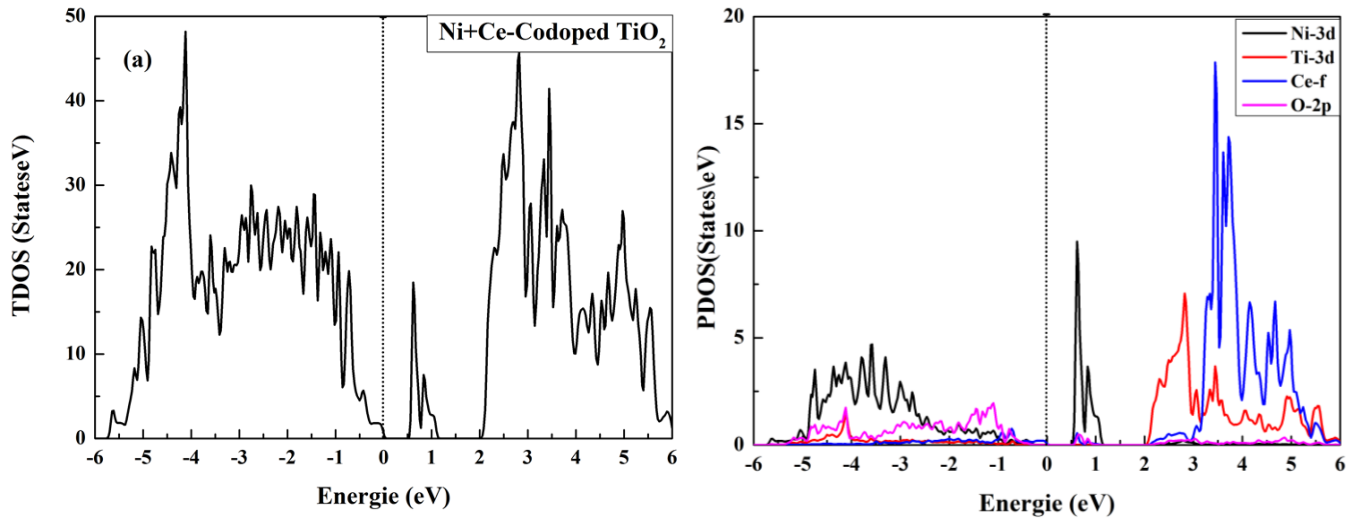


Figure 20. Densité d'état de TiO_2 codopé au Ni+Ce a) TDOS b) PDOS

6.3. Propriétés optiques

6.3.1. Fonction diélectrique

D'après la (figure.21.a) on remarque une augmentation de de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ pour le composé TiO_2 codopé au nickel et cérium par rapport à TiO_2 pure, et sa valeur est 7.4 selon xx et 8 suivant zz, et on remarque qu'il y a une augmentation de la partie réelle à les basses énergies par rapport à TiO_2 pure.

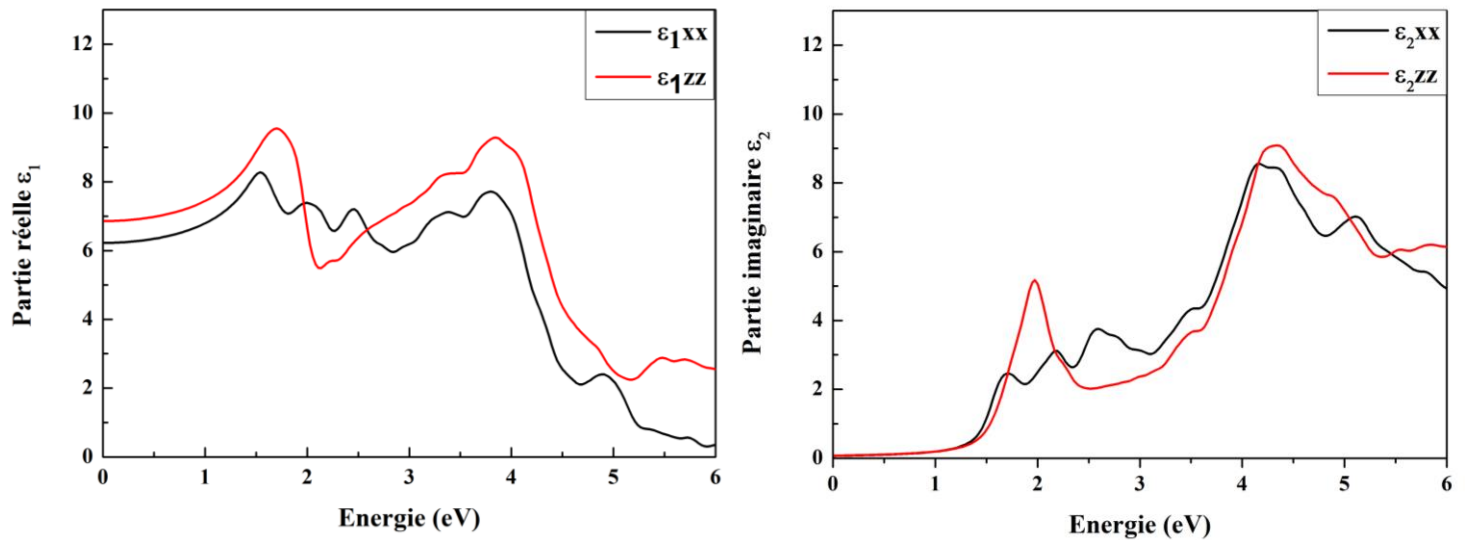


Figure 21. La fonction diélectrique a) La partie réelle b) La partie imaginaire

La figure 20.b représente la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ selon xx et zz de TiO_2 codopé au nickel et cérium dans l'intervalle [0-6] eV. On remarque qu'il y a une augmentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans l'intervalle [0-3.5] par rapport le TiO_2 pure.

6.3.2. L'absorption

La figure 22 représente l'absorption de TiO_2 pure, dopé au cérium, dopé au nickel et codopé au nickel et cérium.

Après le dopage de Ce on observe une très faible absorption dans le domaine visible à cause de déplacement des électrons des états O 2p à les états Ce 4f.

Et après le dopage de Ni l'absorption dans le domaine visible est plus élevée à cause de déplacement des électrons des états Ni 3d à les états Ti 3d.

Le codopage de Ni+Ce nous donne une absorption plus grande que les deux dopages précédents à cause de déplacement des électrons des états Ni 3d à les états Ce4f.

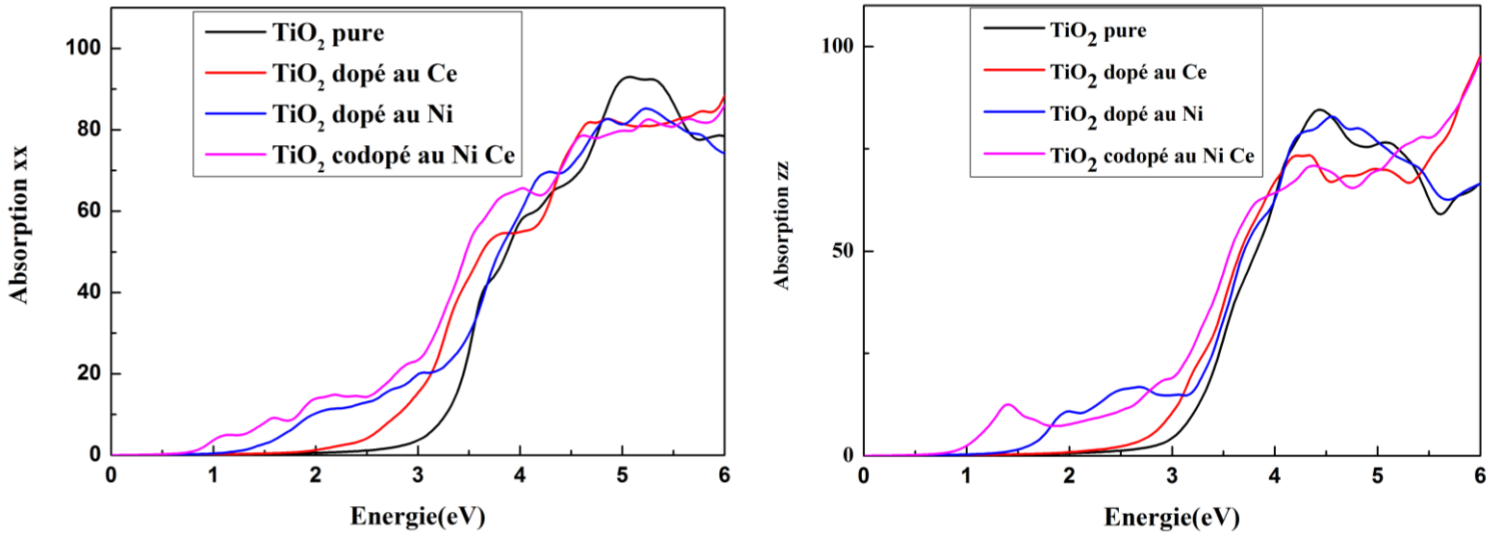


Figure 22. Spectre d'absorption en fonction de l'énergie de TiO₂ pure, dopé au Ce, dopé au Ni, codopé au Ni+Ce

7. Application de TiO₂ dans la dissociation photocatalyse de l'eau

Parmi les applications importantes de dopage et codopage est la photocatalyse, qu'il est réduit l'énergie de gap, parce que le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière.

Cette activation est déclenchée par l'absorption d'un photon leur énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite de le semi-conducteur.

Nous avons dopé et codopé le TiO₂ avec le nickel et le cérium, La figure 23 représente la dissociation photocatalyse de l'eau.

Dissociation photocatalytique de l'eau

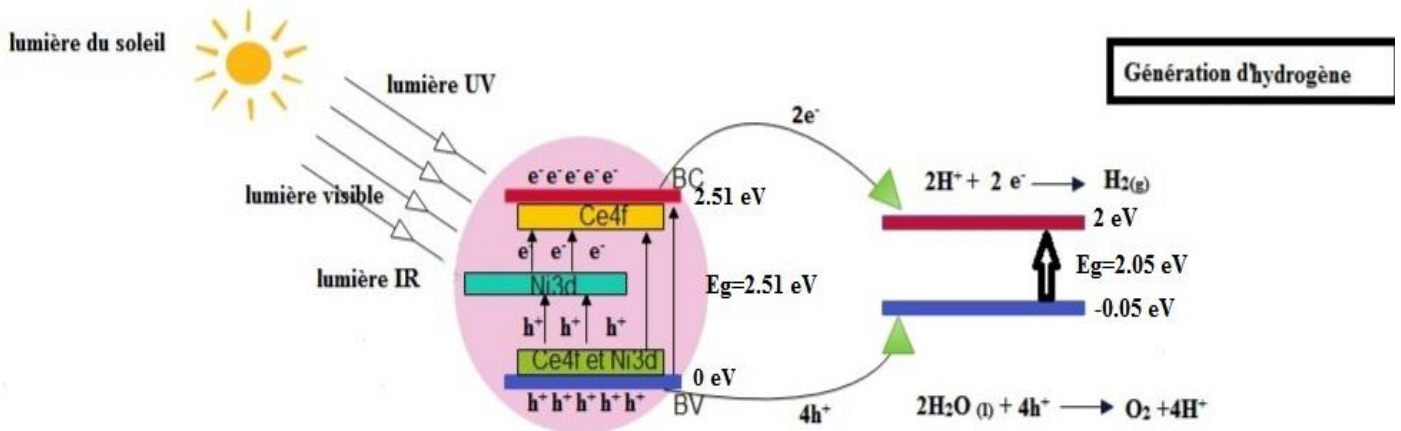


Figure 23. Dissociation photocatalytique de l'eau

8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de TiO_2 pure, dopé au Ni, dopé au Ce et codopé au Ni+Ce en utilisant l'approximation GGA_PBE.

Nos calculs sont en bon accord avec des autres calculs théoriques et expérimentaux, Le dopage de Ni et Ce et le codopage affecte les propriétés structurales, électroniques, optiques, tel que l'énergie de gap est diminuée et l'absorption est augmentée dans le domaine visible.

Références

- [1] AMRAOUI, R. (2019). *Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium* (Doctoral dissertation).
- [2] Mohamad, M., Haq, B. U., Ahmed, R., Shaari, A., Ali, N., & Hussain, R. (2015). A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 405-414.
- [3] Gerward, L., & Staun Olsen, J. (1997). Post-rutile high-pressure phases in TiO₂. *Journal of Applied Crystallography*, 30(3), 259-264.
- [4] Coronado, D. R., Gattorno, G. R., Pesqueira, M. E. E., & Cab, C. (2008). R. d. Coss and G. Oskam. *Nanotechnology*, 19, 145605.
- [5] 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. In *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)* (pp. 1-5).
- [6] Esakkimuthuraju, M., Mahesh, R., Sreekanth, T., & Venugopal Reddy, P. (2016). Electronic, Magnetic and Optical Properties of Rutile Ti_{1-x} TM_x O₂ (TM= V, Fe, Co, Ni) Using Tran and Blaha's Modified Becke–Johnson Exchange Potential Model. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(10), 2641-2650.

Conclusion générale

Ce travail constitue une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile pure et dopé par le nickel ou le cérium. Cette étude est basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le code wien2k est employé. L'approximation GGA-PBE et l'approche TB-mBJ sont utilisées pour l'étude des propriétés électroniques ainsi que l'opérateur scissor pour corriger le gap optique.

Les résultats de calcul des propriétés structurales de TiO_2 pure sont très proches des résultats expérimentaux et autres calculs théoriques, les valeurs calculés sont de 0.9% supérieur aux valeurs expérimentales, notamment la surestimation de l'approximation GGA.

Nous avons calculé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, les propriétés électroniques ainsi que les grandeurs optiques, en déterminant les structures des bandes et les densités d'états électroniques de TiO_2 pure et dopé au Ni et Ce puis codopé au Ni+Ce avec une concentration de 12.5%, les composés ont montré le caractère semi-conducteurs.

Enfin, les résultats montrent que le TiO_2 dopé au Ni induit des niveaux d'énergie d'impureté au-dessus de la bande de valence, qui peuvent être responsables de l'absorption de la lumière visible, tandis que le dopage avec Ce rétrécit la bande interdite du TiO_2 rutile. La combinaison de Ni et de Ce comme co-dopant de TiO_2 améliore significativement l'absorption du TiO_2 rutile dans la gamme de la lumière visible et ainsi son activité photocatalytique.