

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

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

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

ROUZLANI Khadidja

**Investigation des propriétés électroniques et
optiques du $Ti_{0.875}Mn_{0.125}O_2$ via DFT**

Sous la direction de :

Dr. DOGHMANE Malika

Juin 2023

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A mes chers parents **ma mère** et **mon père***

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien tout
au long de mes études.*

*A ma chère **grand-mère***

Pour son soutien, son amour, ses conseils et ses encouragements.

*A mes chères **sœurs***

Pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

*A toute **ma famille** et à tous ceux qui m'ont encouragé.*

*A mes chers **amis***

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

Khadidja

Remerciements

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

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

*Mes remerciements les plus chaleureux et les plus profonds s'adressent à ma directrice de mémoire madame **DOGHMANE Malika**, Docteur à l'Université de 8 mai 1945 Guelma, pour ses précieux conseils, ses encouragements, ses orientations, son soutien et sa disponibilité tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie spécialement madame **CHETTIBI Sabah**, professeur à l'université de 8 mai 1945 Guelma, pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité.*

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

*Je remercie les doctorantes **DOUGMANE Ahlam** et **ALOUANI Dhilal** pour leur aide à réaliser les calculs.*

Enfin, je tiens également à remercier ma famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

Merci à tous

Résumé

Dans ce travail, une analyse ab initio a été réalisée pour investiguer les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane (TiO_2) à l'état pur et dopé avec du manganèse (Mn). L'objectif principal était d'évaluer l'effet de dopage sur les propriétés optiques de TiO_2 rutile. Cette étude est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisé dans le paramétrage de Perdew-Burke-Erenerhof (GGA-PBE) et l'approche de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Les résultats obtenus mettent en évidence que le dopage au manganèse (Mn) à un taux de 12,5% entraîne des modifications des paramètres structuraux du dioxyde de titane (TiO_2) et induit la formation de niveaux d'énergie d'impureté 3d-Mn situés au-dessus du maximum de la bande de valence et en-dessous du minimum de la bande de conduction. Cette modification conduit à une réduction de la largeur de la bande interdite du TiO_2 rutile, améliorant ainsi ses capacités d'absorption optique dans la région du spectre visible. En conséquence, cela peut augmenter son activité photocatalytique.

Mots clés : DFT, GGA-mBJ, Wien2k, TiO_2 rutile, dopage, photo-catalyse.

Abstract

In this work, an ab initio analysis was conducted to investigate the structural, electronic, and optical properties of pure titanium dioxide (TiO₂) and manganese (Mn)-doped TiO₂. The main objective was to assess the effect of doping on the optical properties of TiO₂ rutile. This study relied on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code within the framework of density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation using the Perdew-Burke-Erenerthof (GGA-PBE) parameterization, along with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approach, was employed to account for exchange and correlation effects.

The obtained results revealed that doping with manganese (Mn) at a 12.5% concentration induces structural modifications in titanium dioxide (TiO₂) and leads to the formation of 3d-Mn impurity energy levels located above the valence band maximum and below the conduction band minimum. This modification results in a reduction of the bandgap width of TiO₂ rutile, enhancing its optical absorption capabilities in the visible spectrum. Consequently, this can potentially increase its photocatalytic activity.

Key words: DFT, GGA-mBJ, Wien2k, rutile TiO₂, doping, photo-catalysis.

ملخص

في هذا العمل، تم إجراء تحليل *ab initio* للتحقيق الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية لثاني أكسيد التيتانيوم النقي والمطعم بالمنغنيز (Mn) بهدف تقييم تأثير التطعيم على الخصائص البصرية للروتيل TiO_2 . تعتمد هذه الدراسة على طريقة الموجة الخطية المستوية المتزايدة ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) المطبقة في كود Wien2k وفي إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم استخدام تقريب التدرج المعمم في معلمات Perdew-Burke-Ereterhof (GGA-PBE) وتقريب Becke-Johnson المعدل من قبل Tran-Blaha لمعالجة كمون التبادل والارتباط. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التطعيم بمعدل 12.5 % بالمنغنيز (Mn) يؤدي إلى تغييرات في العوامل البنيوية لثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ويؤدي إلى تكوين مستويات طاقة لشوائب 3d-Mn تقع فوق الحد الأقصى لشريط التكافؤ وأقل من الحد الأدنى لشريط التوصيل. هذا التعديل يسمح بتقليص فجوة الطاقة للروتيل TiO_2 ، وبالتالي تحسين قدرات الامتصاص للضوء المرئي، مما يؤدي إلى زيادة نشاطه التحفيزي الضوئي.

الكلمات المفتاحية: DFT، GGA-mBJ، Wien2k، TiO_2 الروتيل، التطعيم، التحفيز الضوئي.

Listes des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Cadre théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT		
1	Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	13
2	Schéma représentatif de la répartition de la cellule unitaire en sphère Muffin-Tin et en zone interstitielle.	18
3	Diagramme de fonctionnement du code Wien2k.	23
Chapitre II : Étude bibliographique : Dioxyde de titane TiO₂		
1	Image de TiO ₂ Anatase.	27
2	Structure cristallographique de l'anatase (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule).	27
3	Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant l'axe (b) de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].	28
4	Image de TiO ₂ rutile.	28
5	Structure cristallographique de rutile (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule).	29
6	Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe (c) , (b) l'arrangement des octaèdres constitutifs de rutile.	29
7	Image de TiO ₂ Brookite.	30
8	a) Structure cristallographique de Brookite, b) l'arrangement des octaèdres constitutifs de brookite.	30
9	Structures des bandes calculées pour : rutile (a) , anatase (b) et brookite (c) .	31
10	Densité d'états totales et partielles pour les trois phases rutile, anatase et brookite : a) Totale, b) O _{2s} , c) O _{2p} , d) Ti _{3d} .	32
11	Absorption du TiO ₂ rutile et anatase dans le domaine de l'ultraviolet.	33
12	Réflectivité de TiO ₂ : R rutile, A anatase et B Brookite.	34
13	Semi-conducteur de type n (Silicium dopé au phosphore).	35
14	Semi-conducteur de type p (Silicium dopé au bore).	36
15	Mécanisme de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse à base de TiO ₂ .	40

16	Domaine d'application des propriétés photocatalytiques du TiO ₂ .	41
17	Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel.	42
Chapitre III : Résultats et Discussions		
1	Structure cristalline du dioxyde de titane TiO ₂ dans sa phase rutile.	47
2	Energie totale en fonction du volume pour TiO ₂ rutile.	48
3	Structure de bande de TiO ₂ pur dans sa phase rutile.	50
4	Densité d'états : a) Totales et b) Partielles de TiO ₂ rutile.	51
5	Fonction diélectrique de TiO ₂ rutile selon les directions xx et zz : a) partie réelle et b) partie imaginaire.	54
6	Évolution du coefficient d'absorption de TiO ₂ rutile selon les directions xx et zz.	55
7	Structure cristalline du composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ .	56
8	Energie totale en fonction du volume pour Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ .	57
9	Structure de bande du composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ .	59
10	Densité d'états : a) Totales et b) Partielles du Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ .	60
11	Fonction diélectrique du composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ selon les directions xx et zz : a) partie réelle et b) partie imaginaire.	61
12	Évolution du coefficient d'absorption de TiO ₂ pur et de composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ : (a) Absorption_xx et (b) Absorption_zz.	63
13	Schéma de synthèse additive des couleurs.	64
14	Cercle chromatique des couleurs.	65

Listes des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre II : Étude bibliographique : Dioxyde de titane TiO₂		
1	Indice de réfraction des trois phases rutile, anatase et brookite de TiO ₂ .	33
2	Quelques exemples sur le dopage anionique du TiO ₂ .	37
3	Quelques exemples sur le dopage cationique du TiO ₂ .	38
Chapitre III : Résultats et Discussions		
1	Configuration électronique des éléments : Ti, O et Mn.	46
2	Paramètres de maille a et c, module de compressibilité B de TiO ₂ pur dans sa phase rutile.	49
3	Valeur de gap calculé pour le TiO ₂ rutile pur en comparaison aux autres calculs théoriques.	51
4	Paramètres de réseau a et c et le module de compressibilité B de TiO ₂ pur et de composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ .	57
5	Valeurs de gap du composé Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂ et du TiO ₂ pur.	58

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	3
Chapitre I : Cadre théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	
1. Introduction.....	4
2. Équation de Schrödinger à plusieurs corps.....	4
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	5
2.2 Approximation de Hartree.....	6
2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	7
3. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	8
3.1 Modèle de Thomas-Fermi.....	9
3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
3.3 Équations de Kohn-Sham.....	11
4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	14
4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	14
4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	15
4.3 Approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	16
5. Méthode de calcul.....	17
5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	17
5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	19
5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	20
6. Code wien2k.....	20
6.1 Initialisation.....	20
6.2 Calcul auto-cohérent (SCF).....	21

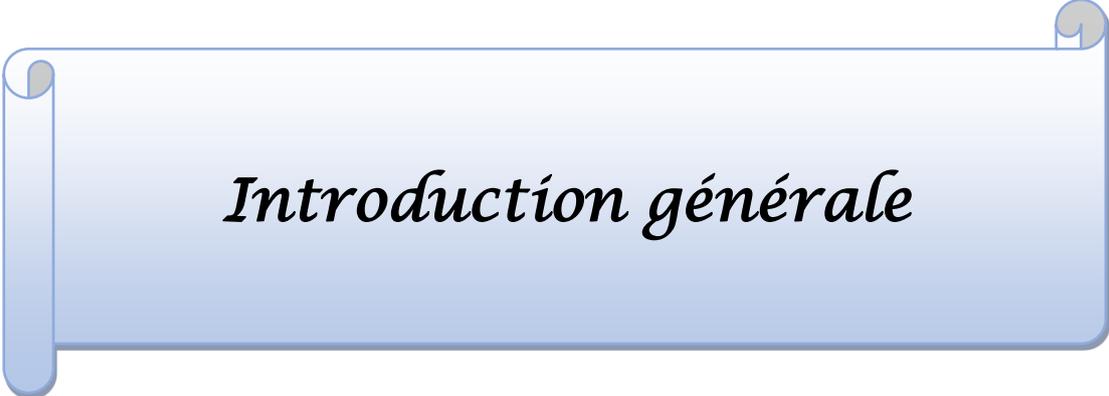
6.3 Calcul des propriétés.....	22
Références.....	24

Chapitre II : Étude bibliographique : Dioxyde de titane TiO₂

1. Introduction.....	26
2. Propriétés du dioxyde de titane TiO ₂	26
2.1 Propriétés structurales.....	26
2.2 Propriétés électroniques.....	30
2.2.1 Structure de bande.....	31
2.2.2 Densité d'états.....	31
2.3 Propriétés Optiques.....	32
3. Semi-Conducteurs.....	34
3.1 Semi-Conducteurs intrinsèques (Purs).....	35
3.2 Semi-Conducteurs extrinsèques (Dopés).....	35
3.2.1 Semi-Conducteurs de type n.....	35
3.2.2 Semi-Conducteurs de type p.....	35
4. Dopage du dioxyde de titane TiO ₂	36
4.1 Dopage anionique.....	37
4.2 Dopage cationique.....	37
5. Application du dioxyde de titane TiO ₂	38
5.1 Pigment.....	39
5.2 photocatalyse.....	39
5.3 Cellules solaires.....	41
Références.....	43

Chapitre III : Résultats et Discussions

1. Introduction.....	45
2. Détails de calcul.....	45
3. Étude du dioxyde de titane pur.....	46
3.1 Propriétés structurales.....	47
3.2 Propriétés électroniques.....	49
3.2.1 Structure de bandes.....	50
3.2.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	51
3.3 Propriétés optiques.....	52
3.3.1 Fonction diélectrique	53
3.3.2 Absorption.....	55
4. Étude de composé $Ti_{0.875}Mn_{0.125}O_2$	56
4.1 Propriétés structurales.....	56
4.2 Propriétés électroniques.....	58
4.2.1 Structure de bandes.....	58
4.2.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	59
4.3 Propriétés optiques.....	61
4.3.1 Fonction diélectrique.....	61
4.3.2 Absorption.....	62
5. Conclusion.....	64
Références.....	65
Conclusion générale.....	66



Introduction générale

Le problème de l'augmentation des déchets urbains et industriels dans l'environnement prend des proportions inquiétantes, menaçant ainsi la qualité de la vie. Pour remédier à cette situation, des recherches scientifiques ont été menées afin de trouver des solutions efficaces et économiques. Parmi ces solutions, les travaux de Honda et Fujishima publiés en 1972 [1] ont mis en évidence le principe de la photocatalyse, qui consiste à utiliser un matériau solide appelé photocatalyseur pour déclencher des réactions chimiques. Cette découverte ouvre la voie à des possibilités prometteuses pour résoudre le problème de la pollution et préserver notre environnement.

La photocatalyse présente des applications environnementales très intéressantes, notamment en permettant la dégradation des polluants présents dans les liquides ou les gaz. Cela pourrait être particulièrement utile pour la purification de l'eau et de l'air. Le dioxyde de titane (TiO_2) est considéré comme le photocatalyseur le plus fiable et le plus intéressant sur le plan industriel en raison de sa non-toxicité, de son accessibilité facile, de son faible coût, ainsi que de sa stabilité chimique et thermique.

Cependant, le dioxyde de titane absorbe uniquement la lumière ultraviolette, qui ne représente que 4% de la lumière solaire. Par conséquent, l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur est limitée. Afin d'améliorer son activité photocatalytique, plusieurs travaux et recherches scientifiques ont été réalisés, démontrant que le dopage du TiO_2 avec des éléments métalliques [2] et non métalliques [3] permet d'étendre son activité dans la plage du spectre visible.

Au début des années 80, une avancée significative a été réalisée dans le domaine de la photocatalyse. Une deuxième génération de photocatalyseurs a émergé, capable d'être actifs à la fois dans l'ultraviolet (UV) et dans le spectre visible de la lumière. Cette avancée a été rendue possible grâce à l'effet du dopage, qui consiste à introduire des éléments dans le dioxyde de titane (TiO_2) pour modifier ses propriétés.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est d'analyser les propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 pur et dopé avec du manganèse (Mn). L'étude vise à mieux comprendre et prédire les différents phénomènes liés au dopage, en mettant particulièrement l'accent sur les propriétés optiques. L'analyse de ces propriétés permettra d'évaluer l'efficacité et le potentiel d'utilisation de ce matériau dopé dans le domaine de la photocatalyse pour des applications environnementales telles que la dégradation des polluants et la purification de l'eau et de l'air. Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées

Introduction générale

linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [4], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et mise en œuvre dans le code Wien2k [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé avec le paramètre de Perdew-Burke-Erzenhof (GGA-PBE) [6] pour les propriétés structurales. Pour les propriétés électroniques, le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [7] a été utilisé pour améliorer les valeurs des bandes interdites. Enfin, les propriétés optiques ont été calculées en utilisant l'opérateur scissor.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante : il comprend une introduction, trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les différentes approximations utilisées pour la détermination du Fonctionnelle d'échange et de corrélation et la méthode de calcul (FP-LAPW) ainsi que le code Wien2k.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le dioxyde de titane TiO_2 , ses propriétés structurales, électroniques et optiques, les types de dopage et les différents domaines d'applications de ce matériau ainsi que quelques rappels sur les semi-conducteurs.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 pur et dopé par Mn (composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$).

Références

- [1] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37.
- [2] Inturi, S. N. R., Boningari, T., Suidan, M., & Smirniotis, P. G. (2014). Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 333.
- [3] Mowbray, D. J., Martinez, J. I., García Lastra, J. M., Thygesen, K. S., & Jacobsen, K. W. (2009). Stability and Electronic Properties of TiO₂ Nanostructures with and Without B and N Doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28), 12301.
- [4] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [5] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2), 399.
- [6] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- [7] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.

Chapitre I :
Cadre théorique : Théorie de la
Fonctionnelle de la Densité DFT

1. Introduction

DFT est l'acronyme de **Density Functional Theory** en anglais ou la théorie de la fonctionnelle de la densité en français. C'est une méthode de calcul ab-initio en physique quantique qui permet d'expliquer et de prédire les structures électroniques et les propriétés de la matière, de l'échelle atomique jusqu'au solide, telles que : les structures moléculaires, les propriétés optiques, magnétiques, électriques.....etc. Elle est largement utilisée dans les domaines de la chimie et de la physique des matériaux ainsi que les sciences des surfaces. Elle repose sur l'approximation de Kohn et Sham, qui permet de relier l'énergie électronique totale d'un système à une densité électronique, plutôt qu'à la fonction d'onde électronique. Cette densité électronique est déterminée par la résolution d'une équation fonctionnelle, laquelle dépend de la distribution des noyaux atomiques dans le système étudié.

Afin de mettre en pratique les méthodes des premiers principes, comme celles basées sur la DFT, des méthodes numériques et des ressources informatiques adéquates sont nécessaires. Ces méthodes sont considérées comme relevant de la physique numérique, elles ont été développées et améliorées de manière continue, ce qui les a rendues de plus en plus performantes et applicables dans de nombreux domaines. Grâce à cette modélisation numérique, la DFT est maintenant capable de calculer avec précision les propriétés de l'état fondamental pour plusieurs types de matériaux, et elle produit des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement.

2. Équation de Schrödinger à plusieurs corps

Erwin Schrödinger, un physicien autrichien, a établi en 1926 [1] l'équation de Schrödinger qui gouverne l'évolution temporelle d'un état quantique. Cette équation est d'une importance fondamentale en mécanique quantique car sa résolution permet d'accéder à toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Pour un système matériel contenant n noyaux et N électrons en interaction, l'équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par :

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Où

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

$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t)$: La fonction d'onde dépendante des coordonnées électroniques $\{r_i\}$, nucléaires $\{R_I\}$ et le temps t .

Dans le cas d'état stationnaire non-relativiste l'équation (1) s'écrit alors comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E \Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2)$$

Où :

E : Énergie du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$.

\hat{H} : Opérateur hamiltonien non-relativiste total du système s'exprime sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{v}_{n-e} + \hat{v}_{e-e} + \hat{v}_{n-n} \quad (3)$$

Tel que :

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

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

$\hat{v}_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i-r_j|}$ est l'opérateur d'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$\hat{v}_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{1}{|r_I-r_J|}$ est l'opérateur d'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

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

Le système considéré, composé de n noyaux et N électrons en interaction, est caractérisé par un opérateur hamiltonien total dépendant de $(n + N)$ particules. Résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour ce système est généralement impossible en raison de sa complexité. Pour contourner cette difficulté, il est nécessaire d'utiliser des approximations, parmi celles-ci l'approximation de Born-Oppenheimer.

2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont étudié les énergies d'état liées des systèmes quantiques moléculaires et ont introduit l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) en 1927 [2], basée sur l'idée que lorsque le rapport de masse d'électron sur la masse de noyau est très petit alors les électrons ont une vitesse beaucoup plus grande que celle des noyaux, donc les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être découplés ou séparés. Les particules les plus légères (électrons) se déplacent de manière adiabatique dans un potentiel effectif exercé par les particules les plus lourdes (noyaux). Dans ce cas au lieu de

la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de n noyaux et N électrons on peut résoudre l'équation de Schrödinger de N électrons dans le potentiel extérieur des noyaux ($v_{ext} = \hat{v}_{e-n}$). L'hamiltonien de ce système électronique s'exprime alors comme suit :

$$\hat{H}^{elec} = \hat{T}_e + \hat{v}_{e-n} + \hat{v}_{e-e} \quad (4)$$

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{1}{|r_i - R_l|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (5)$$

Tel que :

\hat{T}_e est l'opérateur de l'énergie cinétique des N électrons de masse m.

\hat{v}_{e-e} est l'opérateur d'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

\hat{v}_{e-n} est l'opérateur d'interaction coulombienne attractive noyau-électron et appelé aussi potentiel externe V_{ext} .

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}^{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (6)$$

Où :

E_{elec} : Énergie totale des électrons.

Cette première simplification par l'approximation de Born-Oppenheimer n'est pas suffisante pour résoudre le problème de (n+N) particules en interaction parce que le terme de répulsion électronique \hat{v}_{e-e} dans l'hamiltonien \hat{H}^{elec} est difficile, en effet bloque la résolution analytique de l'équation de Schrödinger au-delà de quelques électrons. Pour cela d'autres approximations sont introduites comme les approximations du champ moyen Hartree et Hartree-Fock.

2.2. Approximation de Hartree

L'idée principal de l'approximation développée par le physicien Douglas Hartree en 1928 [3], consiste à considérer chaque électron comme une charge ponctuelle qui se déplace indépendamment dans un potentiel effectif représentant l'attraction des noyaux et l'effet moyen des interactions répulsives des autres électrons. Hartree exprime la fonction d'onde total de N électrons comme le produit de fonction d'onde mono-électroniques, elle s'écrit comme suit :

$$\psi_H(r_i) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N) \quad (7)$$

Dans ces conditions l'hamiltonien électronique \hat{H}^{elec} devient la somme des hamiltoniens mono-électroniques \hat{H}_i :

$$\hat{H}^{elec} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N \quad (8)$$

L'équation de Schrödinger pour un seul électron s'écrit :

$$\hat{H}_i \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (9)$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^N \frac{z_I}{|R_I - r_i|} + \int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr \quad (10)$$

Où :

$-\frac{\nabla_i^2}{2}$ Opérateur d'énergie cinétique d'un électron.

$V_H(r_i) = \int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr$ est le potentiel d'interaction de l'électron i avec tous les autres électrons ou le potentiel de Hartree.

$\rho(r_j) = |\psi_j(r_j)|^2$ est la densité électronique associée à l'électron j.

$V_{ext}(r_i) = -\sum_{I=1}^N \frac{z_I}{|R_I - r_i|}$ est le potentiel d'interaction de l'électron i avec les n noyaux ou le potentiel externe.

La fonction d'onde totale de Hartree n'est pas physiquement acceptable car elle ne respecte pas les deux conditions suivantes.

- les électrons sont des fermions, ce qui implique que la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

- la fonction d'onde doit satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique simultanément.

2.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Vladimir Fock [4] a proposé une correction à la fonction d'onde de Hartree pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Au lieu d'utiliser un simple produit de fonctions d'onde mono-électroniques, Fock a suggéré de remplacer ce produit par un produit antisymétrique de N spin-orbitales, sous la forme d'un déterminant de Slater [5]. La fonction d'onde résultante est appelée fonction d'onde de Hartree-Fock et peut être écrite comme suit :

$$\psi_{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

$$\varphi_i(x_i) = \begin{cases} \psi(r_i)\alpha(\sigma) \\ \psi(r_i)\beta(\sigma) \end{cases} \text{ ou} \quad (12)$$

Tel que :

$\varphi_i(x_i)$: La fonction d'onde d'un électron dépendante des coordonnées spatiales et de spin appelée aussi spin-orbitales.

$\psi(r_i)$: La fonction orbitale spatiale qui représente la distribution spatiale d'un seul électron.

$\alpha(\sigma), \beta(\sigma)$: Les fonctions d'états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow) d'un électron respectivement.

L'approximation de Hartree-Fock suppose que les électrons d'un système quantique sont indépendants les uns des autres, ce qui signifie qu'elle ne prend pas en compte l'effet de l'interaction électron-électron, également appelée la corrélation électronique. Cette approximation a donc ses limites pour la description précise des propriétés de systèmes quantiques comportant plusieurs électrons. C'est pourquoi une nouvelle théorie, appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été développée pour tenir compte de la corrélation électronique et obtenir une description plus précise de la structure électronique de la matière.

3. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve son origine dans un modèle développé en 1927 par Llewellyn Thomas [6] et Enrico Fermi [7], qui a permis d'établir une relation simple entre la densité électronique d'un système atomique ou moléculaire et son énergie totale. Ce modèle a été complété par Paul Dirac [8], qui a introduit l'effet d'échange et de corrélation et a proposé l'approximation d'échange local en 1930. La DFT a réellement émergé en 1964 grâce aux travaux de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] et l'année suivante Walter Kohn et Lu Sham [10] ont proposé la forme mathématique précise des théorèmes. Depuis, la DFT est devenue une méthode courante en physique théorique pour étudier les propriétés électroniques de la matière (des systèmes atomique et solides). Elle est devenue un outil essentiel dans la simulation et la conception de nouveaux matériaux.

Le principe fondamental de la DFT consiste à remplacer la fonction d'onde, qui décrit l'état quantique d'un système électronique, par la densité électronique, qui est une fonction de

position de l'espace. Ainsi, l'énergie totale du système peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. Cela permet d'obtenir une description plus pratique et plus efficace de la structure électronique de la matière.

3.1. Modèle de Thomas-Fermi

En 1927, Llewellyn Thomas [6] et Enrico Fermi [7] ont développé le modèle de Thomas-Fermi, qui utilise la statistique de Fermi-Dirac pour calculer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux lourds. Ce modèle suppose que les électrons sont uniformément répartis dans l'espace des phases. Cette approche permet d'exprimer le nombre d'électrons en fonction des coordonnées spatiales dans cet espace des phases par :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_f^3(r) \quad (13)$$

La résolution de cette équation pour P_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduisent directement à l'obtention d'une énergie cinétique, qui peut être représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr^3 \quad (14)$$

En utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron on obtient l'expression de l'énergie d'un atome en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr^3 + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (15)$$

3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] ont postulé les deux théorèmes suivants :

Premier théorème

Pour un système de N électrons se déplaçant sous l'influence d'un certain potentiel externe $V_{ext}(r)$. Ce potentiel est alors déterminé de façon unique, à constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. L'énergie total du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique :

$$E = E[\rho(r)]$$

Pour explication, si deux systèmes électroniques sont respectivement soumis à des potentiels V_{ext1} et V_{ext2} respectivement et possèdent la même densité $\rho(r)$, alors

$$V_{ext1} - V_{ext2} = C^{te}.$$

Il en résulte que la densité électronique de l'état fondamental détermine toutes les propriétés du système.

Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle de l'énergie, notée $E[\rho(r)]$, qui exprime l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Cette fonctionnelle admet une valeur minimale correspondant à l'énergie de l'état fondamental du système, qui est atteinte pour la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Ce théorème affirme que la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ permet de trouver l'énergie de l'état fondamental. De plus la densité minimisant l'énergie totale est la densité de l'état fondamental, autrement dit l'énergie totale du système obéit au principe variationnel appliqué à la densité électronique :

$$\begin{aligned} E_0[\rho(r)] &= \min_{\rho} E[\rho(r)] \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{H} | \Psi(\rho) \rangle \} \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\rho_i) | \Psi(\rho) \rangle \} \quad (16) \\ &= \min_{\rho} \left\{ \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \Psi(\rho) \rangle + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} \{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \} \end{aligned}$$

Où :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \Psi(\rho) \rangle$$

$$E[\rho(r)] = \{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \}$$

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle du système à N électrons.

$E[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie totale du système à N électrons.

Malheureusement, l'expression analytique de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(r)]$ est inconnu, il est donc impossible d'appliquer directement ce théorème. Il faut procéder alors à d'autres approximations.

3.3. Équations de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [10] ont considéré l'équivalence entre un système de N électrons interagissant et un système fictif à N électrons sans interactions de même densité électronique que le système réel. Sa fonction d'onde donnée par le déterminant de Slater Φ_{KS} construit par des spin orbitales ϕ_i et les électrons qui se déplacent dans un potentiel effectif

$V_{eff}(r)$. L'hamiltonien de ce système fictif à N électrons indépendants est donné par :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{KS}(i) \quad (17)$$

L'équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (18)$$

$$V_{eff}(r) = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(\rho(r)) \quad (19)$$

Où :

$\phi_i(r)$: Les orbitales de Kohn-Sham.

ε_i : Les énergies des orbitales ou les énergies de Kohn-Sham.

$V_{eff}(r)$: Le potentiel effectif

$V_{XC}(\rho(r))$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui s'exprime sous la forme suivante :

$$V_{XC}(n) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (20)$$

$V_{Hartree}(r)$: le potentiel de Hartree définie par :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (21)$$

$V_{n-e}(r)$: le potentiel d'interaction électron-noyau ou le potentiel externe.

Les deux équations (18) et (19) sont nommées les équations de Kohn-Sham. Dans cette approche les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour le système fictif sans interaction sont connues et la fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (22)$$

Tel que :

$T_{KS}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons sans interaction.

$E_{XC}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

$E_{Hartree}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'interaction coulombienne répulsive entre les électrons (Terme de Hartree).

La troisième équation proposée par Kohn et Sham représente la densité électronique du système à N électrons non-interagissant qui est défini comme une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (23)$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière itérative et auto-cohérente. Pour commencer, nous devons créer une densité électronique initiale, notée $\rho_0(r)$. À partir de cette densité, nous construisons le potentiel effectif V_{eff} et donc l'hamiltonien du système. En résolvant ensuite les N équations de Schrödinger "monoélectroniques", nous obtenons les énergies ϵ_i et les états propres ϕ_i de Kohn-Sham. Une fois que nous avons obtenu ces fonctions d'onde, nous pouvons construire une nouvelle densité électronique $\rho(r)$ en prenant le carré du module de ces fonctions d'onde pour tous les états occupés (conformément à l'équation (23)). Nous calculons ensuite l'énergie totale associée à cette densité. Si le critère de convergence est atteint pour cette énergie, le calcul s'arrête et nous avons alors les propriétés calculées. Cependant, si le critère de convergence n'est pas atteint, nous mélangeons la densité $\rho(r)$ avec $\rho_0(r)$ et la réintroduisons dans le cycle de convergence. Cette opération est répétée jusqu'à ce que nous obtenions une densité auto-cohérente. Le principe de ce cycle itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham est décrit dans la figure 1.

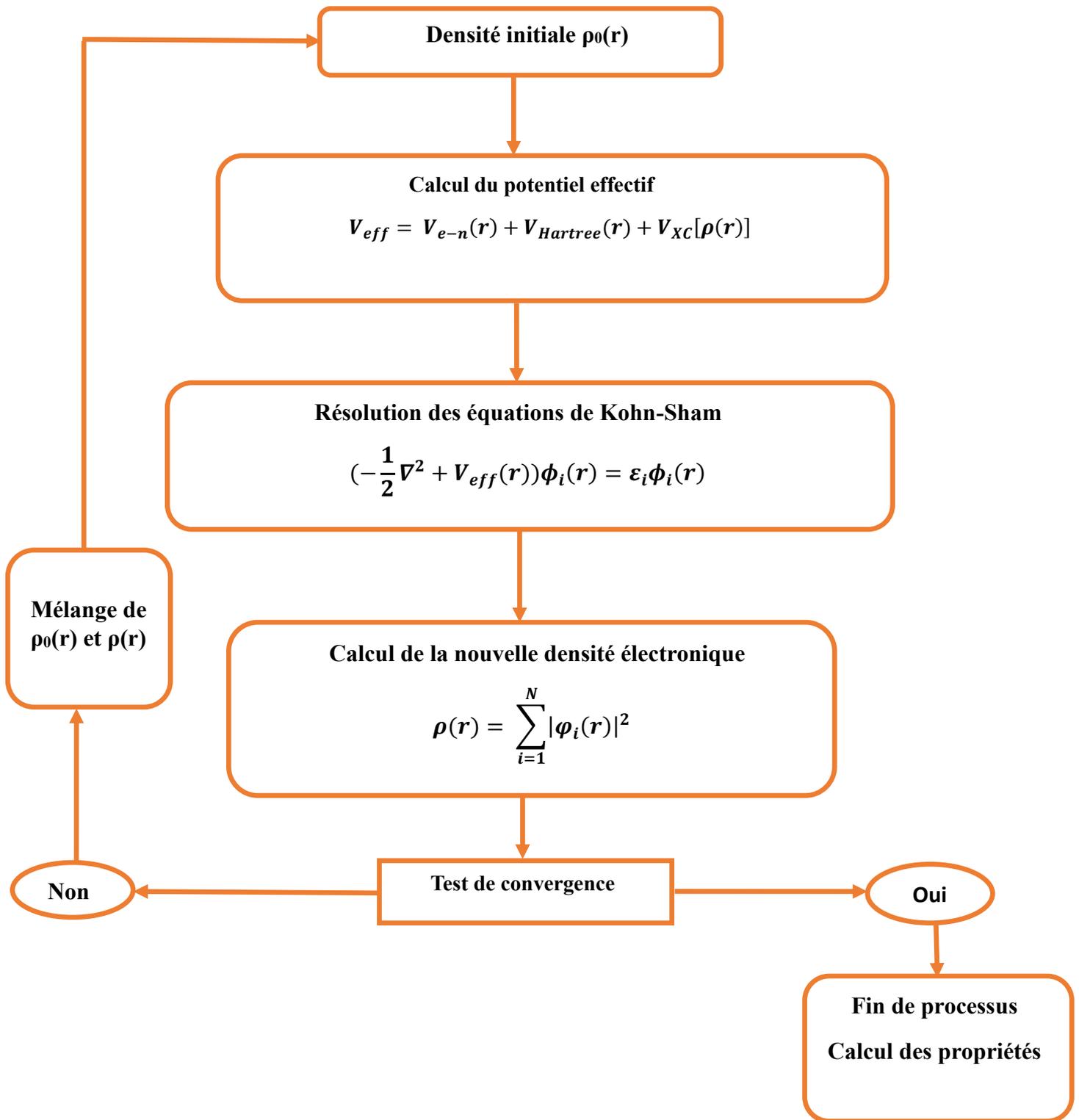


Figure 1 : Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'approche de Kohn-Sham ne fournit pas d'information sur la forme analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(r)$. Cette fonctionnelle est nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique et déterminer la densité électronique exacte d'un système à plusieurs électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation regroupe tous les effets des interactions entre les électrons, qui peuvent être classés dans les deux catégories suivantes

L'effet d'échange

En raison de la nature des électrons en tant que fermions, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons doit être antisymétrique. Cette propriété implique qu'il est impossible de trouver deux électrons de même spin au même endroit de l'espace. Ce principe est connu sous le nom d'exclusion de Pauli ou corrélation de Fermi.

L'effet de corrélation

La corrélation électronique décrit l'interaction répulsive coulombienne entre les électrons dans un système quantique. Cet effet de corrélation est principalement attribué à la charge de l'électron. Cependant, dans l'approximation de Hartree-Fock, cet effet de corrélation est négligé.

Étant donné l'absence d'une expression analytique exacte pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, des approximations doivent être introduites. Parmi celles-ci, on trouve l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces approximations, telles que la LDA et la GGA, permettent de modéliser et d'estimer l'effet de corrélation dans le cadre de la méthode de Kohn-Sham. Elles fournissent une approximation fonctionnelle qui permet de calculer la densité électronique et d'obtenir des résultats numériques pour les systèmes à plusieurs électrons.

4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'idée que certains systèmes, tels que les solides, peuvent souvent être considérés comme des gaz homogènes d'électrons, pour lesquels les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Cette approximation suppose que la densité électronique est localement uniforme et varie donc lentement en fonction de la position r . Elle est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (24)$$

Où : $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité totale uniforme $\rho(r)$, elle est subdivisée en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] = \varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(r)] \quad (25)$$

Tel que :

$\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$, a été calculée par la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac [8] :

$$\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (26)$$

$\varepsilon_C^{hom}[\rho(r)]$ représente l'énergie de corrélation, elle peut être obtenue avec une grande précision à partir de calculs Monte Carlo quantique du gaz homogène d'électrons de Ceperly et Alder (1980).

Par conséquent, le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (27)$$

Alors les équations de Kohn-Sham s'écrivent :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{XC}^{LDA}(r)\right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (28)$$

Pour les systèmes polarisés, la fonctionnelle d'échange-corrélation est modifiée pour tenir compte la contribution du spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA qui fut proposée, initialement par John Clarke Slater. Son expression devient alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (29)$$

4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La LDA présente plusieurs limitations car elle repose sur l'hypothèse d'homogénéité de la densité électronique. Cependant, dans la réalité, les systèmes atomiques et moléculaires sont caractérisés par une densité électronique inhomogène, c'est-à-dire qu'elle présente une variation spatiale. Afin de prendre en compte cette variation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été proposée. Dans ce cas la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime en fonction de la densité et son gradient (la dérivée première) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (30)$$

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

Pour les systèmes polarisés la fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (31)$$

Comme $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (GGA-PW) [11] et Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [12].

4.3. Approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

En général, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie du Gap comparée à celle trouvée expérimentalement surtout pour le cas des semiconducteurs, cette sous-estimation peut atteindre jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel d'échange proposé pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 [13], qui devient une nouvelle version nommé le potentiel TP-mBJ « TP : Taran-Blaha, mBJ : modified Becke Johnson Potentiel » publiée en 2009 [14], il prend la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (32)$$

Où :

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) [15], donnée par :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} (1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}) \quad (33)$$

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

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

Le paramètre c a été proposé pour être déterminé de manière auto-cohérent à partir de la densité $\rho(r)$ par la relation suivante :

$$c = \alpha + [\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3r]^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Les paramètres ajustables α et β ont été fixés en expérimentant avec un grand nombre de solides, tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

Le potentiel de Becke et Johnson modifié TP-mBJ a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA-PBE.

5. Méthode de calcul

La détermination des propriétés physiques des matériaux, telles que la structure électronique, repose principalement sur la résolution des trois équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente. Pour résoudre ces équations, différentes méthodes sont utilisées, se distinguant par la forme du potentiel utilisé et les fonctions d'onde employées comme base. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées (APW), initialement développée par Slater, constitue une approche couramment utilisée. Cependant, afin d'améliorer la précision des résultats, une version améliorée de cette méthode a été développée, appelée méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW). La méthode FP-LAPW est reconnue comme l'une des méthodes les plus précises pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Elle tire parti des avantages de la méthode APW en utilisant des ondes planes pour représenter les fonctions d'onde, mais elle intègre également une linéarisation du potentiel total pour améliorer l'approximation du système. Ainsi, avant d'expliquer en détail le principe de la méthode FP-LAPW, il est important de comprendre les différents aspects de la méthode APW.

5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [16] proposa l'approximation "Muffin-tin" utilisée dans la méthode des fonctions d'ondes planes augmentées (APW). Cette approximation est utilisée pour décrire le potentiel cristallin dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger mono-électronique, qui est équivalente à l'équation de Kohn-Sham dans la DFT. Elle divise la cellule unitaire du cristal en deux régions.

Région 1 : Des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon R_α sont définies autour des sites atomiques du cristal, de manière à ne pas se chevaucher. À l'intérieur de ces sphères, le potentiel est considéré comme symétrique et les fonctions d'onde correspondantes sont des fonctions radiales.

Région 2 : Une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

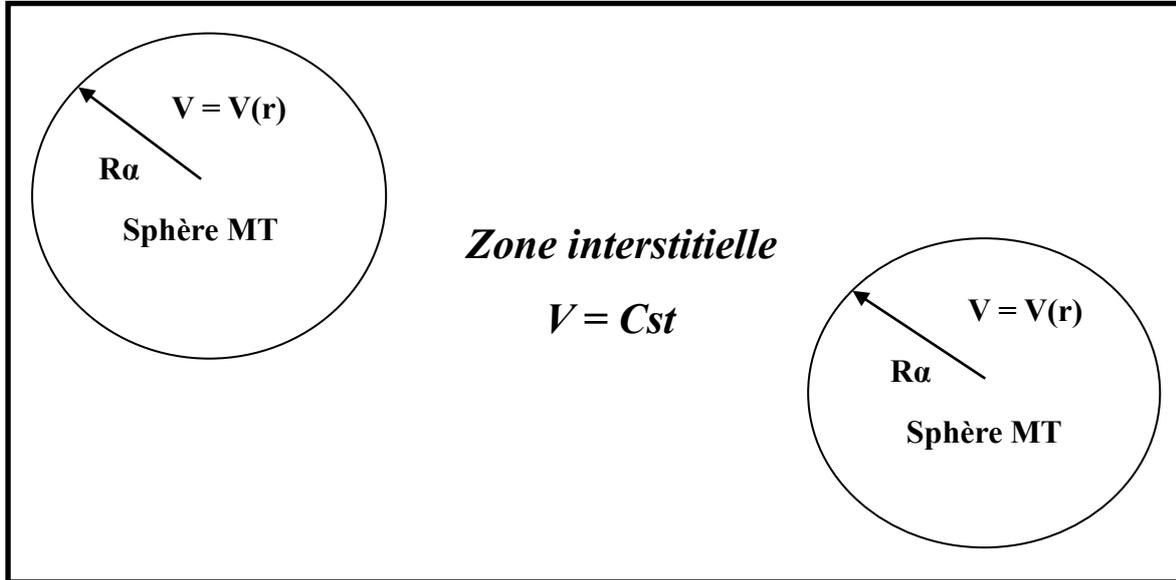


Figure 2 : Schéma représentatif de la répartition de la cellule unitaire en sphère Muffin-Tin et en zone interstitielle.

Les fonctions d'ondes de base dans les deux régions sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (35)$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et $A_{l,m}$: Les coefficients du développement.

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

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

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

La fonction $U_l(r)$ la solution radiale de l'équation :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^3} + V(r) - E_l \right] r U_l(r, E_l) = 0 \quad (36)$$

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{l,m}$ sont développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles :

$$A_{l,m} = \frac{1\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l (|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{l,m}^* (\vec{k} + \vec{G}) \quad (37)$$

J_l : La fonction de Bessel.

Les coefficients $A_{l,m}$ contiennent le terme $U_l(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère MT, entraînant un séparation des ondes planes et des fonctions radiales, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celle proposée par Anderson [17] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de bases à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r, E_l)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(r)$. Les fonctions $\dot{U}_l(r, E_l)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^3} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (38)$$

$$\dot{U}_l(r, E_l) = \frac{\partial U_l(r, E_l)}{\partial E_l}$$

Dans le cadre non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et $\dot{U}_l(r, E_l)$ sont utilisées pour assurer la continuité avec les ondes planes à l'extérieur de la sphère MT. Ces fonctions d'onde sont ensuite utilisées pour construire les fonctions d'onde augmentées appelées fonctions de base LAPW (Linearized Augmented Plane Waves).

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} (A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (39)$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction $\hat{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$.

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

5.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode FP-LAPW combine l'ensemble de la base LAPW avec un potentiel complet et une densité de charge du système. Dans cette méthode aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Elles sont plutôt développées en harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (40)$$

Également, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (41)$$

6. Code wien2k

Le code Wien2k est un logiciel de simulation numérique composé d'un large ensemble de programmes individuels écrits en langage FORTRON 90, qui sont liés entre eux par des C-Shell script. A l'origine, Wien2k a été développée en 1990 par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [18] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

6.1. Initialisation

Wien2k peut être piloté soit à partir de la ligne de commande, soit en utilisant une interface graphique basée sur le web appelée w2web, qui peut être accessible par n'importe quel navigateur web. Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux : « case.struct » est le fichier qui contient tous les détails de la structure tels

que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le numéro atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré ce fichier plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) :

NN : C'est un programme qui aide à donner les distances entre les plus proches voisins, il permet donc de déterminer le rayon atomique de la sphère (MT) et vérifier le non chevauchement des sphères (MT).

LSTART : Ce programme génère la densité atomique et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SGROUP : Vérifie la structure et détermine le groupe spatial.

SYMETRIE : Trouve les opérations de symétrie du groupe d'espace, ainsi que la symétrie du groupe ponctuel de chaque atome et l'expansion LM correspondante pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Génère un maillage de k 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.

6.2. Calcul auto-cohérent (SCF)

Après les étapes d'initialisation le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. Ce cycle passe par les étapes principales suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel total à partir de la densité générée par DSTART.

LAPW1 : trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : calcule la densité et les états du cœur.

MIXER : les densités des états de cœur, des états de semi-noyau et de valence sont ajoutées afin de produire une nouvelle densité totale qui sera une densité initiale pour une itération suivante.

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle SCF est terminé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, électroniques et optiques.

6.3. Calcul des propriétés

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

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

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcule la structure de bandes.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

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

Ci-dessous nous présentons le diagramme de fonctionnement du code Wien2k :

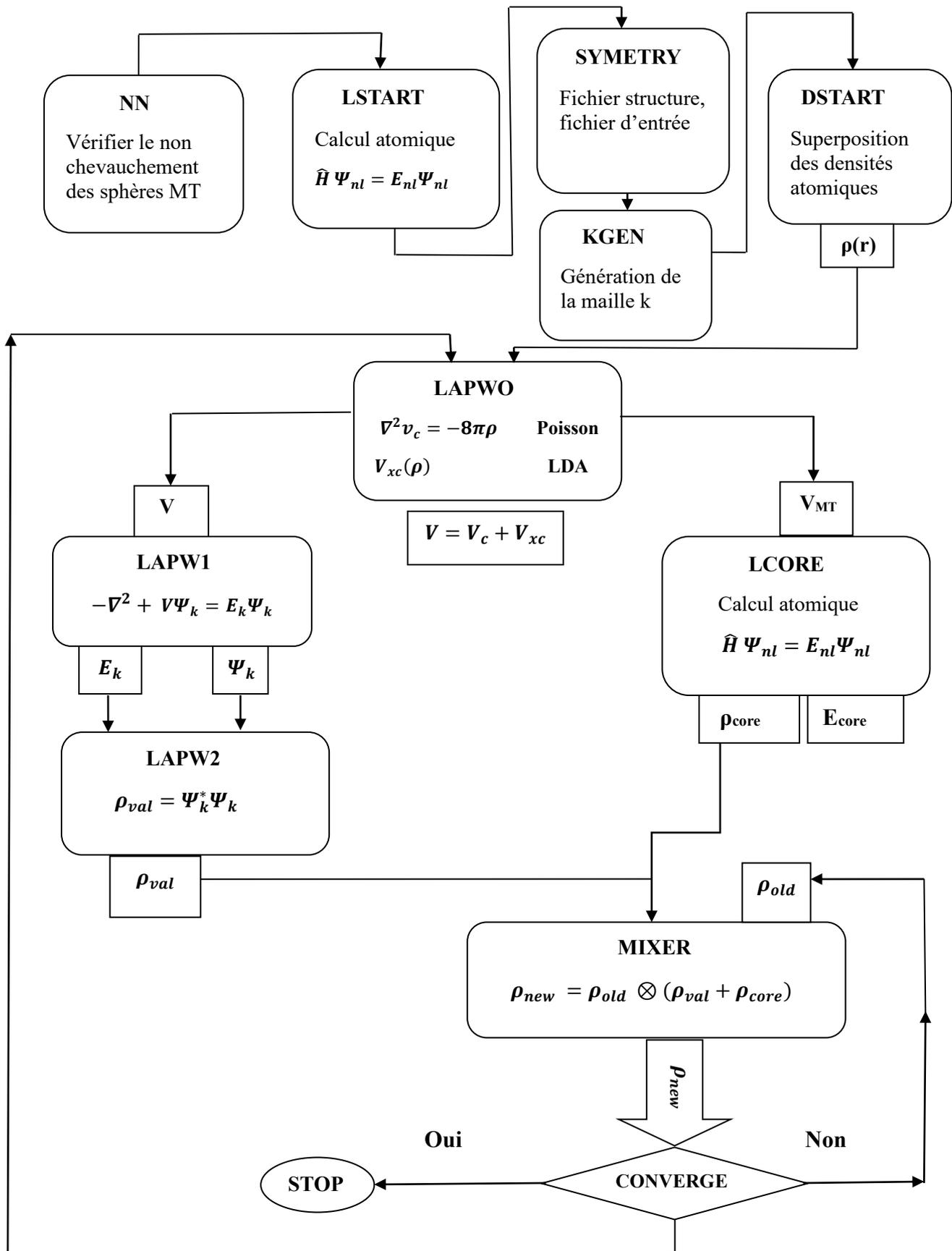
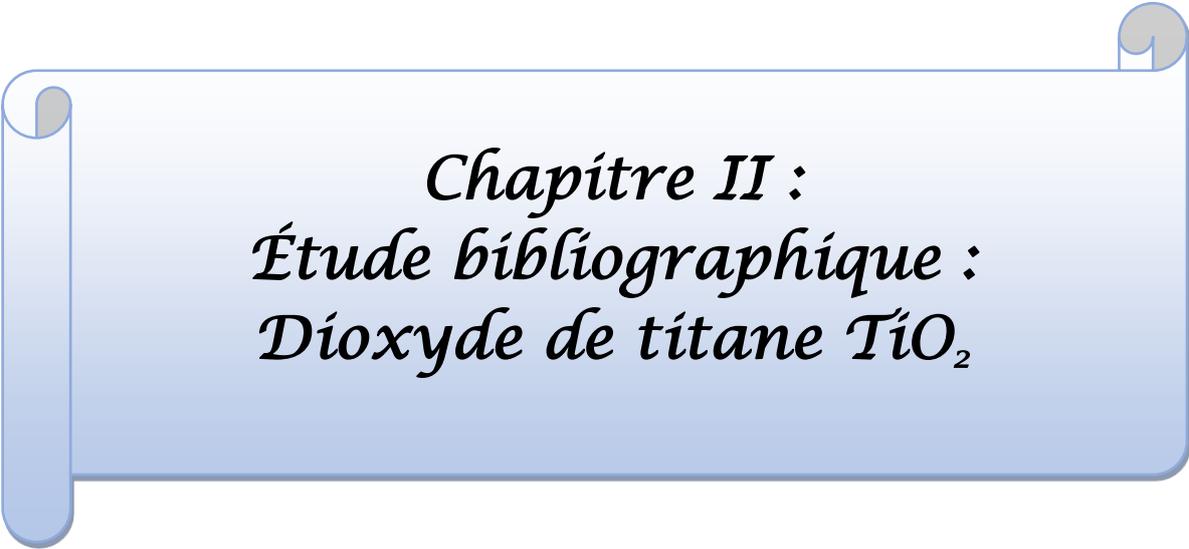


Figure 3 : Diagramme de fonctionnement du code Wien2k.

Références

- [1] Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457.
- [3] Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01), 89.
- [4] Fock, V. (1930). Selfconsistent field "mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11), 795.
- [5] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.
- [6] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542.
- [7] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 32(6), 602.
- [8] Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376.
- [9] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [10] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [11] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
- [12] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- [13] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22), 221101.

- [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] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [16] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [17] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [18] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2), 399.



Chapitre II :
Étude bibliographique :
Dioxyde de titane TiO₂

1. Introduction

Le dioxyde de titane ou oxyde de titane (IV) est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO₂ présent dans la nature et fabriqué industriellement. Ce matériau est un semi-conducteur qui appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Classiquement, les poudres de TiO₂ sont utilisées comme pigments dans l'industrie des plastiques, des papiers, des peintures des céramiques, des encres.... Aussi l'une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les rayonnements UV grâce à ses propriétés optiques. En 1972 [1], Fujishima et Honda ont découvert le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ (rutile) monocristalline et sous éclairage ultraviolet, ce qui a ouvert la porte à une multitude d'applications du TiO₂ faisant appel à ses propriétés photocatalytiques. Depuis cette découverte le dioxyde de titane est devenu le sujet de nombreuses études et travaux scientifiques grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes.

Le dioxyde de titane c'est un matériau bon marché, non toxique et a une grande stabilité chimique et mécanique, il est fortement associé à notre vie quotidienne. Environ 5 millions de tonnes de TiO₂ sont produites annuellement dans le monde. Il existe dans l'industrie deux grands procédés de production du dioxyde de titane : le procédé sulfurique utilisé essentiellement en Europe et le procédé au chlorure appliqué surtout aux USA.

2. Propriétés du dioxyde de titane TiO₂

2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n. Il existe sous plusieurs formes cristallographiques : rutile [2], anatase [3], brookite [4], plus rarement la srilankite ou TiO₂ (B) [5]. Ces phases sont stables à température et à pression ambiante, d'autres phases sont obtenues sous haute pression comme la baddeleyite-type (MI) et la structure cottunite-type (OII) [6]. Les trois premières : rutile, anatase et brookite existent dans la nature et sont les structures les plus connus du dioxyde de titane.

2.1.1. Phase anatase

Le nom anatase dérive du mot grec « anatisis » qui signifie extension (pour les cristaux octaédriques allongés).

L'anatase (Figure 1) possède une structure cristalline de symétrie tétragonale (Figure 2), décrite par le groupe spatial $I4_1/amd$, il comprend 12 atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 3.7842 \text{ \AA}$ et $c = 9.5136 \text{ \AA}$. Chaque cation Ti^{+4} est entouré par six anions O^{-2} formant des octaèdres TiO_6 , et chaque anion O^{-2} est entouré par trois cations Ti^{+4} . Les octaèdres TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe (a), en zigzag selon l'axe (c). L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe (b)) constitue des blocs (Figure 3.b) qui s'associent selon l'axe (c) par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (Figure 3.c). A haute température, cette phase métastable se transformera automatiquement en rutile (plus stable).



Figure 1 : Image de TiO₂ Anatase.

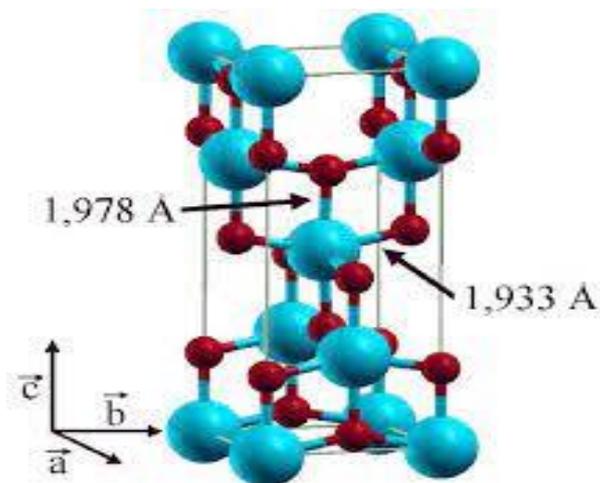


Figure 2 : Structure cristallographique de l'anatase (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule).

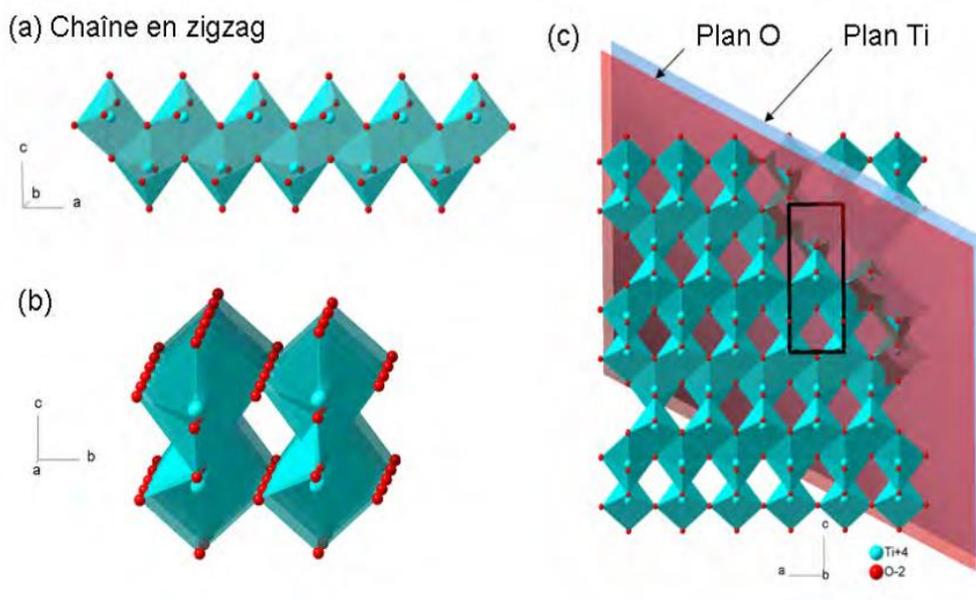


Figure 3 : Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant l'axe (b) de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010] [7].

2.1.2. Phase rutile

Le nom rutile dérive du mot latin « rutilus » qui signifie rouge. La phase rutile (Figure 4) possède une structure cristalline de symétrie tétragonale (Figure 5) décrite par le groupe spatial $P4_2/mnm$, il comprend 6 atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 4.5845 \text{ \AA}$ et $c = 2.9533 \text{ \AA}$. Chaque cation Ti^{+4} est entouré par six anions O^{-2} formant des octaèdres TiO_6 déformés et chaque anion O^{-2} est entouré par trois cations Ti^{+4} . Chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe (c) (Figure 6.a). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets (Figure 6.b). Cette phase est la plus stable thermodynamiquement.



Figure 4 : Image de TiO_2 rutile.

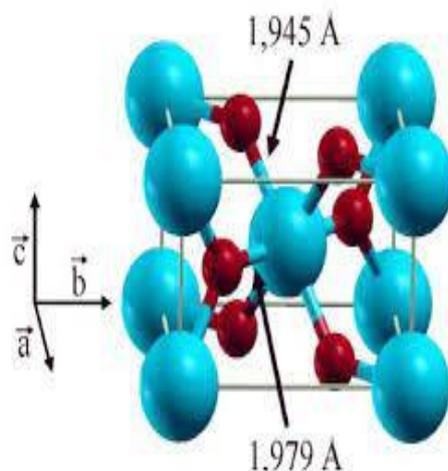


Figure 5 : Structure cristallographique de rutile (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule).

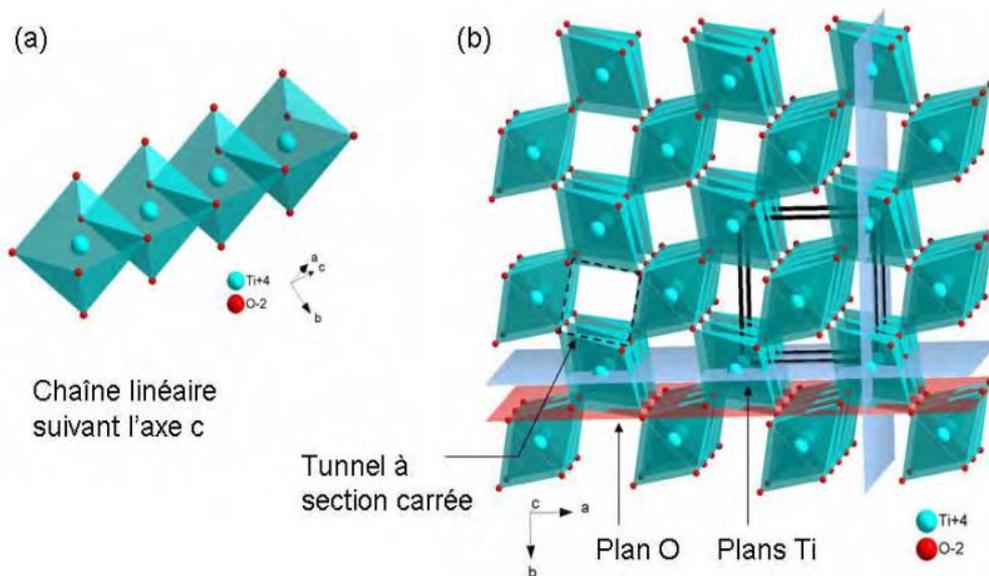


Figure 6 : Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe (c), (b) l'arrangement des octaèdres constitutifs de rutile [7].

2.1.3. Phase brookite

La phase brookite porte le nom du minéralogiste Henry-James Brooke. La brookite (Figure 7) possède une structure cristalline de symétrie orthorhombique (Figure 8.a) décrite par le groupe spatial $Pbca$. Ses paramètres de maille sont : $a = 9.184 \text{ \AA}$, $b = 5.447 \text{ \AA}$ et $c = 5.145 \text{ \AA}$. Chaque cation Ti^{+4} est entouré par six anions O^{2-} formant des octaèdres TiO_6 . Ces octaèdres partagent trois bords et l'arrangement octaédrique produit une structure cristalline

orthorhombique (Figure 8.b). Cette structure est plus complexe que les deux autres phases (rutile et anatase). Thermodynamiquement la brookite est également métastable, C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile.



Figure 7 : Image de TiO₂ Brookite.

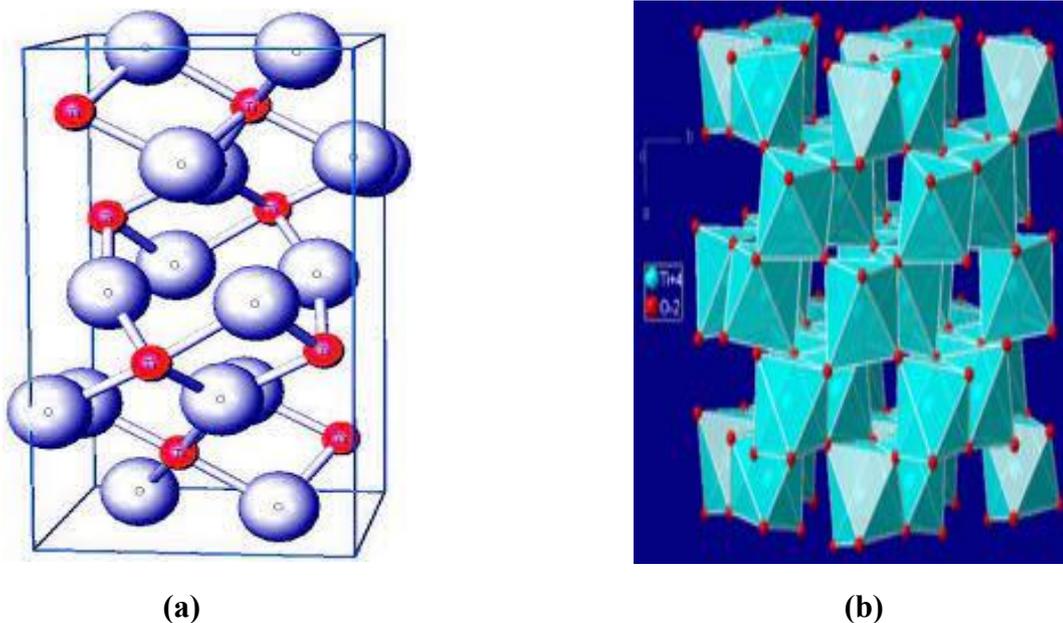


Figure 8 : a) Structure cristallographique de Brookite, b) l'arrangement des octaèdres constitutifs de brookite.

2.2 Propriétés électroniques

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

2.2.1 Structure de bande

Le dioxyde de titane se présente comme un matériau semi-conducteur à large gap. La largeur de la bande interdite à température ambiante pour le rutile, l'anatase et la brookite sont 3.0 eV, 3.2 eV, 3.14 eV respectivement. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet.

La figure 9 présente les structures de bandes des trois polymorphes rutile, anatase et brookite du TiO₂.

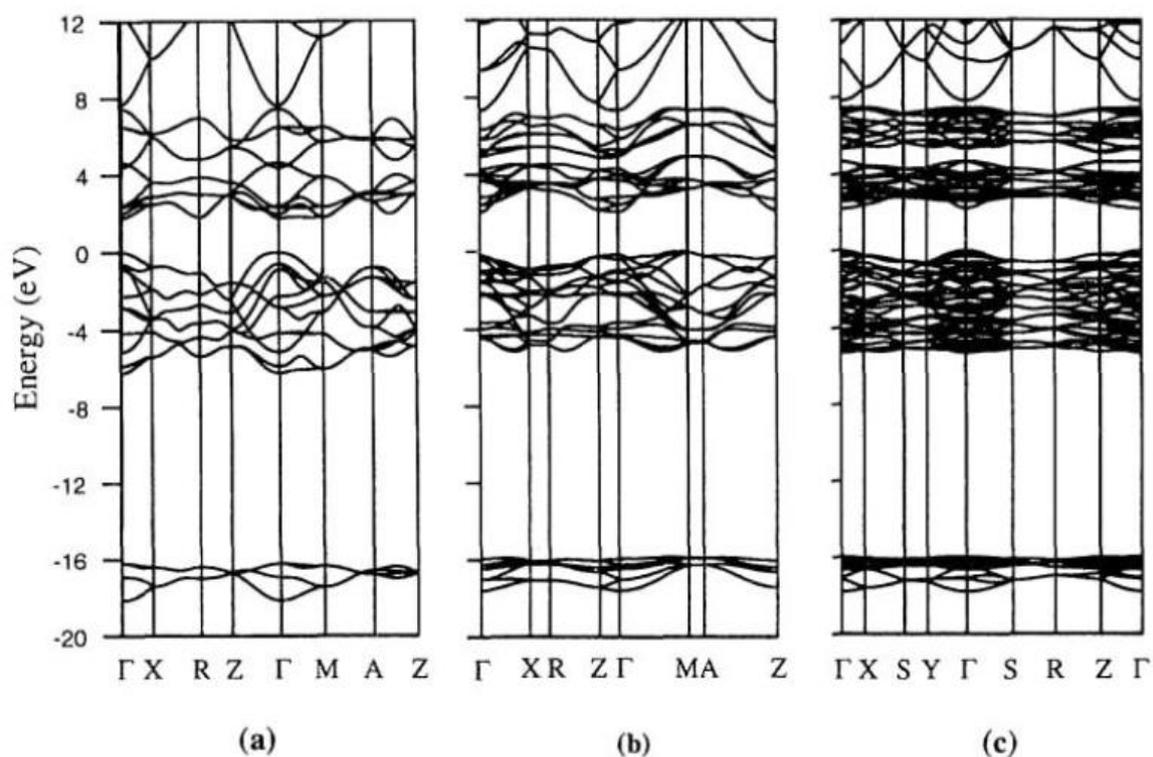


Figure 9 : Structures des bandes calculées pour : rutile **(a)**, anatase **(b)** et brookite **(c)** [8].

La figure 9 montre que les trois phases : rutile, anatase et brookite ont un gap direct, parce que dans chaque structure électronique le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont au même point Γ .

2.2.2 Densité d'états

À l'état stoechiométrique, les états occupés dans la bande de valence dérivent principalement des atomes d'oxygène et les états libres de la bande de conduction dérivent des atomes de titane.

Les niveaux énergétiques de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène, tandis que les niveaux bas de la bande de conduction sont formés en grande partie par les orbitales 3d des atomes de titane comme le montre la figure 10.

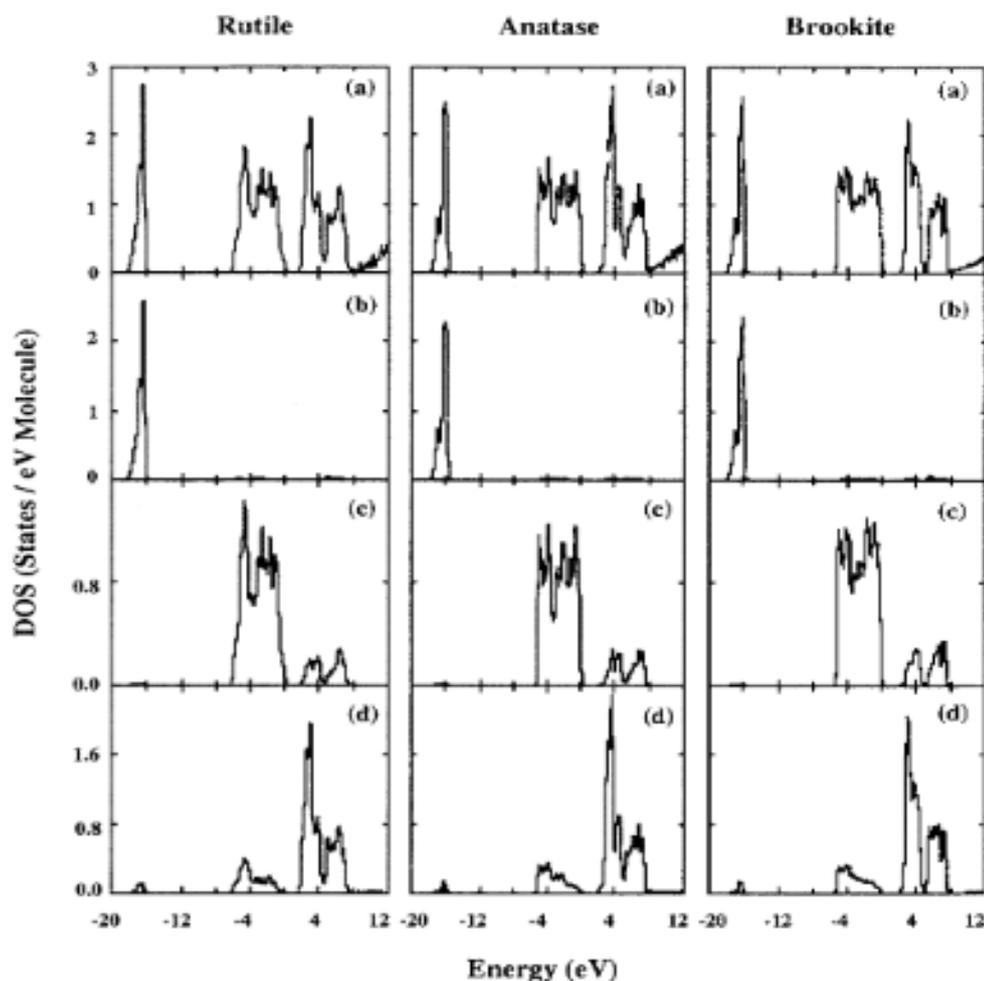


Figure 10 : Densité d'états totales et partielles pour les trois phases rutile, anatase et brookite : **a**) Totale, **b**) O_{2s}, **c**) O_{2p}, **d**) Ti_{3d} [8].

2.3 Propriétés Optiques

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme couche protectrice contre les rayonnements UV, le paramètre important dans ces applications est l'indice de réfraction. Plus l'indice de réfraction est élevé plus les performances optiques du matériau sont meilleures. Le dioxyde de titane est caractérisé par un indice de réfraction élevé (tableau 1). La phase rutile possède le plus grand indice. Ceci associé à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé.

Tableau 1 : Indice de réfraction des trois phases rutile, anatase et brookite de TiO₂.

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

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La figure 11 présente l'absorption du TiO₂ rutile et anatase dans le domaine de l'ultraviolet.

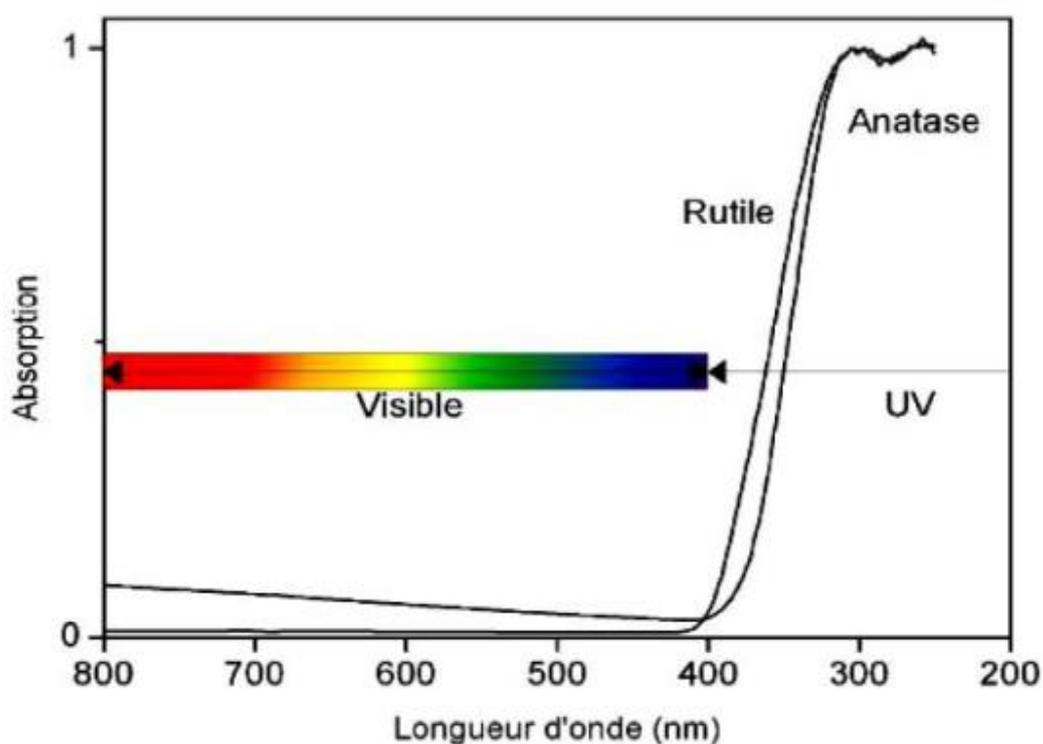


Figure 11 : Absorption du TiO₂ rutile et anatase dans le domaine de l'ultraviolet [9].

La réflectivité est le rapport de l'énergie de l'onde réfléchie à l'énergie incidente par l'onde transmise en surface. La figure 12 représente la réflectivité du TiO₂ pour les trois phases rutile, anatase et brookite. Le rutile a la réflectivité la plus élevée.

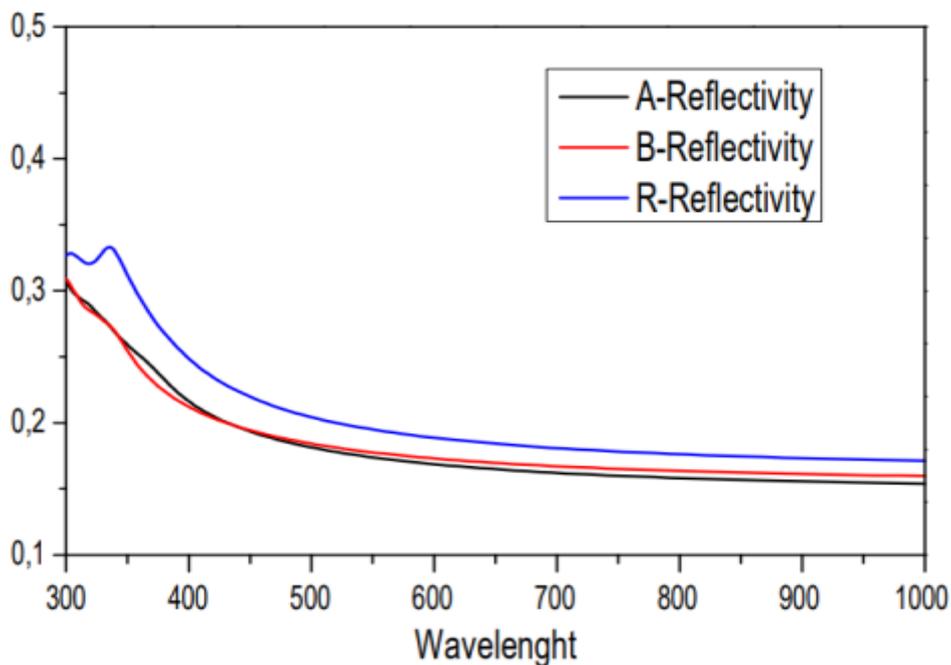


Figure 12 : Réflectivité de TiO₂ : R rutile, A anatase et B Brookite [10].

3. Semi-conducteurs

C'est une classe de matériaux qui se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs) dont la résistivité varie entre $10^{-3}\Omega\text{cm}$ et $10^4 \Omega\text{cm}$. Cette dernière est inversement proportionnelle à la température, donc on peut qualifier le semi-conducteur d'isolant pour les basses températures et de conducteur pour les hautes températures.

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se traduit par l'apparition d'un état inoccupé dans la bande de valence. Ces états inoccupés ont un rôle très important dans le domaine de la physique des semi-conducteurs, on les appelle des trous [11]. La séparation d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée Gap (largeur de la bande interdite). Chaque semi-conducteur a un gap différent de l'autres, par exemple le silicium (Si) a un gap de 1.12 eV et le germanium (Ge) 0.7 eV.

Les semi-conducteurs sont classés selon leurs propriétés en plusieurs types, on trouve des semi-conducteurs simples ou composé (binaire, ternaire, quaternaire), à gap direct ou indirect, intrinsèques (purs) ou extrinsèques (dopés).

3.1. Semi-Conducteurs intrinsèques (purs)

Un semi-conducteur est dit intrinsèque s'il est à l'état pur, c'est-à-dire il ne contient pas d'impuretés (atomes étrangers). Dans ce cas à l'équilibre, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence ($n = p$).

3.2. Semi-conducteurs extrinsèques (dopés)

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur pur qui est dopé par des impuretés spécifiques dans le but de moduler ses propriétés structurales, électroniques et optiques pour s'adapter à des diverses applications. Le dopage va créer une différence de concentrations entre les porteurs de charges libres électrons et trous. Il existe deux types des semi-conducteurs dopés : les semi-conducteurs de type n et les semi-conducteurs de type p.

3.2.1. Semi-conducteurs de type n

Le semi-conducteur de type n c'est un semi-conducteur dopé par des impuretés de type donneurs, l'introduction de ces atomes donneurs dans le réseau cristallin conduit à la création d'un niveau énergétique situé au-dessous de la bande de conduction. Les électrons libérés occupent les états vides de la bande de conduction. Dans ce cas les électrons sont les porteurs majoritaires. La figure 13 donne un exemple de semi-conducteur de type n (Silicium dopé au phosphore).

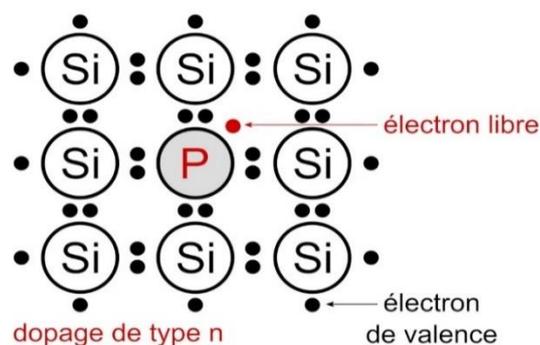


Figure 13 : Semi-conducteur de type n (Silicium dopé au phosphore).

3.2.2. Semi-Conducteurs de type p

Le semi-conducteur de type p c'est un semi-conducteur dopé par des impuretés de type accepteurs, l'introduction de ces atomes accepteurs dans le réseau cristallin conduit à la création d'un niveau énergétique proche de la bande de valence. Les atomes de ce niveau capturent les

électrons de la bande de valence et deviennent des ions négatifs. Dans ce cas les trous sont les porteurs majoritaires. La figure 14 donne un exemple de semi-conducteur de type p (Silicium dopé au bore).

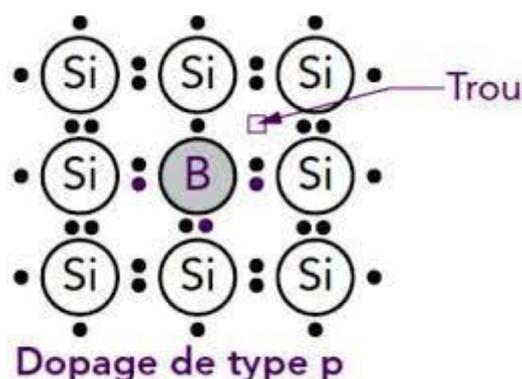


Figure 14 : Semi-conducteur de type p (Silicium dopé au bore).

4. Dopage du dioxyde de titane TiO₂

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution de l'air et la purification des eaux contaminées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Le dioxyde de titane TiO₂ est un photocatalyseur efficace le plus utilisé pour la dégradation des polluants organique. C'est un semi-conducteur à large bande interdite, ceci est cohérent avec le fait que ce matériau est un bon absorbant dans le domaine du rayonnement ultra-violet. Malheureusement ces rayonnements ne représentant que 4% de la lumière solaire donc le rendement photo-catalytique du TiO₂ est limité, Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂, plusieurs travaux et recherches scientifiques ont été réalisés et ont prouvés que la technique de dopage de TiO₂ avec des éléments métalliques et non métallique permet d'étendre son activité dans le domaine de visible c'est ce qu'on appelle le photocatalyseur solaire.

Le dopage de TiO₂ se fait soit par des impuretés substitutionnels (situés à la place des ions de Ti⁺⁴ ou O⁻²) ou interstitiels (positionnés dans les espaces vides entre les ions de Ti⁺⁴ et O⁻²). L'introduction de ces impuretés dans le réseau cristallin conduit à la création des états intermédiaires dans la bande interdite, cela entraîne un changement dans la structure électronique du TiO₂. C'est ce qui permet de déplacer son bord d'absorption vers la zone visible. La modulation de propriétés de TiO₂ par le dopage ne dépend pas seulement du type des impuretés mais aussi de la concentration, de la distribution dans le réseau cristallin, de la technique et des conditions de préparation.

4.1. Dopage anionique

Ce type de dopage est effectué avec des éléments non métalliques soit par substitution (remplacement des ions de O²⁻) soit par insertion, le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé en 1986 par Sato et al [12]. Ils ont utilisé l'azote comme dopant substitutionnel parce qu'il est similaire à la taille atomique de l'oxygène, très stable et a une faible énergie d'ionisation et peut donc être facilement introduit dans le réseau cristallin de TiO₂. En 2001 Asahi et al [13] ont évalué sur la base de calculs de densités d'états DOS, l'effet d'un groupe des dopant non métalliques sur l'activité photocatalytique du TiO₂ dans le visible, ils ont conclu d'après ces calculs que le dopage par l'azote est le plus efficace. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés sur ce type de dopage du TiO₂. Le tableau 2 présente certains exemples de ces travaux.

Tableau 2 : Quelques exemples sur le dopage anionique du TiO₂.

L'élément utilisé dans le dopage	La méthode utilisée	Références
Bore (B)	Méthode Sol-gel	[14]
Azote (N)	Traitement de la poudre de TiO ₂ anatase ST01 dans l'atmosphère NH ₃ (67%) /Ar à 600°C pendant 3 heures	[13]
Carbone (C)	Méthode Sol-gel	[15]
Phosphore (P)	Méthode Sol-gel	[16]

4.2. Dopage cationique

Ce type de dopage est effectué avec des éléments métalliques soit par substitution (remplacement des ions de Ti⁺⁴) soit par insertion. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine, l'une des études les plus intéressantes a été effectuée par Grabowska et al en 2016 [17]. Le TiO₂ a été synthétisé par voie hydrothermale et dopé par l'or (Au), l'argent (Ag), le palladium (Pd) et par le platine (Pt). Les meilleurs rendements de photo-dégradation du phénol en solution aqueuse ont été obtenus pour la concentration la plus élevée

en métal (1,5% en masse) sous UV alors que les meilleurs résultats ont été obtenus pour la concentration moyenne (0,5% en masse) sous visible. De plus, les activités photocatalytiques avec le Pd et l'Ag ont été démontrées comme les plus importantes. Aussi Zhao et al [18] ont démontré théoriquement la réduction de la bande interdite de TiO₂ dopé avec différents types d'éléments de terres rares. Le tableau 3 représente quelques exemples d'autres travaux qui ont été réalisées sur ce type de dopage du TiO₂.

Tableau 3 : Quelques exemples sur le dopage cationique du TiO₂.

L'élément utilisé dans le dopage	La méthode utilisée	Références
Vanadium (V)	Méthode Sol-gel	[19]
Nikel (Ni) Cérium (Ce)	Simulation numérique par le code de calcul Wien2k	[20]
Cobalt (Co)	Méthode Sol-gel	[7]
Cuivre (Cu)	Méthode Sol-gel	[21]
Fer (Fe)	Méthode de pulvérisation magnétron réactive	[22]

5. Application du dioxyde de titane TiO₂

Depuis plusieurs décennies, l'industrie utilise le dioxyde de titane (TiO₂) comme pigment de peinture et dans la production des produits pharmaceutiques et cosmétiques tels que les crèmes solaires et les dentifrices, ainsi que dans l'industrie alimentaire en tant que colorant. D'autre part le dioxyde de titane présente de nombreuses applications liées à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et aussi à ses comportements nanométriques. Dans toutes ces applications la nature chimique du dioxyde de titane est considérée comme non toxique.

5.1. Pigment

Le TiO₂ sous forme de poudre, également connu sous le nom de "Titanium White" ou "Pigment White 6" est le pigment blanc le plus utilisé dans le monde. Cela est dû à son indice de réfraction élevé, qui se traduit par une réflectivité et un pouvoir opacifiant importants. Ces propriétés ont permis l'utilisation du TiO₂ dans différents domaines, parmi lesquels : L'industrie des peintures, la fabrication du papier et du plastique, l'industrie pharmaceutique (les dentifrices, les revêtements des comprimés, les crèmes solaires) et aussi le TiO₂ est utilisé comme additif alimentaire connu par l'appellation E171.

5.2. Photocatalyse

En 1972 [1], Fujishima et Honda ont mis en évidence le principe de la photocatalyse sur la réaction de séparation de l'eau en hydrogène et oxygène par le dioxyde de titane TiO₂. Le choix de ce matériau est dû à sa facile accessibilité, son moindre coût, sa non toxicité et sa stabilité chimique. Selon des résultats déjà obtenus, l'anatase est considéré comme la phase la plus active photocatalytiquement. Ainsi, depuis cette époque, de nombreuses recherches et travaux ont été consacrés pour mieux comprendre le phénomène photocatalytique et ses applications dans le domaine de la dépollution de l'air et la purification des eaux contaminées.

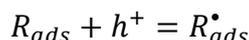
Par définition, la photocatalyse est l'induction d'une réaction chimique par un matériau solide, appelé photocatalyseur (généralement un semiconducteur). Le mécanisme de la dégradation d'une molécule organique par la photocatalyse repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement électromagnétique a une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du TiO₂ (3.2 eV pour l'anatase qui correspond à longueur d'onde 385 nm), sous l'influence de ces rayonnements, les électrons (e⁻) de la bande de valence du TiO₂ passent vers la bande de conduction, laissant une charge positive ou trou noté h⁺ dans la bande de valence selon la réaction suivante :



Les électrons et les trous photogénérés peuvent se recombiner et libérer de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. Les électrons de la bande de conduction vont réagir avec les molécules O₂ adsorbées pour former des radicaux superoxydes O₂⁻ selon la réaction suivante :



En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H₂O, OH⁻) ou encore avec les produits organiques R adsorbés à la surface du dioxyde de titane pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH[•] et R[•]_{ads} selon les réactions suivantes :



Les radicaux hydroxyles OH[•] vont participer à la dégradation des molécules organiques (M_{ads}) en CO₂ et H₂O. En plus, les radicaux O₂^{-•} vont également réagir avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles OH[•] supplémentaires capable de décomposer d'autres molécules organiques.



La figure 15 résume le mécanisme de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse à base de TiO₂ et la figure 16 présente le domaine d'application des propriétés photocatalytiques du TiO₂.

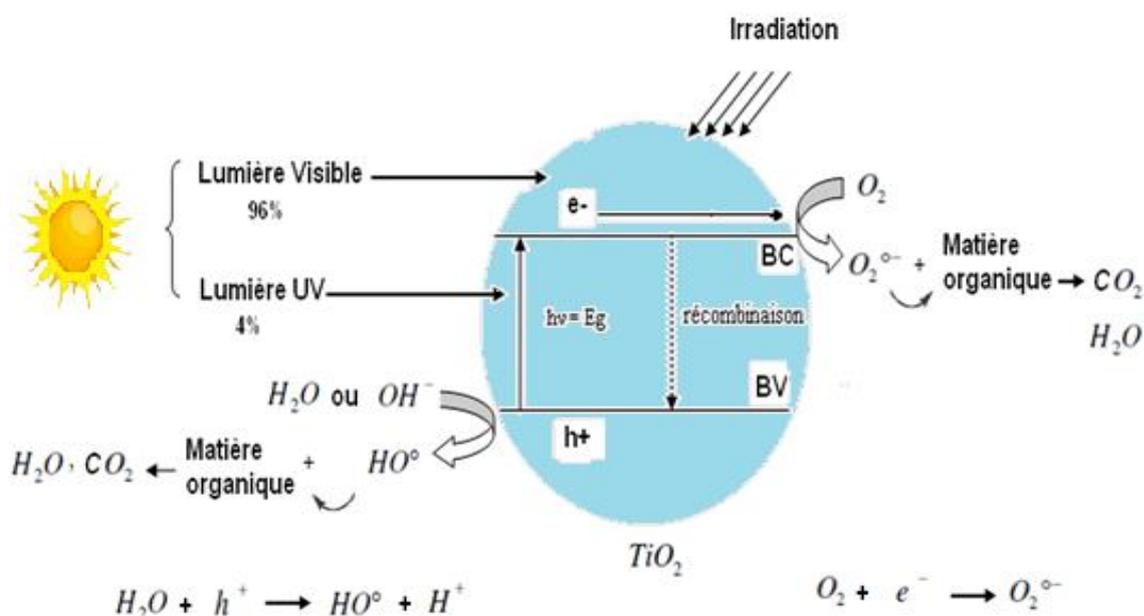


Figure 15 : Mécanisme de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse à base de TiO₂.

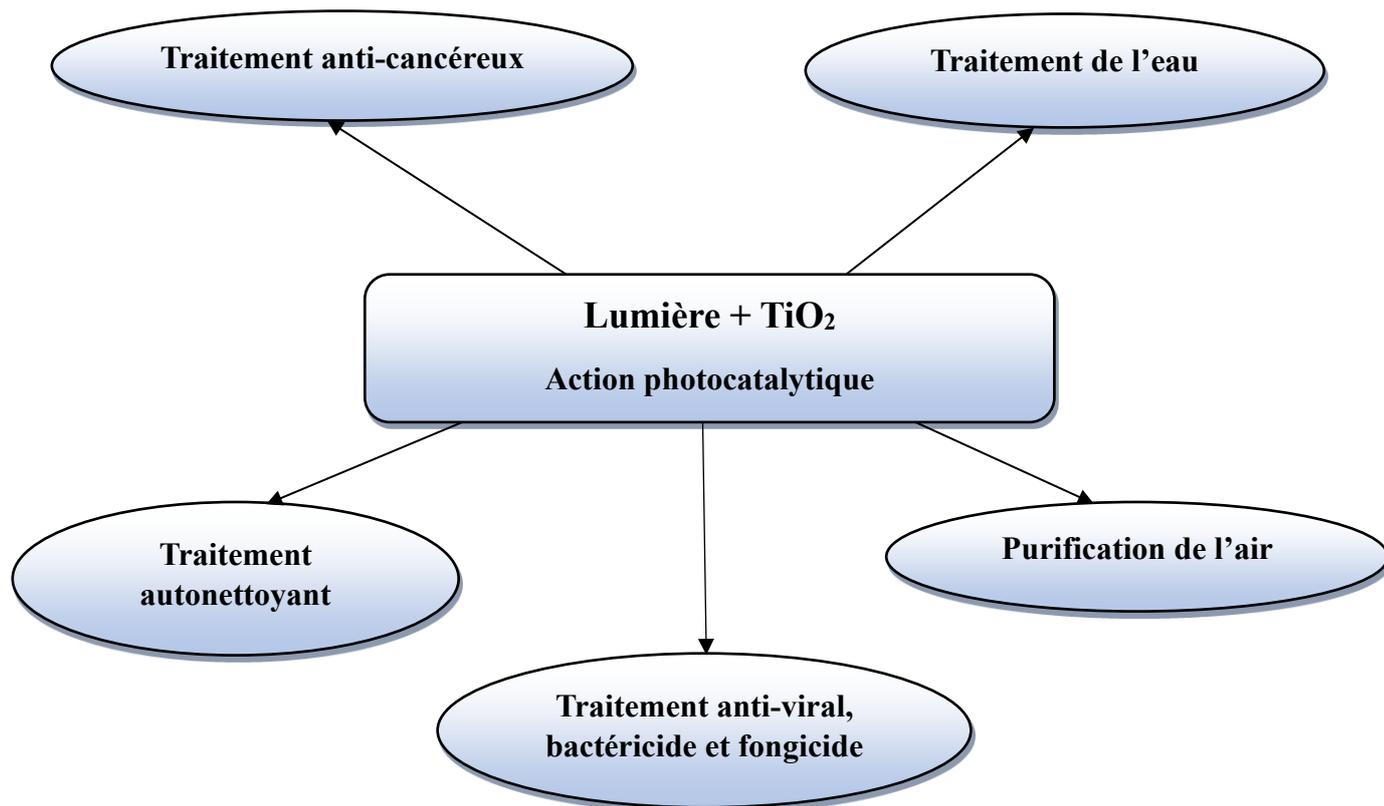


Figure 16 : Domaine d'application des propriétés photocatalytiques du TiO₂.

5.3. Cellules solaires

La cellule solaire à pigment photosensible ou la cellule Grätzel développée par le chimiste Michael Grätzel en 1991 [23], est la première cellule solaire à base de dioxyde de titane TiO₂. Michael et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photoélectrochimique inspiré de la photosynthèse végétale, qui exposé à la lumière (photons) produit de l'électricité.

Dans une cellule de type Grätzel un pigment photosensible est imprégné dans une couche mince de TiO₂ fixé à la paroi transparente et conductrice située face au soleil. Le pigment absorbe un photon émis par le soleil d'énergie suffisante pour faire passer un électron de son état fondamental à un état excité. L'électron libéré par le pigment diffuse jusqu'à la paroi conductrice à travers le dioxyde de titane pour venir s'accumuler dans la paroi supérieure de la cellule et générer une différence de potentiel avec la paroi inférieure. La figure 17 représente le principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel.

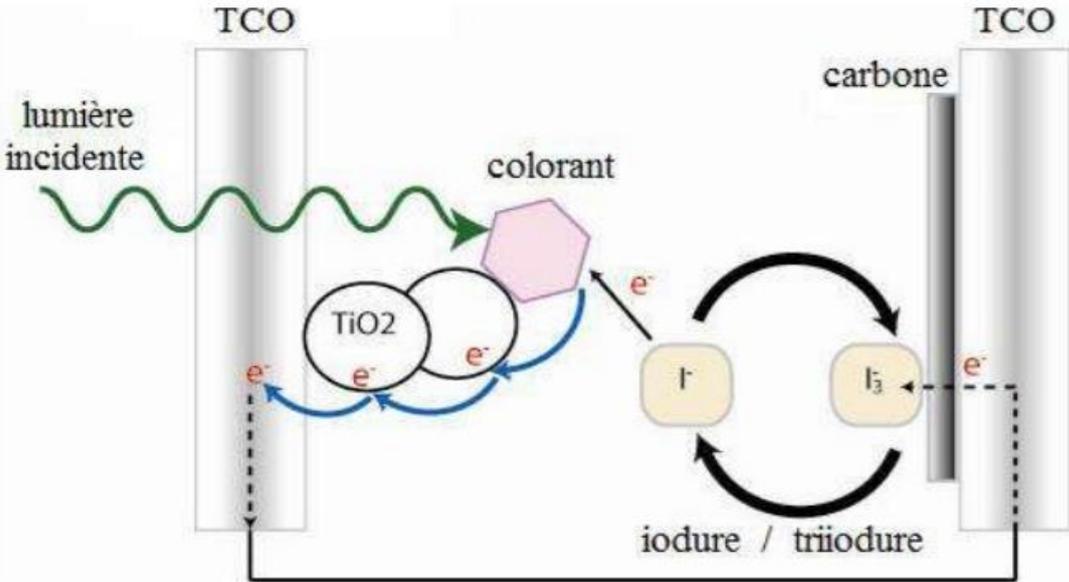


Figure 17 : Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel [24].

Références

- [1] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37.
- [2] Swope, R. J., Smyth, J. R., & Larson, A. C. (1995). H in rutile-type compounds : I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *American Mineralogist*, 80(5-6), 448.
- [3] Weirich, T., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H., & Fuess, H. (2000). Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy*, 81(3-4), 263.
- [4] Mergher, E. P., Lager G. A. (1979). Polyhedral Thermal Expansion in the TiO₂ Polymorphs: Refinement of the Crystal Structures of Rutile and Brookite at High Temperature. *Canadian Mineralogist*, 17(1), 77.
- [5] Marchand, R., Brohan, L., & Tournoux, M. (1980). TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 15(8), 1129.
- [6] Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Ahuja, R., Prokopenko, V. B., Dmitriev, V., Weber, H.-P., ... Johansson, B. (2001). Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO₂ Polymorph. *Physical Review Letters*, 87(27), 275501.
- [7] Boutelala A. (2012). Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ dopé. Mémoire de Magister, Constantine.
- [8] 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.
- [9] Simon, P. (2011). Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. Thèse de doctorat, Paris.
- [10] Mohamed, A., El Houssine, A., Nejmaa, F., & Ibrahim, B. (2020). 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).
- [11] Ngo, C., & Ngo, H. (2012). *Physique des semi-conducteurs-4^e édition*. Dunod, p 95.
- [12] Sato, S. (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical Physics Letters*, 123(1-2), 126.
- [13] Asahi, R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528), 269.

- [14] Chen, D., Yang, D., Wang, Q., & Jiang, Z. (2006). Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(12), 4110.
- [15] Treschev, S. Y., Chou, P.-W., Tseng, Y.-H., Wang, J.-B., Perevedentseva, E. V., & Cheng, C.-L. (2008). Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(1), 8.
- [16] Kőrösi, L., & Dékány, I. (2006). Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280(1-3), 146.
- [17] Grabowska, E., Marchelek, M., Klimczuk, T., Trykowski, G., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 191.
- [18] Zhao, Z., & Liu, Q. (2008). Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO₂ from density functional theory calculations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(8), 085417.
- [19] Wu, J. C.-S., & Chen, C.-H. (2004). A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 163(3), 509.
- [20] Amraoui. R. (2019). Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutil dopé par le nickel ou le cérium. Thèse de doctorat, Guelma.
- [21] Hanini. F. (2014). Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques. Thèse de doctorat, Constantine.
- [22] Carneiro, J. O., Teixeira, V., Portinha, A., Dupák, L., Magalhães, A., & Coutinho, P. (2005). Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 78(1), 37.
- [23] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737.
- [24] Derdakh, C. E., & Zerrouki, S. E. (2019). Réalisation et caractérisation des couches minces à base de TiO₂ sensibilisées par un pigment naturel. Mémoire de Master, Ouargla.



Chapitre III :
Résultats et discussions

1. Introduction

Au cours des dernières décennies, le dioxyde de titane a été l'objet de nombreuses études en raison de ses excellentes propriétés, telles que sa stabilité chimique et thermique, sa non-toxicité et sa forte activité catalytique. Ces caractéristiques ont été largement exploitées dans différents domaines de la recherche fondamentale et appliquée, tels que la protection écologique de l'environnement, les énergies renouvelables et la photocatalyse.

Cependant, l'utilisation du dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse présente un inconvénient majeur : il nécessite l'utilisation exclusive d'une source de rayonnement UV, car ce matériau n'absorbe que ce type de rayonnement, qui ne représente que 4% du spectre solaire. Par conséquent, le rendement photocatalytique du TiO_2 reste limité. Plusieurs approches ont été adoptées pour surmonter ces obstacles, notamment le dopage avec des éléments métalliques et non métalliques.

Dans ce contexte, afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 rutile, nous avons dopé cet oxyde avec un métal de transition, le manganèse (Mn).

Afin de mieux comprendre l'effet du dopage par le manganèse sur les propriétés du TiO_2 , nous avons réalisé une étude approfondie divisée en deux parties :

- Dans la première partie nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO_2 pur dans sa phase rutile.
- Dans la seconde partie, l'objectif était de mieux comprendre les modifications induites par le dopage au manganèse et d'évaluer leur impact sur les caractéristiques du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

2. Détails de calcul

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé avec le paramétrage de Perdew-Burke-Erzenhof (GGA-PBE) afin de calculer les propriétés structurales. De plus, pour les propriétés électroniques, nous avons appliqué le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TP-mBJ) pour corriger les valeurs des écarts

énergétiques (gaps énergétiques). Enfin, les propriétés optiques ont été calculées en ajoutant l'opérateur scissor.

Pour étudier l'effet du dopage sur les propriétés du TiO₂ rutile, une supercellule de dimension 2×2×1 a été choisie, contenant 24 atomes au total (8 atomes de titane et 16 atomes d'oxygène). Dans cette supercellule, la substitution de l'atome de titane (Ti) par l'atome de manganèse (Mn) correspond à une concentration de 12,5%. La configuration électronique de chaque élément étudié est présentée dans le tableau 1.

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur les sites atomiques (sphères Muffin-tin de rayon R_{MT}) et la région interstitielle (la région qui reste). Les rayons muffin-tin R_{MT} utilisés pour les atomes de Titane, Oxygène et Manganèse sont respectivement : 1.92, 1.74 et 1.97 u.s. Le nombre de fonctions de base FP-LAPW est choisi pour rendre $R_{MT} K_{max}=7$. La valeur maximale des harmoniques sphérique est $L_{max}=10$. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée atteigne la convergence avec une précision de 10^{-4} Ry. L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est fixée à -6.0 Ry.

Tableau 1 : Configuration électronique des éléments : Ti, O et Mn.

Atome	Numéro atomique	Configuration électronique
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ [Ar] $3d^2 4s^2$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$ [He] $2s^2 2p^4$
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ [Ar] $3d^5 4s^2$

3. Étude du dioxyde de titane pur

Avant de débiter les calculs, il faut générer les données de départ, tels que :

- Les paramètres de maille $a=b=4.593\text{Å}$, $c=2.959\text{Å}$ et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Les éléments constituant du matériau et leurs positions : Ti (0, 0, 0), O (0.3045, 0.3045, 0).

- Le groupe d'espace $P4_2/mmm$ (N° : 136 dans les tables internationales).
- Les R_{MT} des atomes constituant du matériau et leurs numéros atomiques : $R_{MT}(Ti) = 1.92$, $R_{MT}(O) = 1.74$, ($Z(Ti)=22$, $Z(O) = 8$). La figure 1 donnée par Xcrysden schématise la structure cristalline et les positions atomiques de TiO_2 rutile.

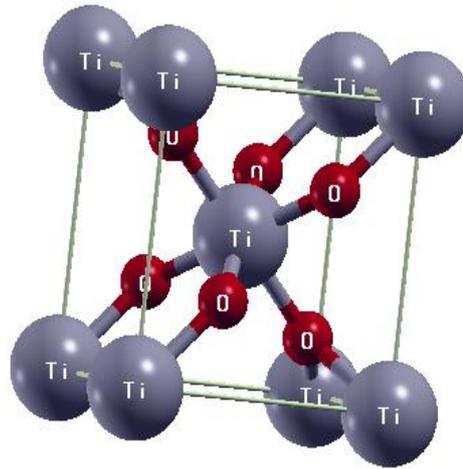


Figure 1 : Structure cristalline du dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile.

3.1 Propriétés structurales

L'étude de la stabilité du matériau ainsi que ses propriétés structurales constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les propriétés structurales de TiO_2 rutile tel que les paramètres a et c de réseau, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' par rapport à la pression. Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction de volume sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [1] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0'-1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0'-1} \quad (47)$$

Tel que :

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre.

Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' sont exprimés selon les équations suivantes :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (48)$$

$$B_0' = \frac{\partial E}{\partial P} \quad (49)$$

La figure 2 présente la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO_2 rutile dans sa structure tétragonale obtenue par l'approximation GGA-PBE.

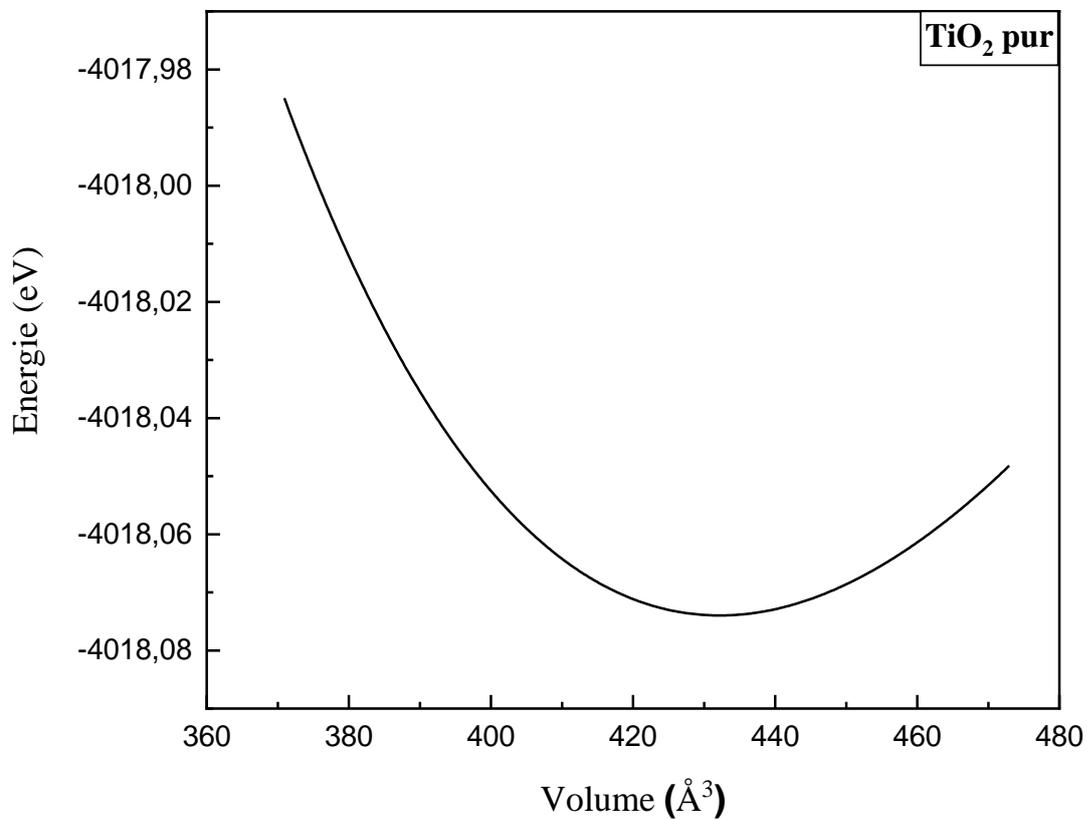


Figure 2 : Energie totale en fonction du volume pour TiO_2 rutile.

Le tableau 2 regroupe les paramètres de maille a et c , ainsi que le module de compressibilité B de TiO_2 rutile en comparaison aux autres calculs théoriques et données expérimentales disponibles dans la littérature.

Tableau 2 : Paramètres de maille a et c et le module de compressibilité B de TiO₂ pur dans sa phase rutile.

	Nos calculs	Autres calculs	Résultats expérimentaux
a (Å)	4.6356	4.630 [2] 4.634 [3]	4.586 [4]
c (Å)	2.9798	2.982 [2] 2.976 [3]	2.954 [4]
B (GPa)	230.2177	237.92 [2] 229.2183 [3]	/

[2] Approximation GGA (Wien2k).

[3] Approximation GGA (Wien2k).

[4] Diffraction par neutrons.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus par l'approximation GGA-PBE sont en très bon accord avec d'autres calculs théoriques publiés [2, 3] ainsi qu'avec les résultats expérimentaux [4]. Cela démontre la pertinence de la méthode de calcul choisie.

Les paramètres de maille a et c présentent une tendance à être surestimés par rapport aux données expérimentales, avec une erreur de 0,86 %. Cette observation est en accord avec la méthode choisie.

3.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des matériaux sont principalement déterminées par le calcul de la structure de bande, de la densité d'états électronique et de la valeur de l'énergie qui sépare le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction, connue sous le nom de "gap d'énergie". Ces propriétés électroniques revêtent une grande importance car elles permettent de déterminer le type de matériau, qu'il s'agisse d'un conducteur, d'un semi-conducteur ou d'un isolant, par exemple.

Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation GGA-PBE en combinaison avec

l'approche TP-mBJ. Cette approche de potentiel a été choisie dans le but d'améliorer le gap énergétique et de le rapprocher de la valeur expérimentale.

3.2.1 Structure de bandes

La Figure 3 montre la structure de bande de TiO_2 pur dans sa phase rutile calculée suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Nous pouvons facilement observer que le TiO_2 rutile est un semi-conducteur à gap direct parce que dans cette structure électronique le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie. La valeur de l'énergie de la bande interdite est de 2,51 eV. Cette valeur a été calculée en utilisant l'approximation GGA-PBE et corrigée par l'approche TB-mBJ. Les résultats obtenus, ainsi que d'autres calculs théoriques correspondants, sont présentés dans le tableau 3.

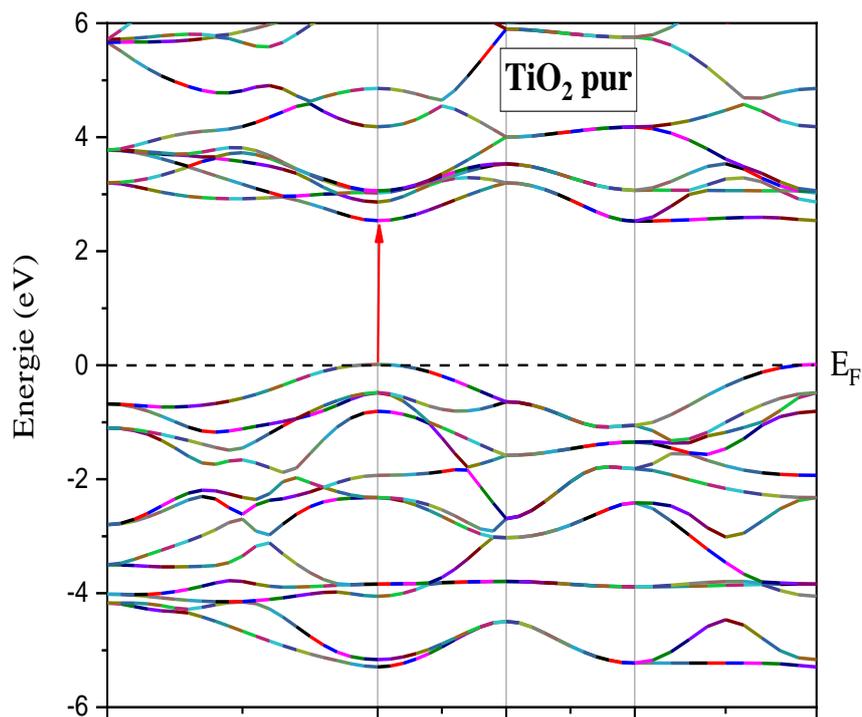


Figure 3 : Structure de bande de TiO_2 pur dans sa phase rutile.

Tableau 3 : Valeur de gap calculé pour le TiO₂ rutile pur en comparaison aux autres calculs théoriques.

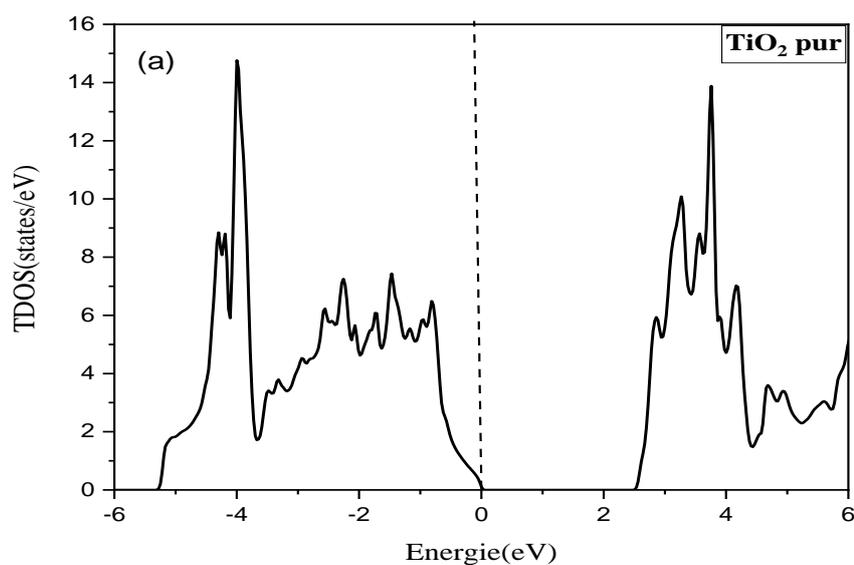
TiO ₂	Nos calcul	Autres calculs
Energie de gap (eV)	2.51	2.81 [5] 2.68 [6] 2.71 [3]

[3], [6] GGA-PBE+ mBJ, [5] GGA-PBE.

3.2.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électronique (*DOS : Density Of States*) est une propriété essentielle pour comprendre le comportement électronique d'un matériau. Elle fournit des informations sur la répartition des niveaux d'énergie et les transitions électroniques possibles. La DOS est définie comme le nombre d'états par unité d'énergie et décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie.

La figure 4 présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de TiO₂ rutile, calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE corrigée par le potentiel TB-mBJ. Les calculs ont été effectués sur une plage d'énergie allant de -6 à 6 eV.



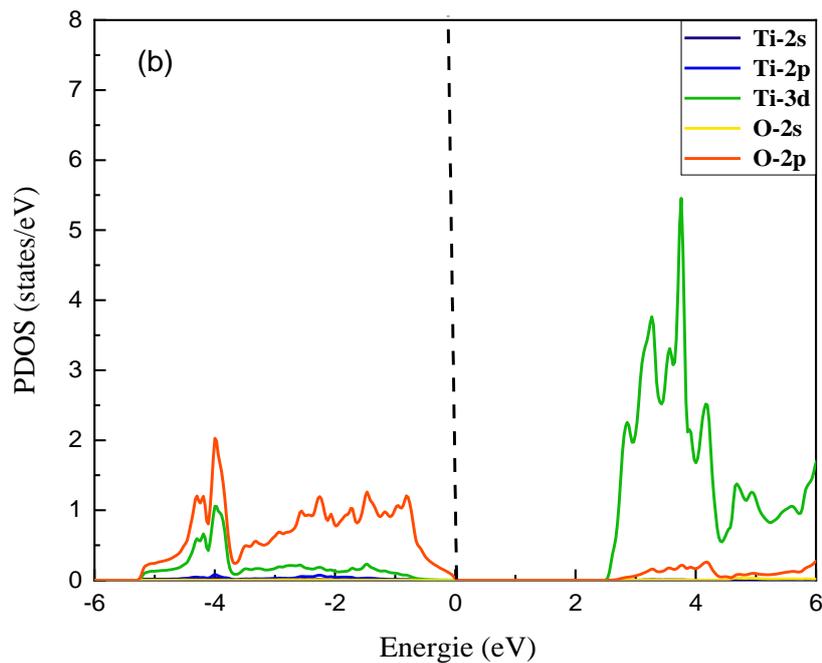


Figure 4 : Densité d'états : **a)** Totales et **b)** Partielles de TiO₂ rutile.

La figure 4 montre que les niveaux énergétiques de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène, tandis que les niveaux énergétiques de la bande de conduction sont formés en grande partie par les orbitales 3d des atomes de titane.

3.3 Propriétés optiques

Les transitions électroniques directes ou indirectes entre les niveaux de la bande de valence et les niveaux de la bande de conduction peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Cette fonction complexe décrit comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (50)$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du matériau, tandis que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ dépend des transitions électroniques responsables de l'absorption.

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig suivantes:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega' - \omega^2)} d\omega' \quad (51)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega' - \omega^2)} d\omega' \quad (52)$$

Ou ω est la pulsation et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy. Généralement, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est composée de deux contributions électroniques principales : les transitions intra-bandes et les transitions interbandes. Les transitions intra-bandes sont particulièrement importantes pour les métaux, tandis que les transitions interbandes peuvent être classées en transitions directes et indirectes, correspondant aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction.

La détermination de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet également d'évaluer d'autres coefficients optiques essentiels, tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Ces coefficients peuvent être calculés à l'aide des expressions suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (53)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (54)$$

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (55)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (56)$$

3.3.1 Fonction diélectrique

La figure 5 présente les courbes de variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le TiO₂ rutile, selon les directions xx et zz dans la plage d'énergie de 0 à 6,5 eV.

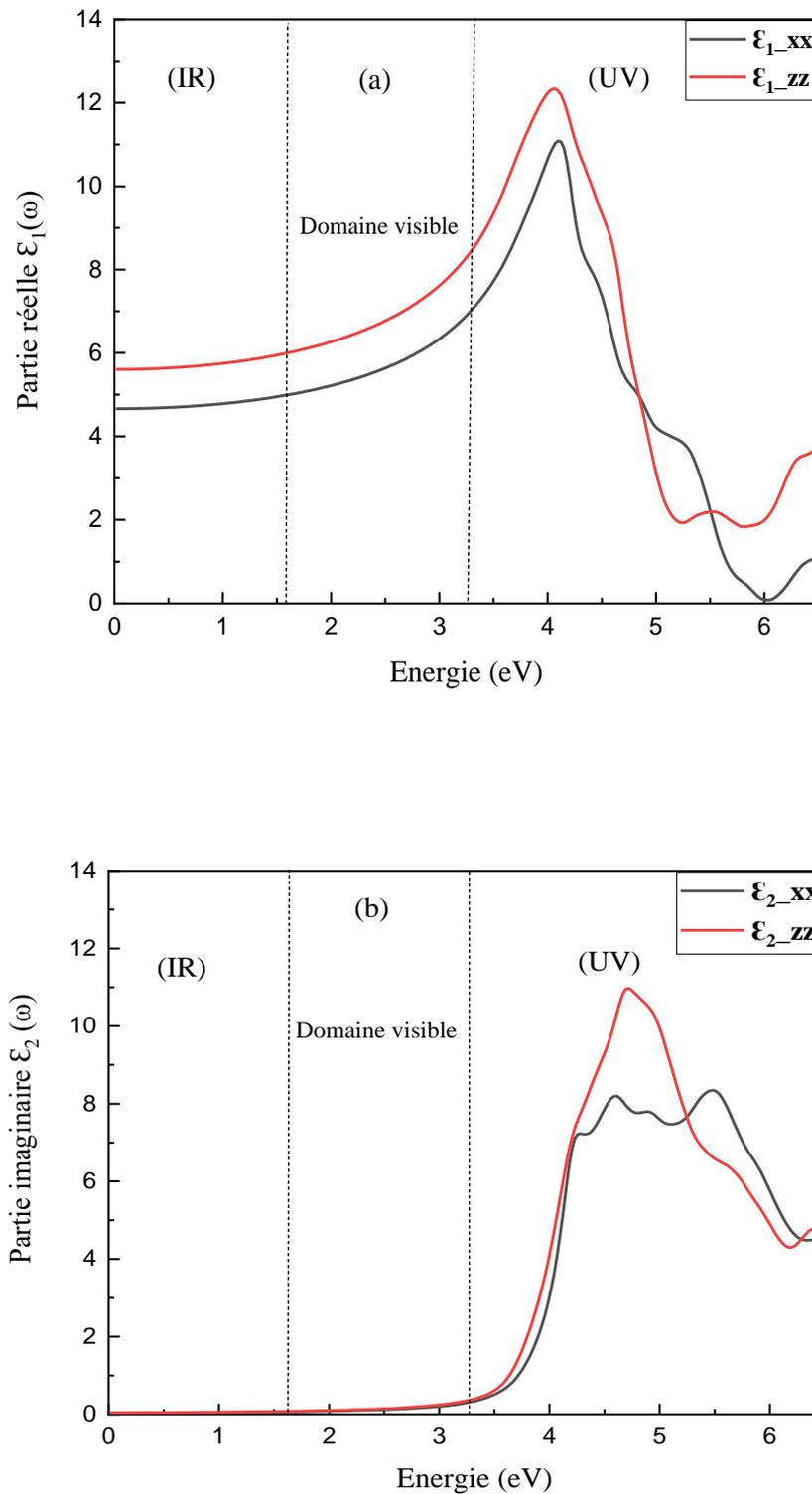


Figure 5 : Fonction diélectrique de TiO₂ rutile selon les directions xx et zz : **a)** partie réelle et **b)** partie imaginaire.

La figure 5.a, montre la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique de TiO₂ rutile, selon les directions xx et zz. La composante ϵ_{1_zz} augmente jusqu'au la formation d'un pic intense à 4.06 eV dans le domaine ultraviolet et de la même manière la composante ϵ_{1_xx} présente un pic à 4.1 eV, mais ce pic est moins intense que le premier. La valeur statique $\epsilon_1(0)$ qui correspond à une pulsation nulle est de 5.20 selon zz et 6.1 selon xx.

La figure 5.b, montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de TiO₂ rutile, selon les directions xx et zz. Dans le domaine ultraviolet la composante ϵ_{2_xx} présente un large pic correspond aux transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction, la valeur maximale de ce pic est de 4.60 eV. Tandis que la composante ϵ_{2_zz} augmente jusqu'au la formation d'un pic intense à 4.72 eV dans le domaine UV.

3.3.2 Absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le matériau. La figure 6 représente l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le TiO₂ rutile, selon les directions xx et zz.

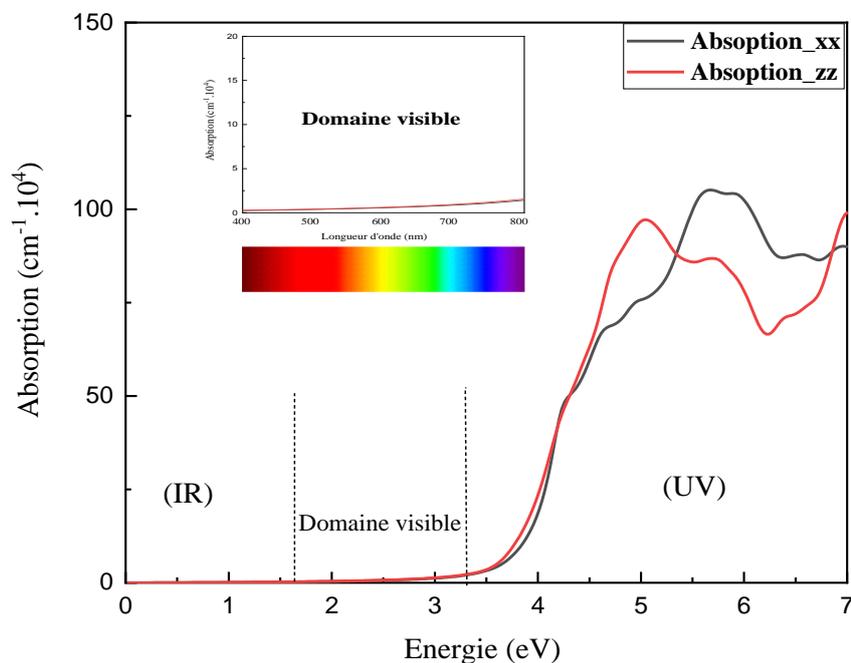


Figure 6 : Évolution du coefficient d'absorption de TiO₂ rutile selon les directions xx et zz.

La figure 6 montre que le TiO_2 rutile ne présente aucune absorption optique dans le domaine de la lumière visible et ne peut absorber que la lumière UV. L'absorption maximale est observée aux environ de 5 eV selon zz et 5.6 eV selon xx. L'absorption selon la direction xx est meilleure que celle dans zz, c'est l'effet de l'anisotropie.

4. Étude de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$

Après avoir analysé les propriétés du dioxyde de titane pur, l'étude s'est poursuivie en examinant les propriétés du TiO_2 dopé à 12,5 % par Mn.

Pour étudier le dopage, nous avons utilisé une supercellule contenant 24 atomes, dans laquelle l'atome de titane (Ti) a été substitué par le dopant Mn avec une concentration de 12,5%. La figure 7 montre la structure cristalline du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

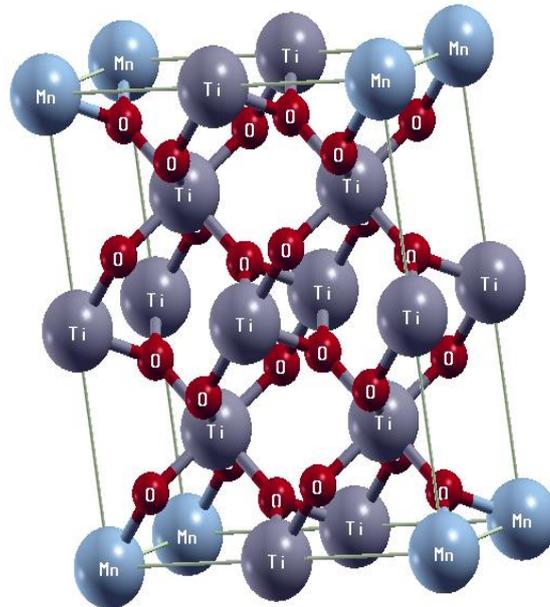


Figure 7 : Structure cristalline du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

4.1 Propriétés structurales

Afin de déterminer les propriétés structurales du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, nous avons effectué une optimisation par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de ce composé.

La figure 8 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ obtenue par l'approximation GGA-PBE.

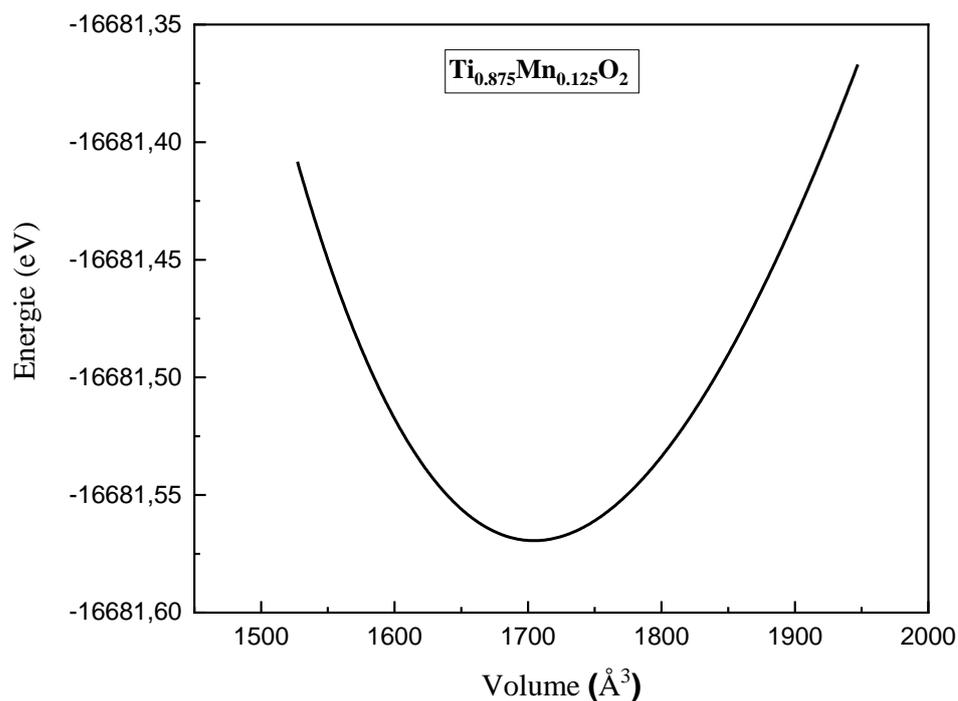


Figure 8 : Energie totale en fonction du volume pour $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

Le tableau 4 regroupe les résultats d'optimisations structurales pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ en comparaison avec les résultats obtenues pour le TiO_2 pur dans la section précédente.

Tableau 4 : Paramètres de réseau a et c et le module de compressibilité B de TiO_2 pur et de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

Composé	a(Å)	c(Å)	B(GPa)
TiO₂ pur	4.6356	2.9798	230.2177
Ti_{0.875}Mn_{0.125}O₂	4.6288	2.9459	214.6172

Les paramètres de réseau a et c et le module de compressibilité B du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ ont montré une légère diminution, par rapport aux propriétés structurales de

TiO₂ pur de 0.15%, 1.13% et 6.77% respectivement. Ceci est certainement dû au rayon atomique du Manganèse (1.79 Å) qui est plus grand que celui du Titane (1.47Å).

4.2 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau, à savoir la structure de bandes ainsi que les densités d'états totales et partielles, réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre d'autres propriétés basées sur le mouvement des électrons.

Dans cette section, nous présentons les résultats des propriétés électroniques du composé Ti_{0.875}Mn_{0.125}O₂, tels que la structure de bande et les densités d'états totales et partielles. Ces résultats nous permettent de mieux comprendre l'effet du dopage sur la structure électronique du TiO₂ rutile.

Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau optimisés précédemment a=b=4.6288Å, c=2.9459 Å et l'approximation GGA-PBE corrigés par le potentiel TB-mBJ pour améliorer la valeur de gap énergétique.

4.2.1 Structure de bandes

La Figure 9 montre la structure de bande du composé Ti_{0.875}Mn_{0.125}O₂ calculée suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Nous pouvons facilement observer que ce composé est un semi-conducteur à gap direct parce que dans cette structure électronique le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés sur le même point de haute symétrie. La valeur de l'énergie de la bande interdite est de 1.2 eV, cette valeur calculée par l'approximation GGA-PBE combine avec l'approche TB-mBJ et la valeur de gap du TiO₂ pur obtenue précédemment sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs de gap du composé Ti_{0.875}Mn_{0.125}O₂ et du TiO₂ pur.

Composé	Energie de gap (eV)
TiO ₂ pur	2.51
Ti _{0.875} Mn _{0.125} O ₂	1.2

L'énergie de gap calculée pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ a montré une diminution de 52.19% par rapport au TiO_2 pur. Ceci nous a permis de constater que le dopage a diminué la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction. L'introduction des impuretés dans le réseau cristallin de TiO_2 conduit à la minimisation de la bande interdite, ce qui facilite les transitions électroniques parce que dans ce cas le chemin à parcourir par l'électron devient plus court.

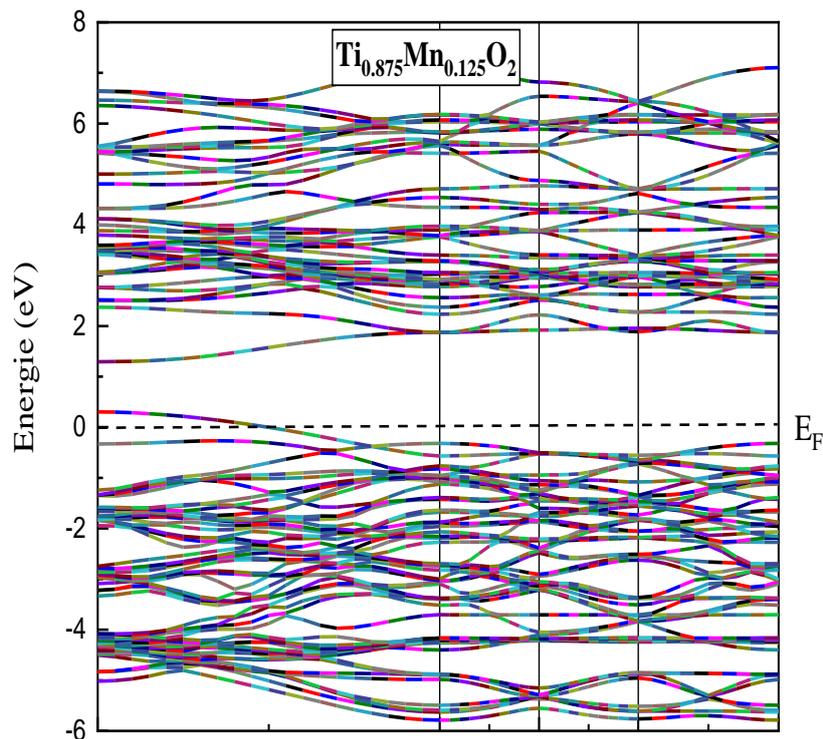


Figure 9 : Structure de bande du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

4.2.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La figure 10 représente les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) du semi-conducteur dopé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ calculées par l'approximation GGA-PBE +mBJ et effectués dans l'intervalle d'énergie de -6 à 6 eV.

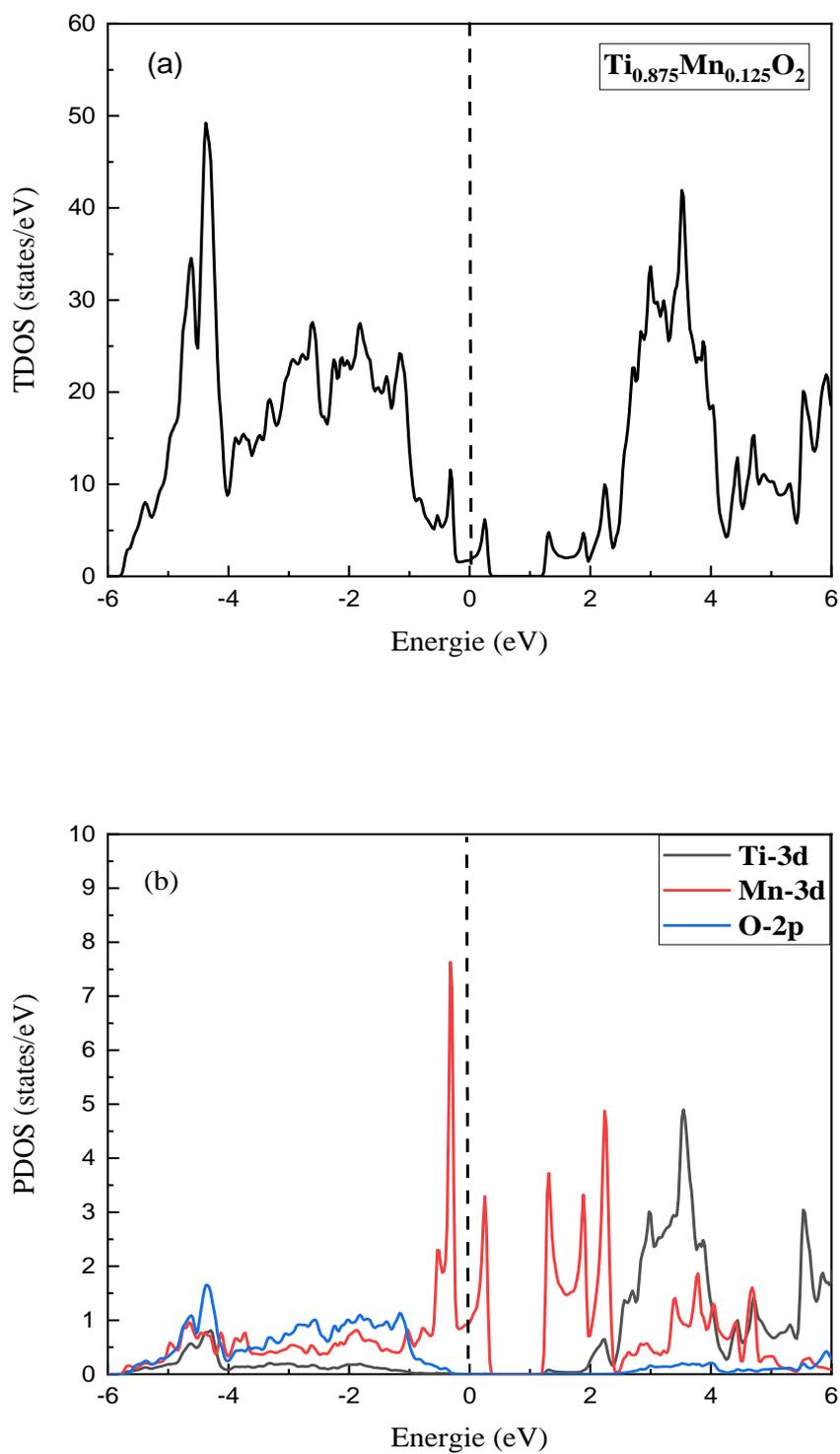


Figure 10 : Densité d'états : a) Totales et b) Partielles du $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$.

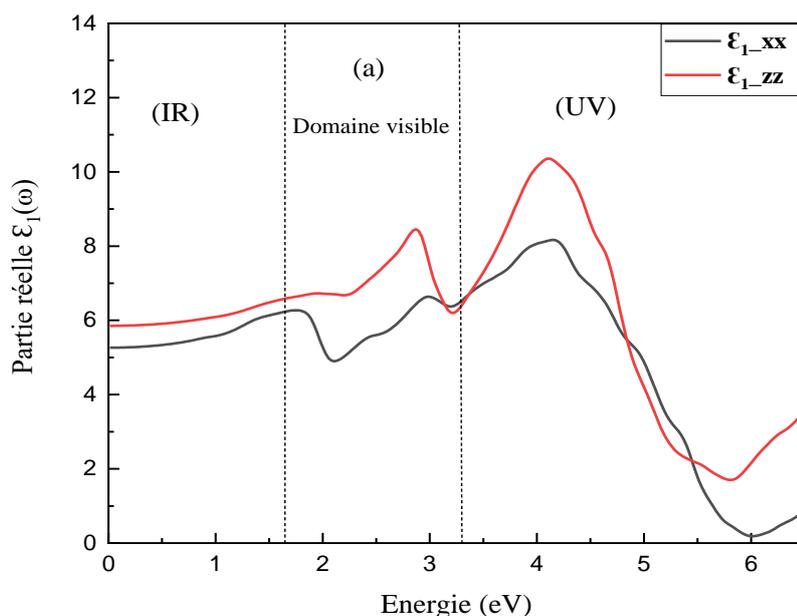
La bande de valence de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ est constituée essentiellement par les états O-2p, Mn-3d et Ti-3d. Un décalage du niveau de Fermi apparaît dans la bande de valence, les niveaux d'impuretés sont bien localisés au-dessus du niveau de Fermi dans le domaine $[0, 0.3]$, tandis que la région $[-6 (\text{eV}), 0.3 (\text{eV})]$ est caractérisée par les orbitales Mn-3d et O-2p avec une infime contribution des états Ti-3d. La bande de conduction est constitué principalement des états Ti-3d et Mn-3d. Cette dernière est décalée vers des énergies plus basses par rapport à TiO_2 pur sous l'effet de l'orbital Mn-3d. Les électrons peuvent être alors excités vers les niveaux d'impuretés qui se forment au-dessus du niveau de Fermi puis excités au minimum de la bande de conduction par irradiations de la lumière visible.

4.3 Propriétés optiques

Dans cette section nous présentons les résultats obtenues des propriétés optiques du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, tel que la fonction diélectrique et l'absorption pour mieux comprendre l'effet de dopage sur les propriétés optiques de TiO_2 rutile.

4.3.1 Fonction diélectrique

La figure 11 présente les courbes de variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, selon les directions xx et zz, dans l'intervalle de l'énergie $[0 \text{ à } 6,5 \text{ eV}]$.



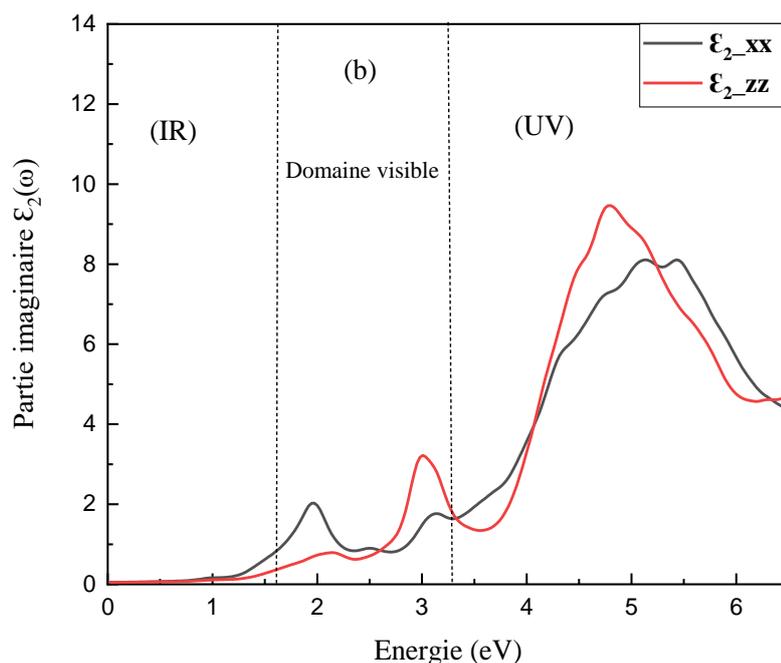


Figure 11 : Fonction diélectrique du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ selon les directions xx et zz : **a)** partie réelle et **b)** partie imaginaire.

La figure 11.a, montre la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, selon les directions xx et zz. La composante ϵ_{1_zz} présente un pic intense dans le domaine ultraviolet situé à 4.1 eV et un autre pic moins intense dans le visible à 2.9 eV. Ainsi que la composante ϵ_{1_xx} présente un pic à 4.2 eV dans le domaine UV. La valeur statique $\epsilon_1(0)$ qui correspond à une pulsation nulle est de 6 selon xx et 5.8 selon zz.

La figure 11.b, montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, selon les directions xx et zz. Les deux composantes ϵ_{2_xx} et ϵ_{2_zz} présentent un pic dans le domaine ultraviolet situé à 5.4 eV et 4.8 eV respectivement et un autre pic de faible intensité dans le visible à 1.94 eV et 3 eV respectivement.

4.3.2 Absorption

La figure 12 représente l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le TiO_2 pur et le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$, selon les directions xx et zz.

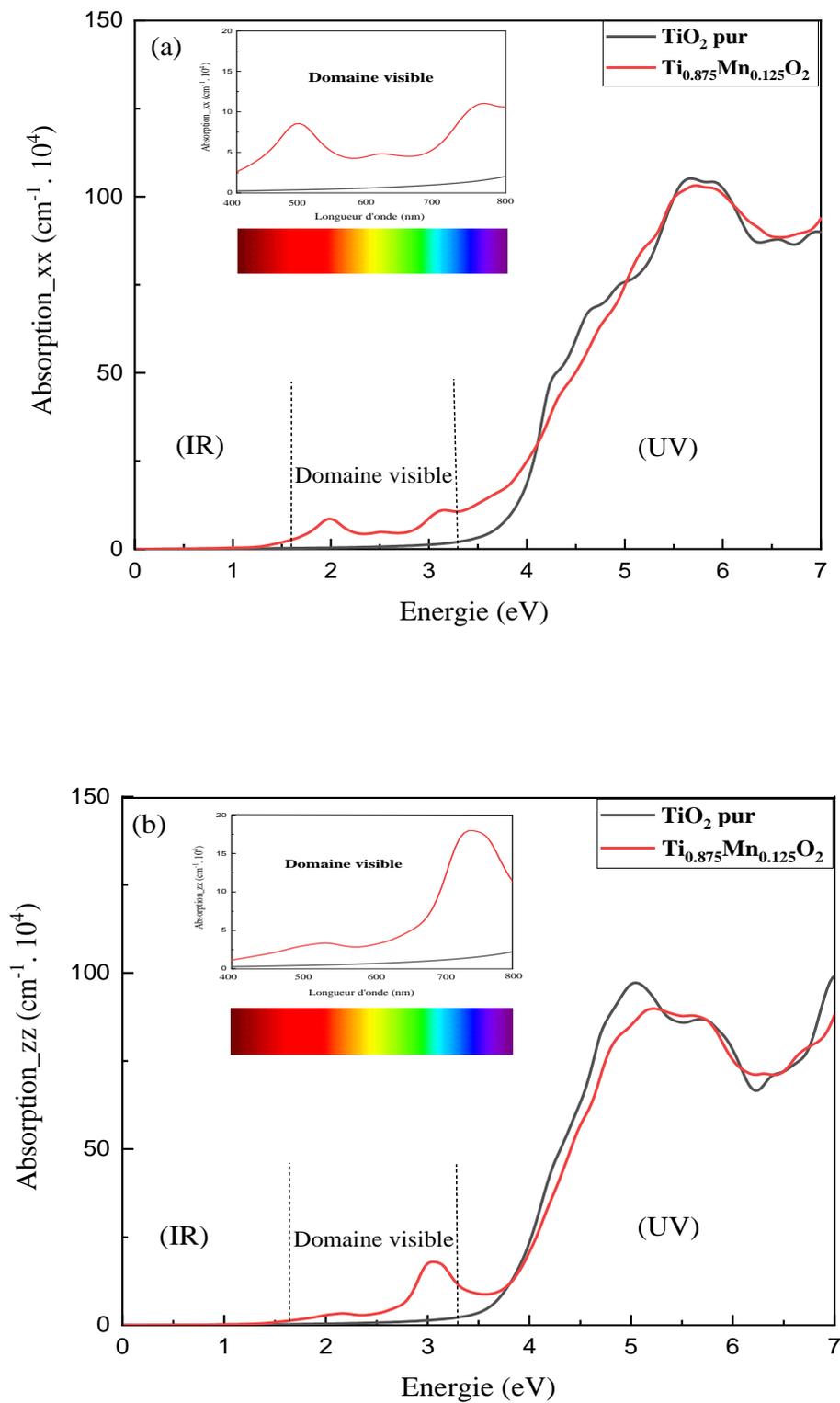


Figure 12 : Évolution du coefficient d'absorption de TiO_2 pur et de composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$:
(a) Absorption_xx et **(b)** Absorption_zz.

L'absorption de TiO_2 rutile pur est limitée à la zone de lumière ultraviolette seulement. Par contre pour le TiO_2 rutile dopé à 12.5 % par Mn, ces bords d'absorption se déplacent vers la lumière visible. Le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ présente une absorption dans le domaine visible, avec une intensité qui se diffère selon la direction de propagation de la lumière, ce phénomène est dû à l'anisotropie. Ceci confirme que le dopage de TiO_2 par les métaux de transition permet d'améliorer les performances d'absorption optique dans la région de la lumière visible.

Le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ présente deux pics d'absorption de couleur orange sont situés à 2 eV et 2.1 eV et deux autres pics de couleur violet à 3.1 eV et 3.06 eV selon les directions xx et zz respectivement. Dans ce cas et lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, on prend les couleurs complémentaires des radiations absorbées. La couleur perçue résulte de la synthèse additive de ces couleurs complémentaires. Alors pour le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ les couleurs absorbées sont orange et violet, leurs couleurs complémentaires donc bleu et vert. En faisant la synthèse additive du bleu et du vert, on obtient le cyan, donc ce composé porte cette couleur dans les deux directions xx et zz. La figure 13 présente le schéma de synthèse additive des couleurs et la figure 14 présente le cercle chromatique des couleurs.

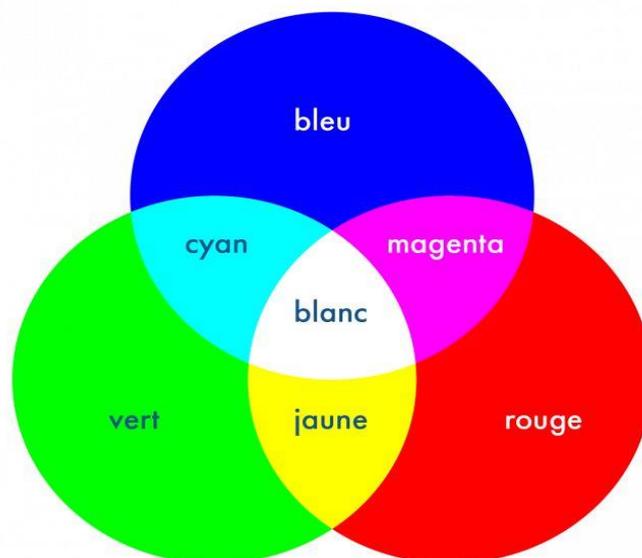


Figure 13 : Schéma de synthèse additive des couleurs.

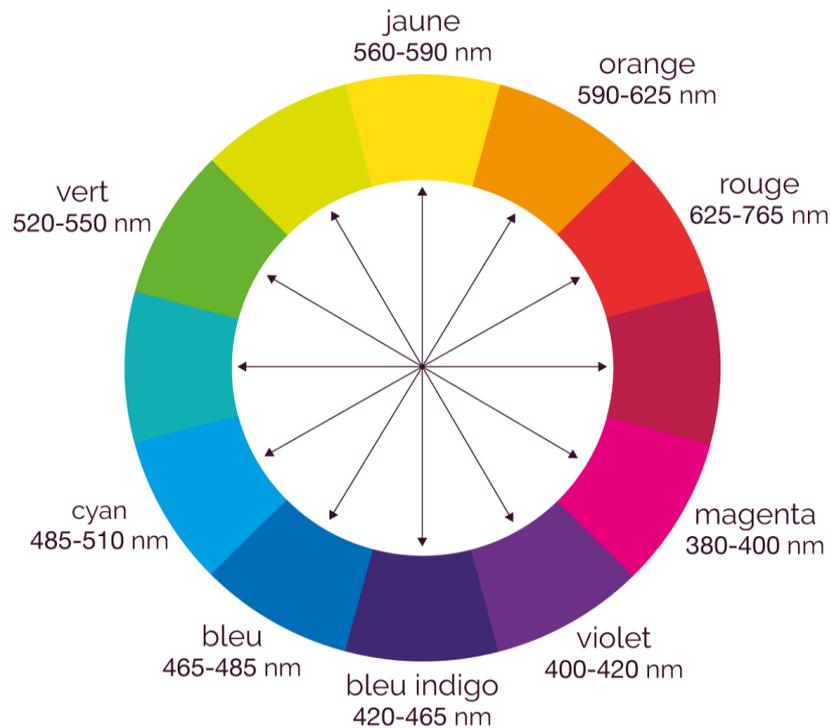


Figure 14 : Cercle chromatique des couleurs.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 rutile pur et dopé par Mn ont été étudiées en utilisant l'approximation GGA-PBE et l'approche TB-mBJ pour rapprocher les valeurs des gaps énergétiques des résultats expérimentaux. L'ajout de l'opérateur scissor a été utilisé pour améliorer le gap optique.

Les résultats obtenus montrent que le dopage par Mn entraîne des changements dans la structure de bande du TiO_2 rutile. Les orbitales 3d-Mn créent des états intermédiaires qui réduisent la bande interdite de TiO_2 , déplaçant ainsi son bord d'absorption vers la région visible. Par conséquent, l'activité photocatalytique du TiO_2 peut être améliorée dans la plage des longueurs d'onde correspondant à la lumière visible.

Références

- [1] Murnaghan, F. D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244.
- [2] Baizae, S. M., & Mousavi, N. (2009). First-principles study of the electronic and optical properties of rutile TiO₂. *Physica B: Condensed Matter*, 404(16), 2111.
- [3] Mohamad, M., Ul Haq, B., 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.
- [4] Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson Jr, J. W., & Smith, J. V. (1987). Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12), 3639.
- [5] 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. Thèse de doctorat, Guelma.
- [6] Mohamed, A., El Houssine, A., Nejmaa, F., & Ibrahim, B. (2020). Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO₂ phases using mBJ approximation. 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA), (pp. 1-5).



Conclusion générale

Conclusion générale

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il existe sous plusieurs formes cristallographiques dont trois principales sont l'anatase, la brookite et le rutile, ce dernier étant la phase la plus stable thermodynamiquement. Le dioxyde de titane présente de nombreuses applications liées à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et aussi à ses comportements nanométriques.

Dans ce travail et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons effectué une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane pur et dopé par un métal de transition (Mn) afin de mieux comprendre l'effet de dopage sur les propriétés optiques de TiO_2 qui ont une relation directe avec ses utilisations dans le domaine de la photocatalyse. Cette étude est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

L'approximation du gradient généralisée dans le paramétrage de Perdew-Burke-Erenerthof (GGA-PBE) est utilisée pour calculer les propriétés structurales tandis que pour les propriétés électroniques, le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TP-mBJ) est également appliqué pour améliorer les résultats des gaps énergétiques. Les propriétés optiques sont calculées par l'ajout de l'opérateur scissor.

Les résultats de calcul des propriétés structurales du TiO_2 pur dans sa phase rutile tel que les paramètres a et c de réseau et le module de compressibilité B sont très bon accord avec les autres calculs théoriques. Cependant la surestimation de la GGA est évidente par rapport aux résultats expérimentaux. Les propriétés électroniques montrent que le TiO_2 pur possède un gap d'énergie direct.

L'investigation des propriétés électroniques a montré que le dopage avec le manganèse diminue la valeur du gap, les états intermédiaires induits par les orbitales 3d-Mn réduisent la bande interdite de TiO_2 .

La substitution d'atomes de titane par du manganèse dans le composé $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$ présente des avantages significatifs en termes d'absorption dans le spectre visible. Cette absorption dépend également de l'anisotropie du composé. Cette substitution améliore considérablement l'absorption du TiO_2 rutile dans la gamme de la lumière visible, renforçant ainsi son activité photocatalytique.

Conclusion générale

Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité du dopage au manganèse pour améliorer les propriétés électroniques et optiques du TiO_2 , ainsi que la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés du dioxyde de titane.