

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



Faculté de Mathématique, Informatique et Sciences de la Matière
Département de Sciences de la Matière
Laboratoire de domiciliation Laboratoire de physique des matériaux -L2PM

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

Domaine : Sciences de la Matière Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée par

AMRAOUI Rabie

Intitulée

**Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane
TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium**

Soutenue le : 14/02/2019

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr A. MEDDOUR

Pr

Univ. de 8 mai 1945 - Guelm

Président

Mme S. CHETTIBI

Pr.

Univ. de 8 mai 1945 - Guelm

Encadreur

Mr H. MERADJI

Pr

Univ. de Badji Mokhtar - Annaba.

Examinateur

Mme S. LABIDI

Pr

Univ. de Badji Mokhtar - Annaba.

Examinateur

Année Universitaire : 2018/2019

Abstract

This paper used the first-principle calculations based on the density functional theory (DFT) to determine the electronic structure and optical absorption of rutile TiO₂ co-doped with nickel (Ni) as a transition metal and cerium (Ce) as a rare earth metal.

The calculated results demonstrated that the nickel and cerium TiO₂ co-doping induced impurity energy levels above the valence band maximum (VBM). There reduced transition electrons required energy and limit the recombination rate of charge carriers, as well as prolonging their life span.

Likewise, the optical spectra of TiO₂ co-doped with nickel and cerium revealed a larger photo-response for visible light than that of nickel or cerium, single doped TiO₂.

Keywords: Ni-Ce, co-doping, rutile TiO₂, DFT.

Résumé

Ce manuscrit constitue des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer la structure électronique et l'absorption optique de l'oxyde de titane TiO₂, dans sa phase rutile, co-dopé avec du nickel (Ni) comme métal de transition et du cérium (Ce) comme un métal des terres rares.

Les résultats de calculs ont démontré que le co-dopage de TiO₂ au nickel ou au cérium induit des niveaux d'énergie d'impureté au dessus du maximum de la bande de valence (VBM). Ceci réduit l'énergie nécessaire aux électrons de transition et limite le taux de recombinaison des porteurs de charge, tout en prolongeant leur durée de vie.

De même, les spectres optiques du TiO₂ co-dopé avec le nickel ou le cérium ont révélé une plus grande photo-réponse pour la lumière visible que celle de TiO₂ dopé seulement au nickel ou au cérium.

Mots clés : Co-dopage Ni-Ce, TiO₂ rutile, DFT.

ملخص

استخدمت هذه المخطوطة الحسابات المبدئية الأولى على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحديد التركيب الإلكتروني والامتصاص البصري لثنائي التخذير TiO_2 مع النيكل (Ni) كمعدن انتقالي والسيريوم (Ce) كمعدن أرضي نادر. أظهرت النتائج المحسوبة أن مستويات التأثير المستمدة من النيكل و السيريوم TiO_2 قد تسببت في زيادة مستويات الطاقة فوق الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM). هناك انخفاض الإلكترونات الانتقالية اللازمة للطاقة والحد من معدل إعادة التركيب من الناقلات، وكذلك إطالة أمد الحياة. وبالمثل ، فإن الأطياف الضوئية لـ TiO_2 المشبعة بالنيكل والسيريوم تكشف استجابة أكبر للضوء المرئي عن تلك الخاصة بالنيكل أو السيريوم ، TiO_2 المخدر.

الكلمات المفتاحية

ثنائي مخدر Ni-Ce ، TiO_2 الروتيل ، DFT.

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui ma offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux L2PM Département des Sciences de la Matière de l'Université 8 Mai 1945 Guelma

*En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse Madame **Sabah CHETTIBI** Professeur à l'Université de Guelma, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Elle a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon générale, je la remercie pour ses discussions fructueuses, ses conseils qui ont été vraiment appréciés et ses qualités humaines. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.*

*Je remercie vivement Monsieur **Athmane MEDDOUR** Professeur à l'université de Guelma d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Madame **Salima LABIDI** et à Monsieur **Hocine MERADJI** Professeurs à l'Université de Annaba d'avoir accepté d'évaluer ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement tous les membres du Laboratoire de Physique des Matériaux et particulièrement à Madame **Malika DOGHMANE** Maitre de Conférence classe B à l'université de Guelma pour toutes ses bonnes remarques.*

Je remercie tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Mes prochains remerciements iront vers ma famille, et surtout mes parents, pour leur encouragement constant et soutien à chaque étape de ma vie. Sans eux, je n'aurais pas été ce que je suis aujourd'hui.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique.....	6
Partie A : L'oxyde de titane dans la littérature.....	8
I. INTRODUCTION.....	8
II. PROPRIETES STRUCTURALES.....	8
III. PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	13
IV. LES PROPRIETES OPTIQUES.....	14
V. DOPAGE DU DIOXYDE DE TITANE.....	16
V.1. Dopage cationique.....	16
V.2. Dopage anionique.....	18
V.3. Co-dopage de TiO₂.....	19
VI. PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	20
VI.1. Introduction.....	20
VI.2. Principe.....	20
VI.3. Photocatalyseurs aux TiO₂.....	20
VII. LES APPLICATIONS DE TiO₂.....	22
Références.....	24
Partie B : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	28
I. INTRODUCTION.....	28
II. EQUATION DE SCHRÖDINGER.....	28
III. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	29
IV. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK	30
V. APPROXIMATION DE THOMAS-FERMI	32
VI. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)..	33
VI.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	33

VI.2. Equations de Kohn-Sham	34
VI.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	36
<i>VI.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)</i>	36
<i>VI.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	38
VI.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	39
Références	41
Partie C : Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW	43
I. INTRODUCTION	43
II. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)	43
II.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	44
II.2. Principe de la méthode FP-LAPW	46
II.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	47
II.4. Développement de la LAPW en orbitales locales	48
<i>II.4.a. La méthode LAPW+LO</i>	48
<i>II.4.b. La méthode APW+lo</i>	49
II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	49
III. LE CODE WIEN2K	50
III.1. Vue d'ensemble du code	50
III.2. Détails de calcul	51
Références	52
Chapitre 2 : Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x =0, 0.25, 0.50, 0.75)	56
I. INTRODUCTION	58
II. DETAILS DE CALCUL	58
III. ETUDE DE L'OXYDE DE TITANE PUR	59
III.1. Optimisation de la structure	59
III.2. Structure électronique	61

IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x = 0.25, 0.50, 0.75).	63
IV.1. Introduction	63
IV.2. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75).	63
<i>IV.2. a. Propriétés structurales</i>	63
<i>IV.2. b. Propriétés électroniques</i>	65
IV.3. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75).	71
<i>IV.3.a. Propriétés structurales</i>	71
<i>IV.3.b. Propriétés électroniques</i>	74
V. CONCLUSIONS	78
Références	79
Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $Ti_{0.50}Ce_{0.25}Ni_{0.25}O_2$.	80
I. INTRODUCTION	82
II. PROPRIETES STRUCTURALES	82
III. PROPRIETES ELECTRONIQUES	83
IV. PROPRIETES OPTIQUES	90
IV. 1. Introduction	90
IV.2. Fonction diélectrique	90
IV.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction	92
IV.4. Coefficient d'absorption	94
V. PREDICTION DU POTENTIELS REDOX DE L'ELECTRONEGATIVITE ATOMIQUE	95
VI. CONCLUSION	98
Références	99
Conclusion générale	100

Introduction générale

Les oxydes semi-conducteurs ont reçu une attention considérable en tant que solution possible pour l'énergie propre et pour la dégradation photocatalytique des polluants dangereux pour l'environnement. Depuis 1970, de nombreux efforts ont été réalisés pour explorer ces matériaux et optimiser leurs configurations de bande d'énergie pour des applications potentielles. Parmi ceux-ci, citons l'oxyde de titane TiO_2 qui est utilisé dans les cellules photo électrochimiques car il a la capacité de photo-dissocier l'eau et de produire du photo-courant pour la production d'hydrogène.

TiO_2 peut photo-dégrader de nombreux polluants organiques dissous dans l'eau par irradiation UV. Cependant, en raison de sa grande bande interdite, il absorbe mal la lumière visible et est donc inefficace pour la photocatalyse dans le domaine du visible. De nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 sous irradiation aux UV et / ou à la lumière visible. La stratégie principale consistait à diminuer l'énergie de la bande interdite, c'est-à-dire des énergies de l'ordre de 1,6-3,0 eV, en particulier à 2,5 eV, intensité maximale d'émission.

Trois caractéristiques principales sont requises pour obtenir une bonne activité de la lumière visible pour TiO_2 : i) le dopage doit introduire des états dans la bande interdite pouvant être excités en absorbant la lumière visible, ii) le minimum de la bande de conduction (CBM) doit être au-dessus du niveau de réduction $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et le maximum de bande de valence (VBM) ainsi que les états dopants doivent être inférieur au niveau d'oxydation $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ pour assurer une activité photo réductrice, iii) recouvrement suffisant entre les états d'énergie de dopant et les états de bandes de TiO_2 est nécessaire, afin de permettre un transfert rapide des porteurs photo-excités à la surface pendant leur durée de vie.

TiO_2 fut alors l'objectif de beaucoup de recherches depuis quelques années jusqu'à maintenant. Généralement, le dopage est un moyen pour modifier et améliorer les propriétés électroniques et optiques de TiO_2 [1-4]. Citons le dopage avec les non-métaux (N, C, B, S) [5-16], les métaux de transition [17], le co-dopage peut être aussi utilisé.

Dans des travaux de Yin et al. [18] ont étudié une série d'éléments donneur-accepteur pour modifier les structures de bande du TiO_2 afin d'améliorer la dissociation photo électrochimique de l'eau. Ils ont trouvé que les non-métaux carbone et azote (C et N) sont les meilleurs candidats en tant qu'accepteurs, alors que les métaux de transition Mo, W, Nb et Ta sont les meilleurs candidats en tant que donneurs. Cependant, ceux ci en tant que dopants

peuvent réduire la mobilité des porteurs par la formation d'états fortement localisés dans la bande interdite.

D'autres recherches ont montré que deux dopants ont un effet plus synergique qu'un seul dopant, en ce qui concerne l'augmentation de l'absorption dans la région de la lumière visible et l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 [19-23].

Une meilleure efficacité photocatalytique peut être obtenue si TiO_2 est co-dopés avec un métal de transition et un métal des terres rares. Ce travail consiste à co-dopé TiO_2 par : un métal de transition le nickel Ni et un métal des terres rares le cérium Ce pour mieux comprendre les différents phénomènes dus aux effets de dopage. La sélection de ces deux métaux est basée sur les résultats trouvés pour chacun d'eux pris comme un seul dopant [20,24-26].

Le manuscrit est réparti en trois chapitres organisés comme suit :

Chapitre I. Il est constitué de trois parties principales. Dans la première partie, nous développerons une étude bibliographique détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques, ses propriétés et ses applications particulièrement en photocatalyse. Dans la deuxième partie on présentera les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'accent sera porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. La troisième partie sera consacré à la description du formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (full potential linearised augmented plane wave : FP-LAPW) utilisée ainsi que l'algorithme du code de calcul WIEN2k.

Chapitre II. Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales et électroniques des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0,25, 0,50$ et $0,75$). (A= Ce, Ni).

Chapitre III. Dans ce chapitre sont présentés les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{Ti}_{0,50}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$.

Enfin, les principaux résultats acquis de la présente étude sont résumés dans une conclusion générale.

Références

- [1] K.-S. Ahn, Y. Yan, S. Shet, T. Deutsch, J. Turner, M. AlJassim, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231909.
- [2] S. Shet et al., *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 073504.
- [3] Y. Gai, J. Li, S.S. Li, J.B. Xia, S.H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 036402.
- [4] W. Zhu et al., *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 226401.
- [5] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
- [6] C. DiValentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414.
- [7] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nano Lett.* 3 (2003) 1049.
- [8] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483.
- [9] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, *Science* 297 (2002) 2243.
- [10] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 4908.
- [11] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454.
- [12] K.S. Yang, Y. Dai, B.B. Huang, S.H. Han, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24011.
- [13] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1175.
- [14] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 115.
- [15] S.A. Shevlin, S.M. Woodley, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17333.
- [16] D.J. Mowbray, J.I. Martinez, J.M. Garcia Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12301.
- [17] K.G. Ong, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1801
- [18] W.J. Yin, H.W. Tang, S.H. Wei, M.M. Al-Jassim, J. Turner, Y. Yan, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 045106.
- [19] D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2741-2746.
- [20] C. Liu, X. Tang, C. Mo, Z. Qiang, *J. Sol. St. Chem.* 181 (2008) 913-919.
- [21] L. Yanming, J. Zhenyi, Z. Chaoyuan, Z. Ruiqin, H. Xiaoyun, Z. Xiaodong, Z. Haiyan, L. Sheng Hsien. *Inter. Jour. of Ener.* 42 (2017) 4966-4976.
- [22] B. Liu, X. Zhao, *Appl. Sur. Sci.* 399 (2017) 654-662.
- [23] R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, Z. Lu, W. Shi, *Comp. Cond. Mat.* 6 52016° 5-17.
- [24] D.M. Tobaldi, A. Sever Skapin, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J.A. Labrincha. *Cera. Inter.* 39 (2013) 2619-2629.

[25] L. Yan-Ming, J. Zhen-Yi, Z.Chao-Yuan, H. Xiao-Yun, Z. Xiao-Dong, J. F. Mat. Chem. and Phys. 133 (2012) 746-750.

[26] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M. M. Bettahar, J. Bellon. Catal. Lett. 143 (2013) 1166-1174.

Chapitre 1

Revue bibliographique

Ce chapitre est une étude bibliographique détaillée de l'oxyde de titane, ses caractéristiques, ses propriétés et ses applications ainsi que les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Chapitre 1 : Revue bibliographique

Partie A : L'oxyde de titane dans la littérature

I. INTRODUCTION

II. PROPRIETES STRUCTURALES

III. PROPRIETES ELECTRONIQUES

IV. LES PROPRIETES OPTIQUES

V. DOPAGE DU DIOXYDE DE TITANE

V.1. Dopage cationique

V.2. Dopage anionique

V.3. Co-dopage de TiO₂

VI. PHOTOCATALYSE HETEROGENE

VI.1. Introduction

VI.2. Principe

VI.3. Photocatalyseurs aux TiO₂

VII. LES APPLICATIONS DE TiO₂

Partie B : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I. INTRODUCTION

II. EQUATION DE SCHRÖDINGER

III. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

IV. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

V. APPROXIMATION DE THOMAS-FERMI

VI. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

VI.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

VI.2. Les équations de Kohn-Sham

VI.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

VI.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

VI.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

VI.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Partie C : Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

I. INTRODUCTION

II. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

II.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

II.2. Principe de la méthode FP-LAPW

II.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

II.4. Développement de la LAPW en orbitales locales

II.4.a. La méthode LAPW+LO

II.4.b. La méthode APW+lo

II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

III. LE CODE WIEN2K

III.1. Vue d'ensemble du code

III.2. Détails de calcul

Partie A : L'oxyde de titane dans la littérature

I. INTRODUCTION

L'oxyde de titane ou TiO_2 est un matériau populaire qui a de nombreuses applications dans différents domaines [1]: il sert habituellement de substrat de support pour les particules métalliques en catalyse hétérogène; sa stabilité en fait un matériau de revêtement anticorrosion parfait; ses propriétés diélectriques en font un matériau important dans les appareils électroniques; la nature semi-conductrice en fait également un capteur de gaz potentiel; il est également utilisé comme un bon pigment blanc dans la peinture et les cosmétiques pour son indice de réfraction élevé.

TiO_2 a été introduit dans le domaine de la photocatalyse depuis longtemps car il est responsable du "farinage" des peintures, le complexe organique dans la peinture peut être photo décomposé à partir de TiO_2 . Cependant, il n'est pas devenu l'étoile de la photocatalyse avant que Fujishima et Honda ne l'utilisent pour décomposer avec succès H_2O en 1972 [2]. D'une part, d'énormes efforts ont été consacrés à améliorer son efficacité énergétique ; d'autre part, il a été largement appliqué dans les domaines du traitement des eaux usées et de la purification de l'air [3], de l'auto-nettoyage [4] et de l'anti-brouillard [5] où les processus photocatalytiques joueraient un rôle important.

Dans cette première partie de ce chapitre, nous passons en revue les structures géométriques et les propriétés électroniques et optiques du TiO_2 , ainsi que l'effet du dopage particulièrement sur les propriétés optiques et le gap énergétique. Ceci est suivi des principes de base et des processus clés de la photocatalyse sur TiO_2 .

II. PROPRIETES STRUCTURALES

L'oxyde de titane TiO_2 appartient à la famille des oxydes de métaux de transition. Il existe trois polymorphes connus dans la nature qui sont l'anatase (nom dérivé du mot grec anatisis signifiant extension), le rutile (nom dérivé du latin rutilus = rouge) et le brookite (nommé en l'honneur du minéralogiste H.J. Brooke) [6,7]

Les trois polymorphes sont tous composés de chaînes d'octaèdres TiO_6 de base reliés différemment par des arêtes et des coins. Dans l'anatase de structure cristalline tétragonale, chaque octaèdre partage des coins et quatre arêtes avec les quatre autres octaèdres, ce qui donne une structure en zigzag (Fig. 1a). Pour le rutile, aussi de structure cristalline tétragonale, deux bords d'octaèdres sont partagés. Les chaînes de TiO_6 sont liées ensemble par

une liaison en coin pour former une structure linéaire (Fig. 1b). Dans le cas des brookites, les octaèdres partagent trois bords et l'arrangement octaédrique produit une structure cristalline orthorhombique (fig. 1c) [8].

Dans le rutile, chaque octaèdre est en contact avec 10 voisins (deux partageant une arête et huit partageant un coin), tandis que dans l'anatase, le nombre de coordination est 8 (quatre partageant une arête et quatre partageant un coin). L'anatase et le rutile sont tous deux tétragonaux avec respectivement 12 et 6 atomes par maille unitaire. Dans chacune des structures, chaque atome de titane est lié à six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lié à trois atomes de titane. La maille unitaire du rutile contient deux atomes de Ti à (0,0,0) et ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et quatre atomes d'oxygène à (u, u, 0) et ($\frac{1}{2} + u$, $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{2}$)

La symétrie octaédrique (O_h) de l'octaèdre TiO_6 , dans le rutile, est déformée selon la symétrie D_{2h} . cette distorsion est due à la présence des différentes longueurs de liaison Ti-O dans le plan (équatorial) et hors du plan (axial), ainsi que de la déviation des deux types d'angles de liaison Ti-O-Ti de 90° . Dans l'anatase, la distorsion de l'octaèdre est davantage due aux déplacements supplémentaires des atomes d'oxygène, générant une symétrie D_{2h} locale. Les distances de Ti-O sont plus courtes dans l'anatase (1,91 Å et 1,95 Å) que dans le rutile (1,94 Å et 1,99 Å), mais les distances inter ioniques Ti-Ti sont plus grande dans l'anatase (3,79 Å et 3,04 Å) que dans le rutile (3,57 Å et 2,96 Å). La structure cristalline de la brookite diffère de celle de l'anatase et du rutile par les longueurs de liaison Ti-O et les angles de liaison Ti-O-Ti. où il existe six liaisons Ti-O différentes allant de 1,87 Å à 2,04 Å et 12 angles de liaison différents allant de 77° à 105° . La brookite est un polymorphe plus rare que l'anatase et le rutile et aussi plus difficile à produire en phase pure. Elle forme communément une phase secondaire mineure avec l'anatase et le rutile [9-13].

Le rutile est la forme thermodynamiquement stable dans la plupart des conditions de température et de pression et, de ce fait, est moins soluble dans l'HF et le H_2SO_4 concentré que l'anatase ou la brookite [14]. Cela ressort également des calculs théoriques thermodynamiques. Cependant, il est indiqué que l'anatase est la phase stable lorsque la taille des particules est suffisamment petite. Ceci a été expliqué par une énergie de surface de l'anatase inférieure à celle du rutile lorsque la taille des particules est nanométrique [15]. Le recuit de l'oxyde de titane à diverses températures conduit aux transformations de phase suivantes (Fig.2) : anatase à brookite à rutile, anatase à rutile, brookite à anatase à rutile.

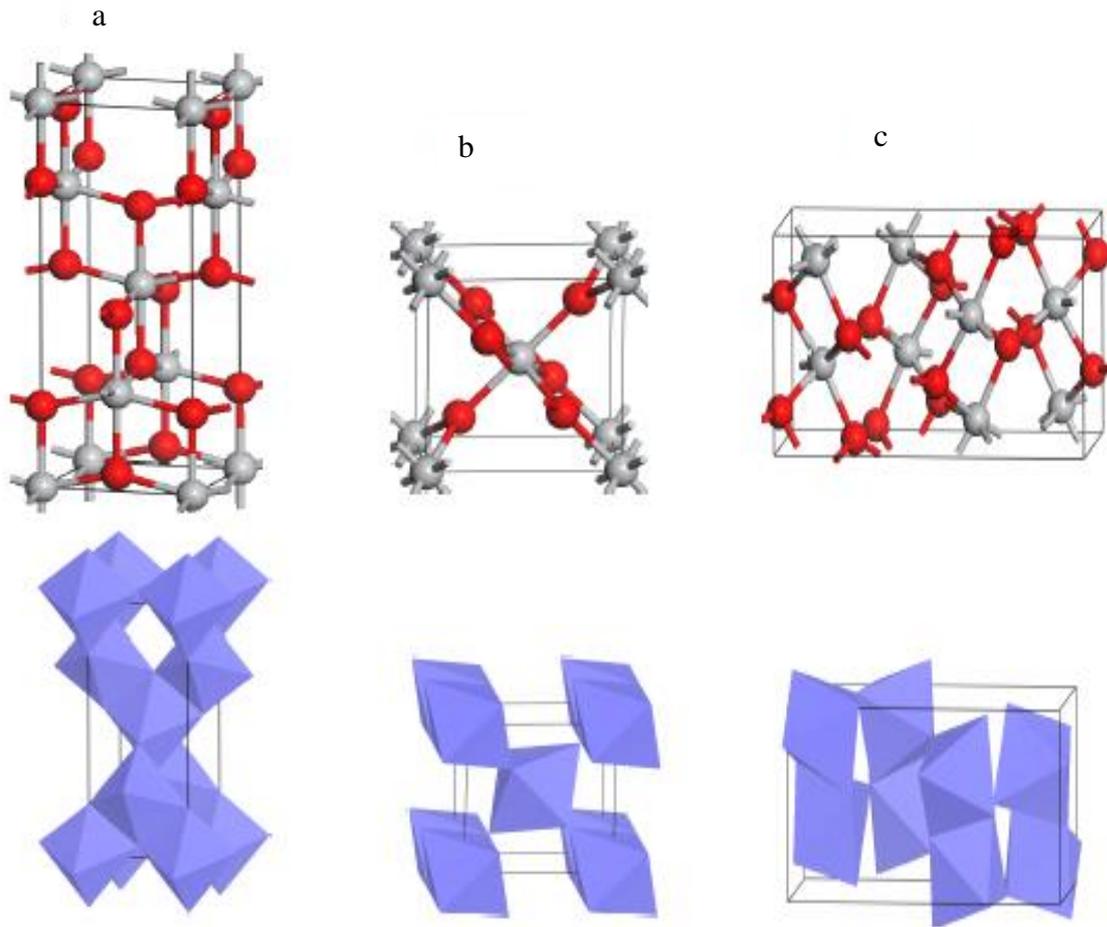


Figure 1 : Structures cristallines de TiO_2 dans la phase : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite.

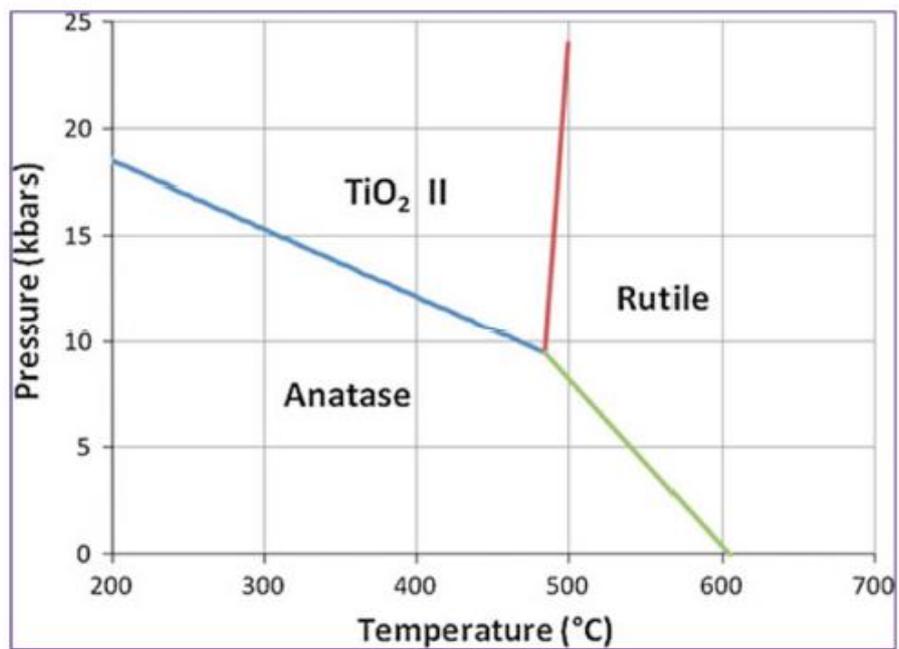


Figure 2: Transformations de phase dans TiO_2 en fonction de la température de recuit [16]

Ces transformations de phase dépendent des méthodes de préparation, de la taille des particules et du dopage également. La transition de la phase oxyde de titane amorphe à la phase anatase se produit autour de 300°C. La transformation de la phase rutile se produit lorsque la température de recuit dépasse 700°C et également que la transformation du rutile est un processus irréversible. Hanaor et al [17] ont décrit la transformation de l'anatase en rutile en faisant varier la température de transition par rapport à la pression. La figure 3 montre les transitions de phase dans TiO₂ par rapport à la température de recuit et à la pression de travail. Comme il est rapporté, la transformation de la phase anatase en rutile se produit autour de 605° C sous une pression de 1 atm.

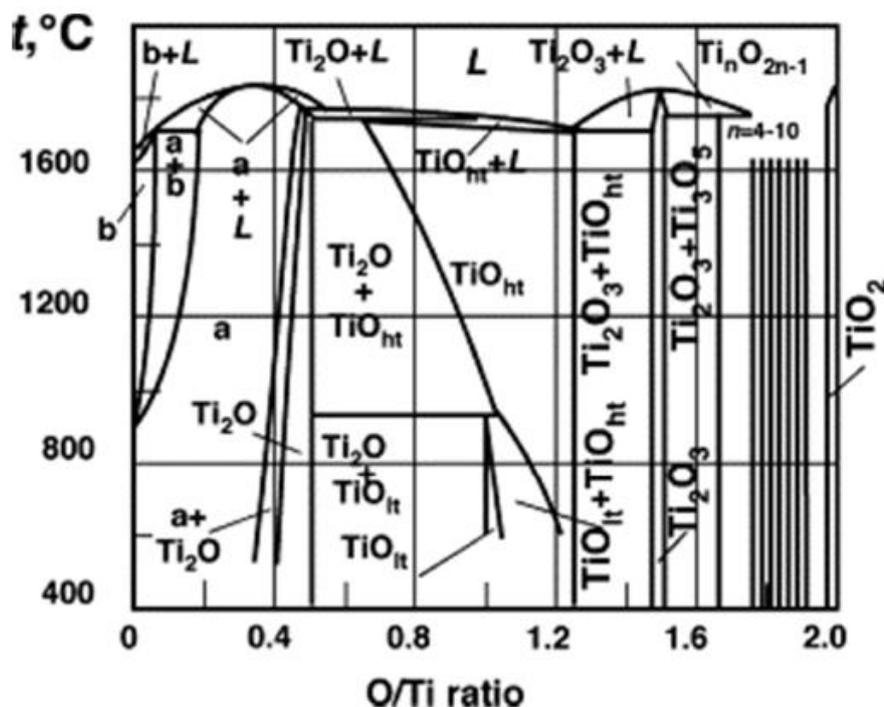


Figure 3 : Diagramme de phase du dioxyde de titane adapté de la référence [18]

Un autre facteur affectant la transformation de phase est la présence de défauts sur le sous-réseau d'oxygène (augmentation des lacunes d'oxygène TiO_{2-x}). Des lacunes d'oxygène sont également connues pour être créées dans l'atmosphère d'hydrogène, favorisant ainsi la transformation en rutile. Lorsque la phase rutile et la phase anatase possèdent toutes deux une structure tétragonale, le rutile est plus dense et possède donc une plus grande densité (4,26 g / cm³) que l'anatase (3,89 g / cm³). Les films de TiO₂ amorphe possèdent une large gamme de densités, de 2,4 g / cm³ pour les films poreux [19] à 3,2 - 3,65 g / cm³[20]. Les films de TiO₂ ayant une densité plus faible favorisent la diffusion des impuretés, donc dans le cas du dopage

avec des impuretés [21]. Jetons un coup d'œil sur la figure 3 qui montre les équilibres de phase Ti-O du dioxyde de titane par rapport au rapport oxygène/titane (O/Ti) et à la température. La figure révèle que TiO_2 est un oxyde pauvre en oxygène TiO_{2-x} . Dans le diagramme de phase, comme nous le voyons, il y a un grand nombre de composés qui varient en fonction de la stœchiométrie. A faible taux stœchiométrique, on peut trouver l'évolution de Ti , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 . A un rapport stœchiométrique supérieur entre Ti_3O_5 et TiO_2 , il existe une évolution de la série homologue Ti_nO_{2n-1} , appelée phases de Magneli ou phase cristallographique ($n \geq 4$) [18].

Une étude approfondie a été adoptée dans la littérature basée sur l'effet des impuretés et des dopants sur la transformation de la phase anatase en rutile. Il a été rapporté que l'inclusion d'une certaine quantité d'impuretés ou l'addition de dopants modifient remarquablement la transformation de phase. Il a été rapporté aussi que ces dopants peuvent également agir comme inhibiteurs ou promoteurs de la transformation de phase en fonction de la taille, de la valence, etc.

Le tableau 1 résume les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 [22]

propriétés	rutile	Anatase	brookite
Taille moyenne de cristal	0.17 à 0.24 μm	0.14 à 0.17 μm	/
Couleur	Bleu à crème	bleu	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique ($g.cm^{-3}$)	4.26	3.84	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
La liaison Ti- O(Å)	1.959	1.917	1.9
La liaison Ti- Ti(Å)	2.96	/	/
La structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b = 4.549 c = 2.959	a = b = 3.784 c=9.514	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Densité volumique (Kg/m^3)	4240	3830	4170

III. PROPRIETES ELECTRONIQUES

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

TiO₂ se présente comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite légèrement supérieure à 3 eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène, les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des défauts telles que les lacunes d'oxygène.

Les énergies de gaps du rutile, d'anatase et de la brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [23,24]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

La structure électronique de l'anatase et du rutile est étudiée par différentes approches théoriques et expérimentales telles que la théorie fonctionnelle de densité, la théorie de la densité hybride, la spectroscopie de perte d'énergie électronique... [25-28]. Les calculs de la densité des états (DOS) révèlent que le bas de la bande de valence O 2s est situé à 1,7 eV, tandis que le haut est O 2p avec une largeur de 5,17 eV [25,26]. Le bas de La bande de conduction (CB) est à 8 eV et se compose principalement d'états Ti 3d, qui présentent deux structures distinctes, en dessous et au-dessus de 5 eV. Les bandes de conduction au-dessus de 8 eV sont principalement de caractères s et p.

Pour l'analyse des états de liaison de TiO₂ rutile, la partie supérieur de la bande de valence est composée d'orbitale O2p d'une largeur de 6,22 eV. La partie inférieure est la bande O2s ayant une largeur de 1,94 eV. L'intervalle énergétique entre O 2s et le minimum de CB est de 17,98 eV. La partie inférieure de la bande CB est constitué de deux états Ti 3d d'une largeur de 5,9 eV [29]. Le diagramme des orbitales moléculaire et le calcul électronique révèlent que Ti 3d est divisé en deux orbitales e_g et t_{eg}. Les atomes d'oxygène entourent trois atomes de titane et, par conséquent, l'hybridation sp² des atomes d'oxygène forme trois liaisons σ dans le plan et une liaison π perpendiculaire au plan. Deux orbitales Ti se combinent avec l'orbitale Ti sp³ et forment six liaisons σ pointant vers les six atomes d'oxygène et forment l'orbitale moléculaire. Dans le cas de l'anatase, la DOS est aussi décomposé en Ti_{eg}, Ti t_{2g}, Op_σ et Op_π. Le haut de la bande de valence est divisé en trois régions. La région inférieure est la liaison σ où Op_σ contribue principalement à la liaison, la liaison π dans la région de l'énergie moyenne et les

états non liés O p_π dans la région supérieure. La bande de conduction est décomposée en $Ti_{eg} > 5$ eV et $t_{2g} < 5$ eV. Le minimum de la bande de conduction est d_{xy} . Le reste des bandes t_{2g} est lié aux états π . Il y a très peu de rapports sur la structure électronique du TiO_2 en phase brookite [30,31]. L'image des orbitales moléculaires de TiO_2 rutile et anatase est montrée sur la figure 4.

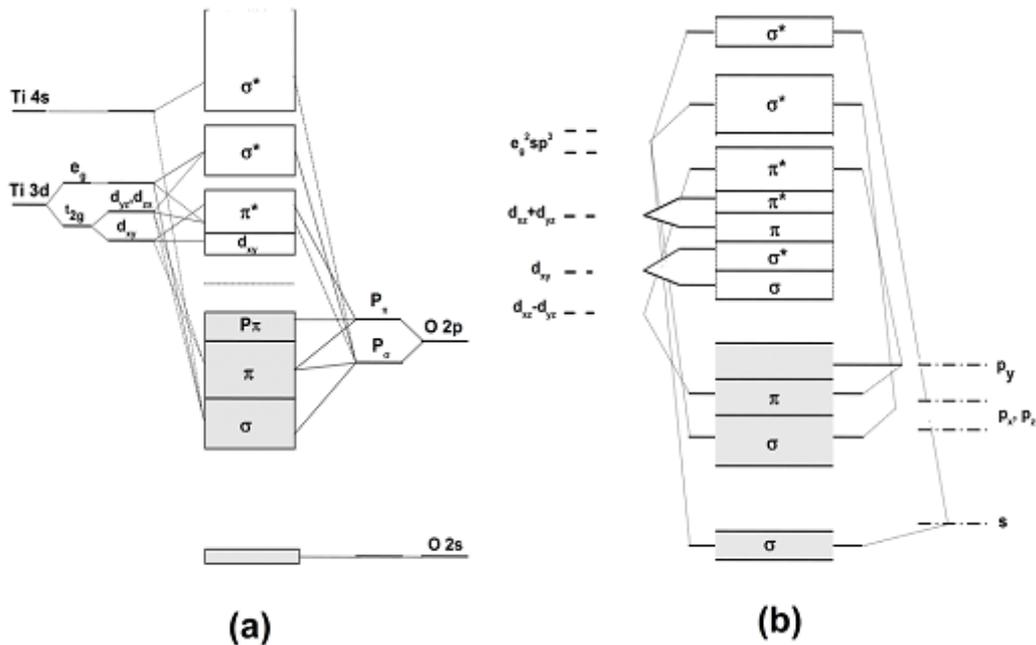


Figure 4 : Image des orbitales moléculaires de TiO_2 (a) anatase (b) rutile [32,33].

IV. PROPRIETES OPTIQUES

Lorsque la lumière, d'une énergie suffisante, interagît avec un matériau, elle induit une transition électronique, des états occupés, situés sous le niveau de Fermi vers les états inoccupés situés au-dessus du niveau de Fermi.

Il existe deux principaux types de transition de bande interdite dans les semi-conducteurs. Pour les semi-conducteurs à bande interdite directe, la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction est autorisée, l'absorption électronique et l'émission sont généralement fortes. Pour les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction est interdite et la transition est assistée par phonon, ce qui implique que l'énergie et la quantité de mouvement de la paire électron-trou sont modifiées dans la transition.

TiO_2 présente à la fois une bande interdite directe et indirecte pour l'anatase et le rutile

respectivement. Les propriétés optiques de ces phases dépendent de la disposition des atomes de titane et d'oxygène dans les octaèdres de TiO_6 [34]. La transition interdite directe est due à la transition $\Gamma(\text{VB}) \rightarrow \Gamma(\text{CB})$, alors que la transition indirecte autorisée est due à la transition $\text{M} \rightarrow \Gamma$ de O 2p à Ti 3d dans la zone de Brillouin.

La bande interdite directe pour le rutile apparaît à 3,031 eV et celle indirecte à 3,049 eV. La transition indirecte dans le rutile est assistée par une énergie de phonon acoustique de 11 meV et une énergie de phonon optique de 15 meV. L'intervalle énergétique entre la bande interdite directe et indirecte est estimée à 10-50 meV. Comme dans la phase rutile, le gap indirect de l'anatase TiO_2 est dû à la transition $\text{M} \rightarrow \Gamma$ de O 2p à Ti 3d.

En régime nanocristallin, la bande interdite de l'anatase TiO_2 est décalée vers le bleu par rapport à sa valeur de 3,2 eV. Cette augmentation de la bande interdite est principalement attribuée à l'effet de confinement quantique de la taille réduite du TiO_2 .

Les propriétés optiques sont quantifiées et généralement décrites par la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, par l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

TiO_2 est un matériau ayant un indice de réfraction élevé (tableau.2) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique) [35,36]. Aussi ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité lui permettent d'être employé comme écran anti UV pour les crèmes solaires [37,38].

Tableau 2: quelques propriétés optiques de TiO_2

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité [39]	4,13	3,79	3,99
Indice de Réfraction[40]	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700
Energie du gap /eV [41], [34]	3	3,20	3,14
Module d'Young / GPa[42], [43]	243	194	199-245

V. DOPAGE DU DIOXYDE DE TITANE

Une des applications les plus importantes du TiO_2 est la photocatalyse. Mais, en raison de la largeur de bande interdite et de l'absorption uniquement dans la région UV, ce semi-conducteur ne peut pas être utilisé dans la photocatalyse à la lumière visible. Le dopage est une méthode permettant de créer des états intermédiaires dans la bande interdite de TiO_2 afin de déplacer le bord d'absorption vers la zone visible d'éclairage. L'incorporation d'impuretés augmente la capacité d'absorption de la lumière visible en réglant la bande interdite de TiO_2 pur.

La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique, la composition chimique (du volume et de la surface) ainsi qu'à la dimension du matériau en question (confinement pour les dimensions nanométriques). Le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti^{4+}) ou anionique (remplacement de l'ion O^{2-}) peut modifier les propriétés optiques du TiO_2 . Dans ce cas il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO_2 . Du fait du rayon ionique et de la charge de l'anion O^{2-} , il est plus facile de substituer le cation Ti^{4+} avec d'autres métaux de transition.

La structure de bande des semi-conducteurs peut être modifiée par le processus de dopage. Pour le TiO_2 , le procédé est habituellement mis en œuvre afin d'étendre sa plage de réponse optique dans la région visible en remplaçant les ions Ti^{4+} ou O^{2-} dans la structure par des substituants métalliques ou non métalliques. Les sites de dopage ne sont pas limités à la substitution d'atomes dans le réseau mais peuvent également être situés entre les sites Ti^{4+} et O^{2-} , en positions interstitielles [44,45]. Les espèces dopantes sont généralement incorporées dans la structure pour réduire la valeur E_g en abaissant le bord supérieur de la bande de conduction ou en élevant le bord inférieur de la bande de valence. Cela a pour effet de sensibiliser le TiO_2 aux longueurs d'onde de la gamme visible.

V.1. Dopage cationique

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO_2 par des méthodes de chimie en voie humide [46], de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [47]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W, ... les lanthanides La, Ce, Nd, ... [48] ou encore avec les alcalins Li, Na, K [49]. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photo-

réactivité et le taux de recombinaison des charges [46], la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [50]. La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO_2 dont la position varie selon le dopant et sa concentration [51]. D'autres auteurs ont montré la réduction du gap du TiO_2 de 0,55 eV grâce à la substitution avec des ions Nd^{3+} et la création d'un nouveau niveau non-occupé au-dessus de la BV du TiO_2 [52], ainsi que le comportement de semi-métal de TiO_2 dopé Nd ou V grâce à la présence des états électroniques Nd 4f et V 3d en bas de la BC [53,54].

Chen et al. [55], à l'aide de la spectroscopie d'absorption X, ont examiné la réduction de la bande interdite de TiO_2 lors du dopage du cérium. Il a attribué le rétrécissement de la bande interdite à la présence de défauts oxygénés et d'états 4f associés à $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ situés sous la bande de conduction. Ces bandes entraînent une réduction efficace de la bande interdite. Zhao et al. [56] ont démontré théoriquement la réduction de la bande interdite de TiO_2 dopé avec différents types d'éléments de terres rares. Ils ont rapporté que les états électroniques 4f ne subissaient pas d'hybridation avec le niveau O 2p ou Ti 3d du TiO_2 . Au lieu de cela, ces états 4f forment des états électroniques peu profonds près du bord de la bande de conduction, ce qui favorise la transition électronique de la bande de valence à ces états 4f. Ils ont calculé que lors du dopage du cérium et du néodyme, la bande interdite de TiO_2 diminuait respectivement de 0,12 eV et 0,07 eV.

Expérimentalement, les procédures de synthèse peuvent avoir un effet sur la structure de bande résultante. Elles appartiennent généralement à l'une des trois catégories suivantes : chimie en solution, traitement à haute température ou implantation ionique. À titre d'exemple, Anpo et al. ont rapporté une différence significative dans les propriétés optiques résultantes du TiO_2 dopé au chrome (Cr) préparé par une méthode d'imprégnation humide comparée à celles synthétisées par implantation ionique [57]. L'augmentation de la réponse optique s'est avérée plus élevée pour le matériau synthétisé par la méthode d'implantation ionique où un décalage de bande vers la bande rouge a été observé. Dans la même publication, le groupe a utilisé la procédure d'implantation d'ions pour étudier la réponse optique du TiO_2 dopé avec une gamme de métaux de transition. Ils ont trouvé un décalage vers le rouge correspondant aux différents dopants tel que $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$.

Un autre facteur clé dans l'utilisation des dopants dans les photocatalyseurs à base de TiO_2 est leur capacité à jouer le rôle de pièges à électrons et à trous, retardant ainsi la vitesse de recombinaison des porteurs de charge. Choi et al. ont publié une étude complète des effets du dopant et ont aperçu que la caractéristique la plus importante était les propriétés de transport de charge améliorées du TiO_2 résultant d'un dopant efficace. [58]. Le groupe a proposé que les dopants agissent à la fois comme pièges à électrons et à trous afin d'être photo-actifs. En effet, l'électron ou le trou piégé peut se recombiner avec son homologue mobile. Cependant, des dopants avec des configurations électroniques telles que Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} et Zn^{2+} , se sont avérés avoir une influence insignifiante sur la photo-activité de ces systèmes.

Finalement, ce sont les propriétés optiques qui vont être bouleversées avec, en général, un décalage vers le visible dans le seuil d'absorption [46], [48], [51], [52]. Encore une fois, la valeur du décalage peut varier avec la concentration de dopant. Ce décalage du gap est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique d du métal et la BC du TiO_2 .

En général, le dopage de TiO_2 avec des ions métalliques dépend du type et de la concentration du dopant ainsi que du mode opératoire de son introduction et doit être considéré avec soin en fonction de l'application du photocatalyseur.

V.2. Dopage anionique

La plupart des éléments non métalliques tels que B, C, N et F ont également été utilisés comme dopants de TiO_2 . Une série de techniques comprenant la synthèse sol-gel, le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur, avec des études approfondies sur l'activité de la lumière visible d'une large gamme de composés à base de TiO_2 dopés avec des éléments non métalliques sont réalisés [59,60].

Parmi les dopants anioniques, non métalliques, N s'est peut-être révélé le plus prometteur en termes d'amélioration de la photo-activité de TiO_2 dans le visible. [61] L'azote peut être facilement introduit dans le réseau de TiO_2 car il est similaire en taille atomique à l'oxygène, est très stable et a une faible énergie d'ionisation [62]. Les premières études du dopage par l'azote a été effectué par Sato en 1986, lorsqu'il a rapporté la réponse à la lumière visible d'un photocatalyseur au TiO_2 préparé en utilisant du NH_4OH pendant l'étape de calcination. Cependant, ce n'est que lorsque les travaux d'Asahi et al. en 2001, la recherche sur le dopage du TiO_2 avec des ions non métalliques s'est intensifiée. Le groupe de travail a proposé un ensemble d'exigences pour obtenir une activité de lumière visible pour le TiO_2 à partir

d'études théoriques de DOS, soutenues par des observations expérimentales[63]. Ils ont indiqué que, pour obtenir une activité de lumière visible de TiO_2 , les critères suivants devraient être respectés: le dopant devrait produire des états dans le TiO_2 absorbant la lumière visible; les nouveaux états d'impureté et le nouveau rebord CB inférieur résultant devraient être aussi élevés que ceux du TiO_2 ; les nouveaux états de l'Eg devraient se chevaucher avec les états de bande de TiO_2 pour permettre le transfert de porteurs de charge photo générés vers les sites actifs à la surface [63].

Comme avec les photocatalyseurs au TiO_2 dopés au métal, le procédé de préparation, et le type et la concentration des dopants non métalliques influencent la structure de la bande résultante et l'activité de la lumière visible du catalyseur.

V.3. Co-dopage de TiO_2

Les propriétés de TiO_2 peuvent également être modifiées par co-dopage, ce qui peut être obtenu par la combinaison de paires métal / métal, non métal / non métal ou non métal / métal. Un effet synergique (ie le non-métal peut provoquer un décalage rouge dans la région de la lumière visible, alors que le métal peut faciliter le transfert des porteurs de charge photo générés supprimant ainsi la recombinaison) peut être obtenu avec une combinaison appropriée de co-dopants TiO_2 dopé ou non dopé aux ions. Mis à part les co-dopants facilitant le rétrécissement des bandes interdites, leur combinaison peut entraîner la formation de différentes hétéro structures (c'est-à-dire différentes structures électroniques) par rapport au TiO_2 . Une hétéro structure constituée de différentes combinaisons de non-métal et de métal a la capacité d'améliorer la séparation des charges (métal) et l'absorption de la lumière visible (non-métal).

Plusieurs combinaisons métalliques et non métalliques telles que N-I [57], C-V et Ag-V [54] ont été utilisés dans la photo dégradation de polluants et de colorants.

Le co-dopage des ions lanthanides avec d'autres éléments est de plus en plus populaire en raison de leurs différentes propriétés d'absorption et de leur activité photocatalytique améliorée par rapport au TiO_2 dopé individuellement [64]. Les métaux des terres rares ont été dopés avec d'autres ions de métaux des terres rares, des ions métalliques et des non-métaux, pour améliorer la réponse de la lumière visible à l'activité photocatalytique [65]. Le co-dopage des lanthanides avec des non-métaux tels que N, C, B sont largement étudiés ces dernières années [66,67], tel que Ce / B- TiO_2 [68], Ce / C- TiO_2 [69] et Er / Pr- TiO_2 [70].

Les résultats de ces chercheurs ont montré l'activité photocatalytique accrue et l'absorbance de la lumière visible par les combinaisons de métaux par rapport aux systèmes de TiO₂ non dopés et dopé individuellement.

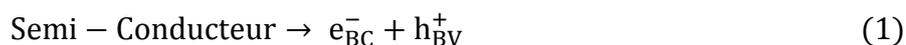
VI. PHOTOCATALYSE HETEROGENE

VI.1. Introduction

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant la réaction. TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité.

VI.2. Principe

La photocatalyse hétérogène est un processus qui consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur. Ceci conduit à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits adsorbés à la surface du semi-conducteur. Lorsque ce dernier (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), il subit une excitation par rayonnement qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h⁺) et un site de réduction (électron e⁻) suivant la réaction suivante :



VI.3. Photocatalyseurs aux TiO₂

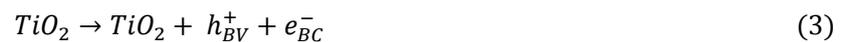
Les premiers effets photo actifs du TiO₂ ont été rapportés par Lenz en 1920 qui a observé un assombrissement du matériau dû à l'irradiation UV [71]. Goodeve et Kitchener ont ensuite décrit ses effets photo sensibilisants en 1938 lorsqu'ils l'ont utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les papiers peints [72]. Cependant, ce n'est qu'en 1972 avec le travail de Fujishima et Honda que les recherches intensives sur les propriétés photocatalytiques de TiO₂ ont commencé sérieusement.

Au cours des dernières décennies, les photocatalyseurs au TiO₂ ont été utilisés dans une large

gamme d'applications, de la décomposition de l'eau et de la conversion du combustible solaire, à la décomposition des polluants organiques pour l'assainissement de l'environnement [73-77]. dans les matériaux pour surfaces antimicrobiennes et auto-nettoyantes [78-80].

TiO₂ est un semi-conducteur qui passe à un état d'énergie élevée en recevant de l'énergie lumineuse, et libère des électrons de sa surface éclairée. Si l'énergie reçue à ce stade est suffisamment élevée, les électrons initialement situés dans la bande de valence sautent tous dans la bande de conduction. La paire de trous d'électrons est générée, ce qui génère des radicaux libres capables de subir une réaction secondaire. Cela forme le principe de l'activité photo-catalytique. Le trou produit a un fort pouvoir oxydant et les électrons ont un fort pouvoir réducteur.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction:



Les trous h⁺ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH adsorbés et les produits (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles et des produits intermédiaires notés R^o selon les équations suivantes :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super oxydes. Cette réaction limite la recombinaison des charges.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron c'est la réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde:



La figure 5 résume le mécanisme photocatalytique à la surface de TiO_2

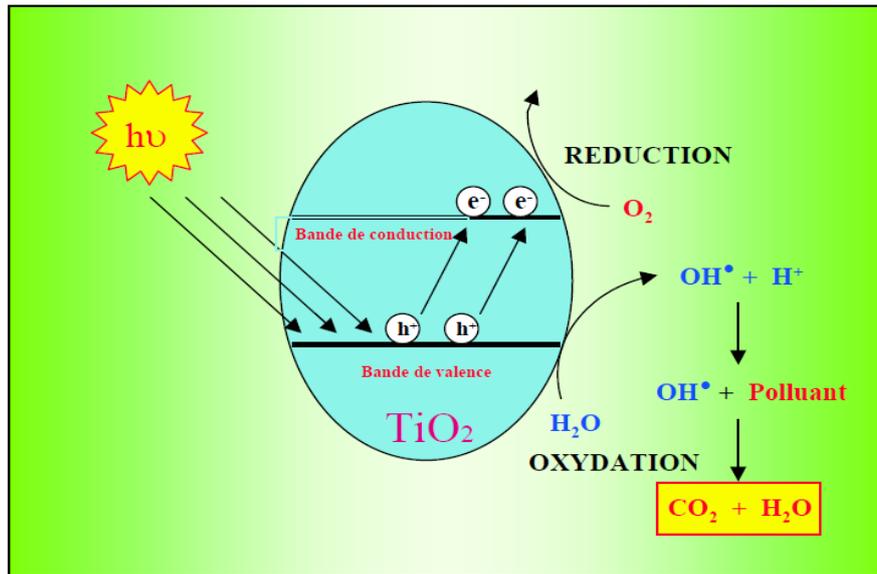


Figure 5 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface de TiO_2 [81].

L'activité photo-catalytique d'un semi-conducteur est donc largement contrôlée par :

- Les propriétés d'absorption de la lumière comme le spectre d'absorption de la lumière et le coefficient d'absorption.
- Taux de réduction et d'oxydation à la surface par électrons et trous.
- Taux de recombinaison des trous d'électrons.
- Une surface importante avec une densité de surface absorbante constante conduit à une vitesse de réaction photo-catalytique plus rapide.

VII. APPLICATIONS DE TiO_2

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes. Parmi les applications, son utilisation dans les systèmes photocatalytiques, les phénomènes "super-hydrophile", les cellules solaires à colorant, les guides d'ondes et les systèmes électrochromes.

Le TiO_2 est également un opacifiant efficace sous forme de poudre, où il est utilisé comme pigment pour apporter de la blancheur et de l'opacité à des produits tels que peintures,

revêtements, plastiques, papiers, encres, aliments, médicaments (pilules et comprimés) ainsi que la plupart des dentifrices.

Dans les produits cosmétiques et de soin, le dioxyde de titane est utilisé comme pigment, crème solaire et épaississant en raison de son indice de réfraction élevé, de sa forte capacité d'absorption UV et de sa résistance à la décoloration sous ultraviolets.

En particulier sous la forme d'anatase, c'est un photo-catalyseur sous la lumière ultraviolette (UV) le plus efficace et le plus respectueux de l'environnement [82].

Références

- [1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep, 48(5-8), 53–229, 2003.
- [2] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37–38, 1972.
- [3] Y. Paz, Appl. Catal. B-Environ., 99(3-4), 448–460, 2010.
- [4] L. W. Zhang, R. Dillert, D. Bahnemann, and M. Vormoor, Energy Environ. Sci., 5(6), 7491–7507, 2012.
- [5] A. Fujishima, X. T. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep., 63(12), 515–582, 2008.
- [6] M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep., 66(6-7), 185–297, 2011.
- [7] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32, 2004, 33–177.
- [8] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Catalysts 3, 2013, 36–73.
- [9] V. Stengl, D. Kralova, Materials Chemistry and Physics 129, 2011, 794–801.
- [10] M. Addamo, M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, Chemical Communications 2006, 4943–4945.
- [11] M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, M. Kakihana, Journal of Crystal Growth 337, 2011, 30–37.
- [12] S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovsky, N. Petrova, Journal of Materials Chemistry 16, 2006, 1709–1716.
- [13] Z. Yanquin, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, H. Xingfang, Journal of Materials Science Letters 19, 2000, 1445–1448.
- [14] V. Pore, Atomic Layer Deposition and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films, Doctoral Thesis, University of Helsinki 2010.
- [15] M. Finnegan, H. Zhang, J.F. Banfield, Chemistry of Materials 20, 2008, 3443–3449.
- [16] Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell J Mater Sci 46 (2011) 855–874
- [17] D. Hanaor, C Sorrell, J. Mater. Sci., 46 (2011) 855–874
- [18] Phillip G. Wahlbeck, Paul W. Gilles J. Amer. Ceramic Society 49 (1966) 180
- [19] M. Yokozawa, H. Iwasa, and I. Teramoto, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 96–97
- [20] P. Lobl, M. Huppertz, and D. Mergel, Thin Solid Films, 251 (1994) 72–79
- [21] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, and F. L'evy, Solid State Commun., 92 (1994) 267-271
- [22] R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [23] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [24] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.

- [25] Sanjinés, R., et al. *J. Appl. Phys.* 75(6), 2945, 1994.
- [26] Cromer, D.T., & Herrington, K. *J. Am.Chem. Soc.*77(18), 4708, 1955.
- [27] Burdett, J.K., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (12), 3639-3646, 1987.
- [28] Howard, C.J., et al. *ActaCrystallogr. Sect.B-Struct.Sci.* 47(4), 462-468, 1991.
- [29] Mo, S.D., & Ching, W.Y. *Phys. Rev. B* 51(19), 13023–13032, 1995.
- [30] Zhang, Y.F., et al. *J. Phys. Chem.B*, 109(41),19270–19277, 2005.
- [31] Tang, H., et al. *Phys. Rev. B*52 (11), 7771–7774,1995.
- [32] Jiang, B., et al., *Acta Cryst.A*59 (4), 341-350, 2003.
- [33] Sorantin, P.I., & Schwarz, K. *Inorg.Chem.* 31 (4), 567–576, 1992.
- [34] Tang, H., et al. *J. Appl. Phys.* 75(4), 2042-2047, 1994.
- [35] J. Schulz et al., *Advanced drug delivery reviews*, vol. 54 Suppl 1, pp. S157-63, Nov. 2002.
- [36] N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, *InorganicaChimicaActa*, vol. 360, no.3, pp. 794-802, Feb. 2007.
- [37] L. G. Phillips and D. M. Barbano, *Journal of DairyScience*, vol. 80, no. 11, pp. 2726-2731, Nov. 1997.
- [38] S. Pugh, *Dyes and Pigments*, vol. 55, no. 2-3, pp. 109-121, Dec. 2002.
- [39] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25, no. 4, pp. 479-485, Jun.2005.
- [40] J. F. Banfield and D. R. Veblen, *American Mineralogist*, vol. 77, pp. 545-557, 1992.
- [41] S. D. Mo and W. Y. Ching, *Physical Review B*, vol. 51, pp.13023 - 13032, 1995.
- [42] M. Gratzel and F. P. Rotzinger, *Chemical Physics Letters*, vol. 118, no. 5, pp. 474-477, 1985.
- [43] J. K. Dewhurst and J. E. Lowther, *Physical Review B*, vol. 54, no. 6, pp. 3673-3675, 1996.
- [44] E. Shojaee, M. Abbasnejad, M. Saeedian, and M. Mohammadizadeh, *Physical Review B*, vol. 83, no. 17, pp. 1-10, May. 2011.
- [45] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 51, pp. 13669-13679, Dec. 1994.
- [46] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, and N. Itoh, *Catalysis Letters*, vol. 67, pp. 135-137, 2000.
- [47] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 51, pp. 13669-13679, Dec. 1994.
- [48] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, and N. Itoh, *Catalysis Letters*, vol. 67, pp. 135-137, 2000.

- [49] Y. Wang, *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1-2, pp. 120-125, Jul. 1999.
- [50] Y. Bessekhoud, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 167, no. 1, pp. 49-57, Sep. 2004.
- [51] F. B. Li, X. Z. Li, and M. F. Hou, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 48, no. 3, pp. 185-194, Mar. 2004.
- [52] T. Umebayashi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no.10, pp. 1909-1920, Oct. 2002.
- [53] W. Li et al, *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 20, p. 4143, 2003.
- [54] Y. Wang and D. Doren, *Solid State Communications*, vol. 136, no. 3, pp. 142-146, Oct. 2005.
- [55] R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 30, pp. 10617-10620, Jul. 2004.
- [56] Chen, S.W., et al. *Appl. Phys. Lett.*97(1), 012104, 2010.
- [57] Zhao, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41(8), 085417, 2008.
- [58] W. Li et al, *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 20, p. 4143, 2003.
- [59] Y. Wang and D. Doren, *Solid State Communications*, vol. 136, no. 3, pp. 142-146, Oct. 2005.
- [60] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, *Chemistry of Materials*, no. 14, pp. 3808-3816, 2002.
- [61] T. Ohno, *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, no. 1, pp. 115-121, Jun. 2004.
- [62] R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 30, pp. 10617-10620, Jul. 2004.
- [63] T. Yamaki et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 206, pp. 254-258, May. 2003.
- [64] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chemistry Letters*, vol. 32, no. 8, pp. 772-773, 2003.
- [65] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao and H. Zhu, *Appl. Catal. A Gen.*, 2015, 495, 131–140.
- [66] X. P. Cao, D. Li, W. H. Jing, W. H. Xing and Y. Q. Fan, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 15309.
- [67] S. Bingham and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2041–2050.
- [68] W. Chao-hai, T. Xin-hu, L. Jie-rong and T. Shu-ying, *J. Environ. Sci.* 2007, 19, 90–96.
- [69] P. M. Martins, V. Gomez, A. C. Lopes, C. J. Tavares, G. Botelho, S. Irusta and S. L. Mendez, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 27944–27953.
- [70] A. S. Weber, A. M. Grady and R. T. Koodali, *Catal.Sci. Technol.*, 2012, 2, 683–693.
- [71] Renz, C. *Helv. Chim. Acta* 1921, 4, 961–968.

- [72] Goodeve, C. F.; Kitchener, J. A. *Transactions of the Faraday Society*. 1938, p 570.
- [73] Matthews, R. W. *Water Res.* 1990, 24 (5), 653–660.
- [74] Wang, C.-M.; Gerischer, H.; Heller, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 114 (17), 5230–5234.
- [75] Mengyue, Z.; Shifu, C.; Yaowu, T. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1995, 64 (4), 339–344.
- [76] Muneer, M.; Philip, R.; Das, S. *Res. Chem. Intermed.* 1997, 23 (3), 233–246.
- [77] Shourong, Z.; Qingguo, H.; Jun, Z.; Bingkun, W. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1997, 108, 235–238.
- [78] Fujishima, A.; Rao, T. J. *Chem. Sci.* 1997, 109 (6), 471–486.
- [79] Folli, A.; Jakobsen, U. H.; Guerrini, G. L.; Macphee, D. E. J. *Adv. Oxid. Technol.* 2009, 12 (1), 126–133.
- [80] Jiang, J.; Zhu, S.; Xu, W.; Cui, Z. Yang, X. *Mater. Res. Bull.* 2015, 65 (0), 302–306.
- [81] S. C. Ameta, R. Ameta, J. Vardia, Ali Z. *Journal of India Chemistry Society*, 76 (1999) 281-287.
- [82] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. *Ren. And Sust. Ene. Rev.* 11 (2007) 401-425.

Partie B : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory) est l'une des méthodes, largement utilisées pour les calculs *ab initio* de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et de leurs interactions [1, 2].

L'idée principale de la DFT est de décrire un système interagissant à plusieurs corps via sa densité de particules et non via sa fonction d'onde. Sa signification est de réduire les $3N$ degrés de liberté du système à N -corps à un système qui a seulement trois coordonnées spatiales à travers sa densité de particules. Elle est utilisée pour calculer les propriétés d'un solide telles que : les propriétés électroniques, optiques, les géométries d'équilibre, les énergies d'activation, les énergies de réaction... .

Dans cette partie du chapitre, nous discuterons de la théorie générale et du contexte historique de la DFT. Nous abordons ses aspects de ses implémentations pratiques ainsi que quelques concepts importants.

II. EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger [3] est le point de départ de toute discussion de la mécanique quantique. La forme indépendante de l'heure de cette équation est

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

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est la fonction d'onde du corps.

Considérons un système formé par M noyaux et N électrons. Les particules telles que les électrons et les noyaux interagissent les unes avec les autres, c'est-à-dire que le potentiel de coulomb et, par conséquent, l'équation de Schrödinger en unités atomiques peuvent s'écrire comme suit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Où R_A et r_i sont les positions de M (noyaux) et N (électrons), respectivement. La distance entre le noyau A et l'électron i est $r_{iA} = |r_i - R_A|$. La distance entre les électrons i et j est :

$r_{ij} = |r_i - r_j|$ et la distance entre les noyaux A et B est $R_{AB} = |R_A - R_B|$. Z_A est le numéro atomique du noyau, tandis que M_A est sa masse en unités de la masse d'un électron. ∇_A^2 et ∇_i^2 sont les opérateurs laplaciens.

Dans l'équation ci-dessus, les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Le troisième terme est l'attraction de Coulomb entre les noyaux et les électrons, tandis que la répulsion entre les électrons et les noyaux est représentée respectivement par les quatrième et cinquième termes.

III. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'équation de Schrödinger peut être résolue facilement pour l'espèce moléculaire la plus simple (H^+), mais elle est très compliquée à résoudre dans le cas des systèmes moléculaires plus complexes. Dans ce cas, l'approximation de Born-Oppenheimer [4] est utilisée, elle joue un rôle important dans les calculs de structures électroniques.

Cette approximation consiste à séparer l'équation de Schrödinger en parties nucléaires et électroniques. Elle est basée sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Ainsi, dans la plupart des cas, les noyaux peuvent être considérés comme des points fixes et les électrons se déplacent sous le potentiel externe fixe produit par les noyaux. La fonction d'onde électronique dépend donc uniquement de la position des noyaux et non de leur mouvement. Sous cette approximation, le second terme de l'équation (2) est négligeable ainsi que la répulsion entre les noyaux, le dernier terme peut être considéré comme une constante pour les noyaux fixes. Les termes restants sont le Hamiltonien électronique (\hat{H}_{elec}) qui peut être écrit comme

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

La fonction d'onde électronique totale pour la molécule est donc :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4)$$

et la solution générale de l'Eq (2) peut être finalement écrite comme :

$$\Psi_{tot}(\text{noyaux}, \text{électrons}) = \Psi(\text{électrons}) \Psi(\text{noyaux}).$$

L'énergie totale est évidemment la somme de l'énergie électronique et nucléaire. L'énergie

électronique est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique des électrons. Les électrons se déplacent dans le champ électrostatique généré par les noyaux et sont soumis à la répulsion électronique:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

Dans ce cas, la résolution de l'équation (2) est encore complexe pour la fonction d'onde à électrons multiples, contenant $3N$ variables.

Afin de résoudre ce problème de plusieurs électrons, des approches spéciales ont été développées, telles que la théorie de Thomas-Fermi et la théorie de Hartree Fock.

IV. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

La méthode de Hartree-Fock a été introduite à la fin des années 1920 et développée en 1927 par D. R. Hartree. C'est une approximation pour la détermination de la fonction d'onde et de l'énergie d'un système à plusieurs corps dans un état stationnaire [5]. Cette théorie simplifie l'interaction électron-électron, en élargissant la fonction de nombreuses ondes électroniques en un produit de la fonction d'onde électronique unique. La fonction d'onde de l'état fondamental d'un système à N électrons est écrite comme un seul déterminant de Slater à N dimensions, Ψ_{SD} , avec les fonctions d'une onde électronique (ψ_i) comme composantes. Le déterminant de Slater est :

$$\Psi_{HF}[(X_i)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \psi_1(X_2) & \cdots & \psi_1(X_n) \\ \psi_2(X_1) & \psi_2(X_2) & \cdots & \psi_2(X_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(X_1) & \psi_n(X_2) & \cdots & \psi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Avec cette fonction d'onde, l'équation complète de Hartree-Fock peut être écrite comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \Psi_i(r) + V_{exch} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (7)$$

Où $V_{exch} \Psi_i(r)$ est le terme non-local d'échange ajouté

$$V_{exch} \Psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\Psi_j^*(r') \Psi_i^*(r')}{|r - r'|} \Psi_j(r) \quad (8)$$

Elle se compose de quatre termes. Les deux premiers termes représentent la contribution de l'énergie cinétique et potentielle des électrons. Le troisième terme est également connu sous le nom de terme de Hartree qui est le potentiel électrostatique généré par la distribution de charge des N électrons. Le quatrième terme, ou terme d'échange, résulte de l'exclusion du principe de Pauli.

L'approximation Hartree-Fock suppose une image à un seul électron de la structure électronique, c'est-à-dire que la distribution des N électrons est donnée par la somme des distributions à un électron $|\psi|^2$. Cependant, la théorie de Hartree-Fock a été établie en supposant une forme à un seul déterminant pour la fonction d'onde et elle néglige également la corrélation entre les électrons. Par conséquent, le potentiel moyen non local des électrons provenant des autres électrons n'est pas pris en compte, ce qui conduit à une mauvaise description de la structure électronique. Bien que la théorie HF soit qualitativement correcte pour divers matériaux et composés, elle ne permet pas de faire des prédictions quantitatives précises.

La fonction d'onde électronique d'HF est construite en utilisant des fonctions d'onde électronique antisymétriques. Puisque dans les méthodes HF, les corrélations électroniques sont négligées et produisent avec de larges bandes passantes, des énergies plus élevées et des largeurs de bande trop faibles, l'approche HF est particulièrement adaptée aux petites molécules organiques et aux oxydes, qui ont un petit nombre d'électrons localisés. Cependant, cette approximation HF est moins appropriée pour les métaux de transition à densité électronique élevée.

En raison de l'interaction de la densité de charge moyenne des électrons, l'énergie de l'état fondamental calculée dans la théorie HF est normalement plus élevée que l'énergie réelle de l'état fondamental. La théorie échoue dans les systèmes d'électrons délocalisés parce que cette méthode ignore le criblage collectif de Coulomb. Suite à cette faiblesse de la théorie HF, la méthode DFT a été développée, qui traite de la densité électronique.

V. APPROXIMATION DE THOMAS-FERMI

La théorie de Thomas [6] et Fermi [7] est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volume élémentaires d^3r (soit implicitement dv), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel V_{eff} doit être une fonction de r variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $\frac{1}{k_F}$, c'est-à-dire devant resté dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme de k_F .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux ($V_{\text{ext}}(r) = -\frac{Znuc}{r}$) ainsi que par l'action électrostatique des électrons en r_2 sur ceux en r_1 .

S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9)$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique et le terme d'énergie potentielle dû à V_{ext} est donné par :

$$E_v = \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (10)$$

En effet, $V_{\text{ee}}(r_1, r_2)$ donne un terme bi-électronique difficile à calculer :

$$V_{\text{ee}} = \iint \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad (11)$$

Pour ce faire le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (12)$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree mais ça ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

VI. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La DFT est la méthode la plus importante, elle est largement utilisée en raison de sa bonne précision et de son efficacité de calcul élevée. Celle-ci prend en compte la structure des solides cristallins et de leurs interactions. Cette méthode fonctionne sur la base de la distribution de densité de charge électronique plutôt que de la fonction d'onde à plusieurs électrons. L'avantage de l'utilisation de la densité électronique est une dimension beaucoup plus réduite par rapport à celle de la fonction d'onde. En effet, cette méthode est facile à appliquer aux systèmes plus importants car elle fonctionne avec des densités électroniques.

Des discussions détaillées sur la DFT peuvent être trouvées dans de nombreux livres [8, 9] et dans des articles de revue [10-12]. Bien que la méthode DFT soit précise pour les états fondamentaux, elle ne tient pas suffisamment compte de la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Certaines approximations sont donc utilisées pour affiner le modèle pour les interactions échange-corrélations.

VI.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [13] ont présenté en 1964 la théorie moderne de la DFT des systèmes à plusieurs corps où la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théorèmes simples, mais extrêmement importants, connus sous le nom de théorèmes de Hohenberg-Kohn. Nous présentons ici ces deux théorèmes comme indiqué dans le livre *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, publié par Martin [14].

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

Puisque le potentiel et par conséquent le Hamiltonien sont déterminés, la fonction d'onde à plusieurs corps peut être déterminée pour l'état fondamental ainsi que pour tous les états excités. Par conséquent, il est alors conclu de ce théorème que toutes les propriétés du système sont complètement déterminées étant donné seulement la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ [15].

• **Théorème 2.** *Une fonction universelle pour l'énergie $E[n]$ en termes de densité $n(r)$ peut être définie, valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour tout $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie exacte à l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonction, et la*

densité $n(r)$ qui minimise la fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(r)$.

De ce théorème, il résulte que les fonctions $E[n]$ permettent de déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental [15]. En fait, cette fonctionnalité peut être considérée comme

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(r)n(r)d^3r + E_{II} \quad (13)$$

Où E_{II} est l'énergie d'interaction des noyaux, et $F[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité incluant toutes les énergies internes (cinétique, $T[n]$ et potentiel, $E_{int}[n]$) du système d'électrons en interaction [15]:

$$F[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (14)$$

Alors que les théorèmes de Hohenberg-Kohn prouvent l'existence d'une solution exacte à l'état fondamental du système, ils n'offrent pas une approche pratique pour son calcul. Cependant, en 1965, environ un an après les travaux de Hohenberg et Kohn, ont proposé une méthode réalisable pour les calculs DFT qui est décrite dans la section suivante.

VI.2. Les équations de Kohn-Sham

Pour appliquer le formalisme DFT, il faut une bonne approximation de la fonctionnelle $F[n(r)]$. L'approximation correcte de Kohn-Sham (KS) [15] consiste à remplacer le problème du système original à plusieurs corps par un système de particules indépendantes auxiliaires qui aura la même densité d'état fondamental mais sera plus facile à résoudre. L'avantage principal de cette approximation est qu'elle permet de calculer l'énergie cinétique de la manière la plus simple. Elle fournit clairement une image des systèmes électroniques interagissant avec une particule. Cette méthode a été introduite en 1965 et *Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998, avec John Pople.*

L'Hamiltonien auxiliaire indépendant est :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (15)$$

Afin d'évaluer l'énergie cinétique d'un système à N particules indépendantes, ils ont obtenu le potentiel correspondant $V_{KS}(r)$, en résolvant le système à un électron de N équations de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (16)$$

Chacune des N orbitales $\psi_i(r)$ a un électron avec les valeurs propres les plus basses ϵ_i , avec la densité :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (17)$$

La condition de normalisation est

$$N = \int \rho(r) dr \quad (18)$$

L'énergie cinétique des particules indépendantes $T_s[\rho(r)]$ des particules non-interactives est

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (19)$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ est

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (20)$$

Où $E_H[\rho(r)]$ représente l'énergie électrostatique classique des électrons,

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (21)$$

et $E_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (22)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree $V_H(r)$

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (23)$$

Et $V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (24)$$

Les équations (22), (23) et (24) sont les équations de KS. Ces équations sont auto-cohérentes car $V_{XC}(r)$ dépend de la densité.

La définition de l'énergie fonctionnelle E_{xc} est

$$E_{XC}(r) = T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)] + E_{int}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] \quad (25)$$

où $T[\rho(r)]$ et $E_{int}[\rho(r)]$ représentent respectivement les énergies cinétiques et d'interaction électron-électron du système.

VI.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Les équations ci-dessus fournissent une bonne méthode pour trouver l'énergie de l'état fondamental d'un système en interaction lorsque la forme de E_{XC} est connue. Cependant, la forme de E_{XC} a été calculée uniquement pour quelques systèmes simples, donc ce terme est généralement inconnu.

Le terme E_{XC} est couramment approché dans les calculs de structure électronique dans l'approximation de densité locale ou l'approximation de gradient généralisée. Au cours des dernières décennies, des centaines d'auteurs ont publié des formes différentes pour la fonction E_{XC} . La première méthode a été proposée par Perdew et s'appelle aussi l'échelle de Jacob [16]. Il a présenté les types simples de fonction d'échange-corrélation qui sont les suivants :

VI.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

La méthode la plus largement utilisée et la plus simple pour obtenir l'énergie d'échange et de corrélation s'appelle l'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation).

L'approximation de la densité locale LDA fait l'hypothèse que l'énergie d'échange et de corrélation est la même dans un solide que pour un gaz homogène d'électrons libres. L'idée de l'approximation LDA est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange - corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par électron ϵ_{xc} telle que :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (26)$$

En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. La fonction $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (27)$$

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par la technique Monte-Carlo par Ceperley et al [17] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ en fonction du rayon de Wigner-Seitz :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (28)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [18].

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (29)$$

avec

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{\text{homo}}(\rho(r)) \quad (30)$$

Cette approche fut initialement proposée par Slater et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

Le terme ε_{XC} est évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique) et par des procédures de paramétrisation.

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. La LDA à travers sa description locale de la densité donne des résultats d'une précision inattendue à première vue. Cependant certaines quantités telle que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. La LDA donne, par exemple une mauvaise estimation du gap des semi-conducteurs (40-50 %), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Elle conduit parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes (l'état fondamental de Fe à la température ambiante est désigné comme étant la variété cfc γ , alors qu'il s'agit en fait de la variété α cc), surtout pour les actinides et les lanthanides.

Cependant, le but poursuivi est la description des expériences et la reproduction des résultats obtenus. Cette théorie est un outil tant qualitatif (propriétés des liaisons chimiques) que quantitatif (moments magnétiques, champs hyperfins, ordres magnétiques...) assez performant, dont les lacunes avérées sont autant d'ouvertures sur différents champs d'investigation.

VI.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'objectif principal de l'utilisation de l'approximation (GGA : généralised gradient approximation) est que plusieurs systèmes sont souvent très différents d'un gaz d'électrons uniforme. Généralement, on peut dire que les systèmes réels (systèmes atomiques ou moléculaires) ne sont pas homogènes. Pour cette raison, le formalisme de correction pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation a été amélioré. La GGA est une méthode non locale qui dépend uniquement de la densité électronique, $E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ et son gradient $\nabla[\rho(\vec{r})]$

La fonctionnelle est de la forme [19]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla[\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (32)$$

Dans ce nouveau formalisme, le terme de l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système électronique inhomogène est représenté par :

$$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla[\rho(\vec{r})|] \quad (33)$$

Compte tenu de l'utilisation extensive de la DFT en tant que mécanisme pour décrire

différentes propriétés physiques des matériaux, différentes formules GGA ont été améliorées, l'approximation GGA a montré la fiabilité et la précision de la simulation pour différents matériaux. La fonction GGA améliore également la fiabilité de l'énergie totale [20,21] et les bandes d'énergie à la structure de la bande. Cette approche permet une meilleure description des systèmes magnétiques et optiques des systèmes non uniformes.

La GGA proposé par Perdew-Burke et Ernzerhof [22] est utilisée dans cette thèse.

VI.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

En utilisant des méthodes de particules indépendantes, les équations KS fournissent un moyen d'obtenir la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental d'un système de matière condensée. Les équations KS doivent être résolues de manière cohérente car le potentiel KS effectif V_{KS} et la densité électronique $n(r)$ sont étroitement liés. Ceci est généralement effectué numériquement à l'aide de certaines itérations auto-cohérentes, comme illustré à la Fig.5. Le processus commence par une densité électronique initiale, généralement une superposition de densité électronique atomique, puis le potentiel KS efficace V_{KS} est calculé et l'équation KS est résolue avec des valeurs propres et des fonctions d'onde, une nouvelle densité électronique est ensuite calculée à partir des fonctions d'onde. Après cela, les conditions auto-cohérentes sont vérifiées.

Les conditions auto-cohérentes peuvent être le changement de l'énergie totale ou de la densité électronique de l'itération précédente ou la force totale agissant sur les atomes est inférieure à une petite quantité choisie ou une combinaison de ces conditions individuelles. Si la cohérence n'est pas atteinte, la densité électronique calculée sera mélangée avec la densité électronique des itérations précédentes pour obtenir une nouvelle densité électronique. Une nouvelle itération commencera avec la nouvelle densité électronique. Ce processus continue jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte. Une fois l'auto-consistance atteinte, différentes quantités peuvent être calculées, dont l'énergie totale, les forces, les contraintes, les valeurs propres, la densité électronique des états, la structure de la bande, etc....

L'étape la plus consommatrice de temps dans l'ensemble du processus consiste à résoudre les équations KS avec un potentiel KS donné par V_{KS} .

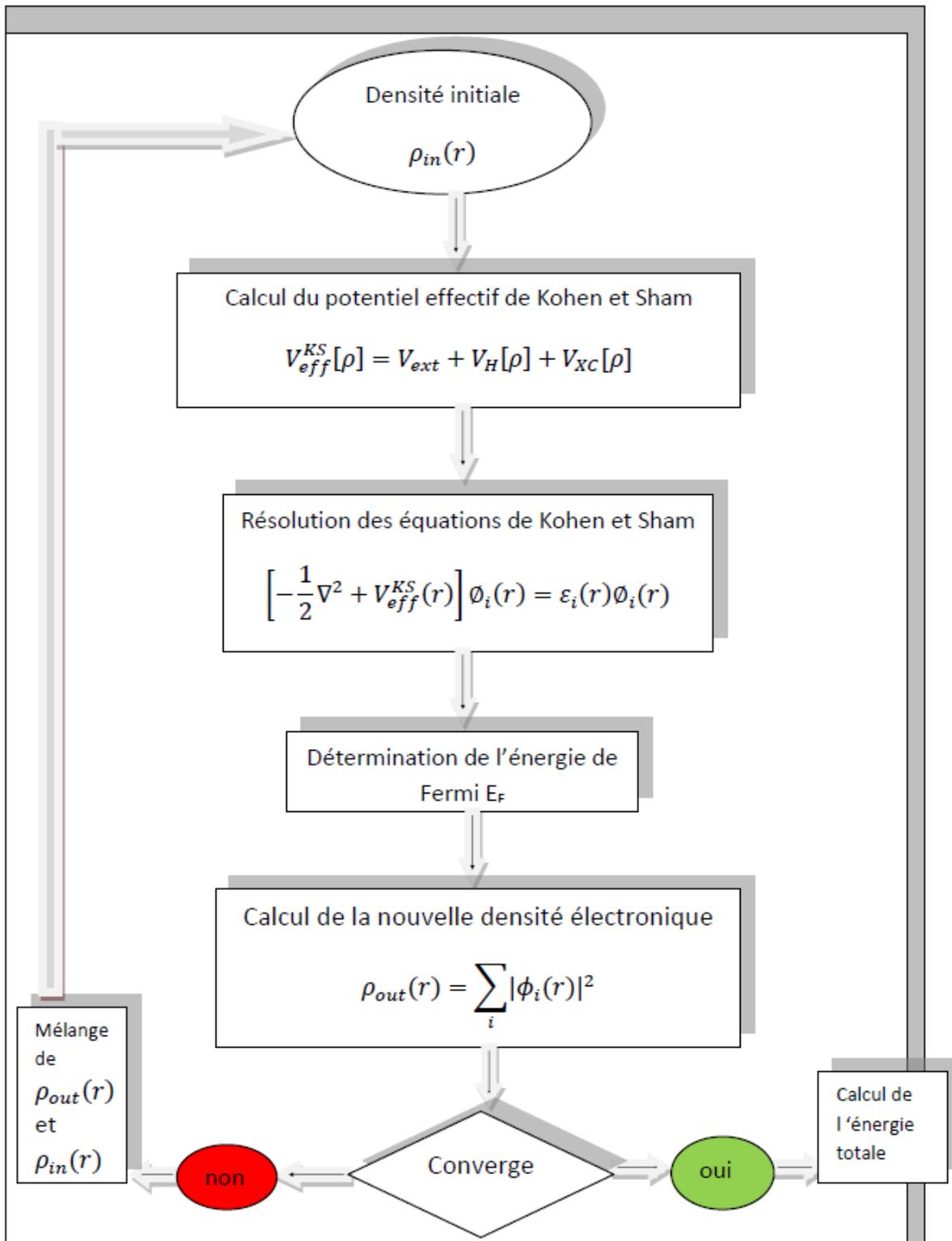


Figure 5 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Références

- [1] F. Nogueira, M. A. L. Marques and C. Fiolhais, a Primer in Density Functional Theory, Springer Verlag, (2003).
- [2] P. K. Chattaraj (Ed.), J. Chem. Sci. 117, 1 (2005).
- [3] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. Annalen der Physik, 384(4):361–376, 1926.
- [4] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20) :457–484, 1927.
- [5] Peter Ring and Peter Schuck. The nuclear many-body problem. Springer, 2004.
- [6] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. Zeitschrift fr Physik, 48(1-2):73–79, 1928.
- [7] LH Thomas. On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 114(768):561–576, 1927.
- [8] Robert G Parr and Weitao Yang. Density-functional theory of atoms and molecules, volume 16. Oxford university press, 1989.
- [9] Eberhard KU Gross and Reiner M Dreizler. Density functional theory. Springer, 1995.
- [10] R G Parr. Density functional theory. Annual Review of Physical Chemistry, 34 (1):631–656, 1983
- [11] Tom. Ziegler. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. Chemical Reviews, 91(5):651–667, 1991.
- [12] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. Conceptual density functional theory. Chemical Reviews, 103(5):1793–1874, 2003
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964.
- [14] Richard M. Martin. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, April 2004.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [16] Ann E. Mattsson. In pursuit of the”divine” functional. Science, 298(5594):759–760, 2002.
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, Aug 1980.
- [18] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10):5048, 1981.
- [19] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5, p 1253 (1999)

[20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *phys. Rev.* B48, 4978 (1993)

[21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *phys. Rev.* B46, 6671 (1992)

[22] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)

Partie C : Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

I. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Ces méthodes sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

*Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

*Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

*Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes ab-initio basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide.

Parmi ces méthodes on trouve la LCAO : Méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques [1,2], OPW : Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées [3,4], APW: Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées[5]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [6] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO).

II. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [4], est fondamentalement une amélioration de

la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [6-9]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose cette méthode qu'elle en dérive.

II.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW est la technique la plus populaire pour la résolution de la structure électronique en utilisant les équations de Kohn-Sham (KS). Slater a proposé la technique en 1937 [4, 6].

Dans cette approche, dans le schéma APW, la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : (i) des sphères centrées autour de tous les sites atomiques r_α de rayon R_α , et (ii) la région interstitielle restante (Fig. 6). Dans ce cas, les fonctions d'onde sont étendues en onde plane (PW) dont chacune est augmentée par des solutions atomiques sous la forme d'ondes partielles, c'est-à-dire une fonction radiale multipliée par des harmoniques sphériques. En particulier, des solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées à l'intérieur de sphères non atomisées centrées sur les atomes et d'ondes planes dans la zone interstitielle restante.

L'introduction d'un tel ensemble de base est due au fait que près des noyaux, les fonctions d'onde et le potentiel sont très similaires à celles d'un atome, tandis que les atomes sont plus loin. Les APW comprennent :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, \varepsilon), & r < R_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}), & r \in l \end{cases} \quad (35)$$

φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la cellule unitaire, r^α est la sphère de position α avec les coordonnées polaires r^α , k^α est un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et u_{lm} est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radiale à l'énergie ε . Les orbitales KS $\psi(r)$ sont exprimées comme une combinaison linéaire de APW $\varphi(r)$.

A l'intérieur de la sphère MT, une orbitale KS ne peut être décrite avec précision que si ε_i dans les fonctions de base APW, est égale à l'énergie propre ε_i . Par conséquent, un ensemble dépendant de l'énergie différent des fonctions de base APW doit être trouvé pour

chaque énergie propre. C_G et a_{lm} sont des coefficients de dilatation, E_l est un paramètre (défini égal à l'énergie de la bande) et V la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

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

Slater a motivé l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation du potentiel est appelée "muffin tin" (MT). Puisque la continuité sur les limites des sphères doit être garantie sur la représentation double définie dans l'équation. (36), la contrainte doit être imposée. Dans la méthode APW, ceci est fait en définissant le u_{lm} en termes de C_G dans l'expansion harmonique sphérique des ondes planes.

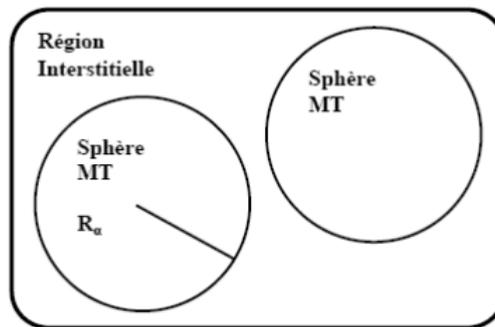


Figure 6: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Dans la technique APW, on continue à utiliser des ensembles de base (fonctions) qui couvrent tout l'espace dans la sphère. Cependant, APW est une technique couramment utilisée pour les calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des solides, mais même dans ce cas, elle présente certains inconvénients. Un exemple de la limitation de cette technique est: il ne peut pas être prolongé au-delà de l'approximation moyenne sphérique muffin-tin. Les fonctions de base, pour cette approche, ont un problème à la frontière du muffin-tin et donc à la frontière leurs dérivés sont discontinus. Un autre inconvénient de cette approche est que la fonction radiale $u_{lm}(r, E_l)$ dépend de l'énergie, ce qui conduit à un problème de valeur propre non linéaire. Cela peut entraîner des complications numériques si u_l devient très petit à la limite de la sphère vide.

II.2. Principe de la méthode FP-LAPW

La technique APW est modifiée par Anderson et est appelée méthode LAPW [5]. L'approche LAPW résout les problèmes de la méthode APW, c'est-à-dire que les fonctions de base et leur première dérivée sont interrompues à la frontière muffin-tin entre la région centrale et la région interstitielle. Pour résoudre le problème, Anderson a introduit un schéma de linéarisation et c'est pourquoi, il a utilisé le terme méthode LAPW (Linéarized Augmented Plan Wave). Il a rajouté un terme supplémentaire dans la base de la sphère MT.

Dans la technique LAPW à l'intérieur de la région MT, la fonction d'onde radiale est linéarisée par une combinaison linéaire de $u_{lm}(r, E_l)$ et $\dot{u}_{lm}(r, E_l)$ [7-9] :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_{lm}^{\alpha}(r, \varepsilon) + b_{lm}^{\alpha} \dot{u}_{lm}(r) Y_{LM}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}), & r \in l \end{cases} \quad (37)$$

Où les b_{lm} sont des coefficients pour la dérivée d'énergie analogue à a_{lm} . Les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)$, $\dot{u}_l(r)$ et leurs dérivées d'énergie $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ sont les fonctions d'augmentation. Les u_l sont définis comme dans la méthode APW selon l'équation (37) et la dérivée d'énergie, $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$, vérifie l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_{lm}(r) = r u_{lm}(r) \quad (38)$$

Les LAPW fournissent une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres proches de l'énergie de linéarisation, qui peuvent être maintenues fixes. Ce schéma nous permet d'obtenir toutes les énergies propres avec une seule diagonalisation contrairement à APW. Elles sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire, qui correspondent aux fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec l'exigence que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la limite.

Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite et par conséquent une telle procédure est souvent appelée "LAPW à potentiel total" (FP-LAPW). L'approximation beaucoup plus ancienne de muffin-tin correspond à ne retenir que les composantes $l = 0$ et m

= 0 dans l'équation (37). Une moyenne sphérique à l'intérieur des sphères et la moyenne volumique dans la région interstitielle sont ainsi prises.

A l'intérieur de la sphère atomique est utilisée une combinaison linéaire de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $Y_{lm}(r)$. La combinaison linéaire de $u_l(r)$ et $\bar{u}(r)$ constitue la linéarisation de la fonction radiale. $u_l(r)$ et $\bar{u}(r)$ sont obtenus par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale sur un maillage radial à l'intérieur de la sphère. Les LAPW ont plus de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que les APW. Cette plus grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une. Les potentiels non sphériques à l'intérieur des sphères peuvent maintenant être traités sans difficulté. Il y a cependant un prix à payer pour la flexibilité supplémentaire des LAPW : les fonctions de base doivent avoir des dérivées continues et par conséquent des coupures d'ondes planes plus élevées un niveau de convergence donné. La solution des équations KS est élargie dans cette base combinée selon la méthode de variation linéaire :

$$\Psi_k = \sum_n C_n \varphi_{kn} \quad (39)$$

Et les coefficients C_n sont déterminés par le principe variationnelle de Rayleigh-Ritz. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par un paramètre de coupure $R_{mt} \times K_{max}$, où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère atomique dans la cellule unitaire et K_{max} est l'amplitude du plus grand vecteur K_n dans l'équation (39).

II.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'onde augmentées u_l et \bar{u}_l doivent satisfaire à la condition qu'elles soient orthogonales aux états de cœur dans la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . En conséquence, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Le problème de non orthogonalité de quelques états de cœur n'est pas traité par la méthode APW, et l'utilisation de la méthode FP-LAPW nous oblige de choisir l'énergie E_l délicatement. Alors, pour effectuer le calcul, E_l doit subir une modification.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.4. Développement de la LAPW en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [10]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [11,12] et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.a. La méthode LAPW+LO

Comme mentionné ci-dessus, dans certains cas il peut y avoir plus d'un état de valence (ou semi cœur) avec la même valeur de l , ce qui rend difficile de choisir une énergie de linéarisation pertinente E_l . Pour résoudre ce problème et améliorer la linéarisation, Singh et al.[15] ont introduit des orbitales locales (LO) qui augmentent la base LAPW définie pour certaines valeurs de l . Cette méthode est connue sous le nom de LAPW + LO, où les LO sont définis comme

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (40)$$

Ici $E_{l,1}$ et $E_{l,2}$ sont des énergies de linéarisation convenant respectivement aux états le plus élevé et le plus bas [16]. En d'autres termes, LO, $\varphi(r)$ est construit à partir des fonctions radiales LAPW à l'énergie $E_{l,1}$, et une troisième fonction radiale U à une seconde énergie $E_{l,2}$, choisie pour améliorer au mieux la linéarisation. Puisque les LO ne sont pas connectés à des ondes planes dans la région interstitielle, ils n'ont pas de dépendance k ou G . Les trois coefficients A_{lm} , B_{lm} et C_{lm} sont déterminés par les exigences selon lesquelles les LO devraient être normalisés et devraient également avoir une valeur nulle et une pente à la limite

de la sphère muffin-tin [17, 18]. Par exemple, ajouter les LO pour les états p et d de tous les atomes d'une cellule avec N atomes augmente la base définie par $(3 + 5) \times N$ atome = 8N atome, ce qui n'est pas un grand nombre par rapport à la taille d'un ensemble de base typique [17]. Les LO se sont révélés plus efficaces pour améliorer la linéarisation que les méthodes alternatives avec des APW ayant des dérivées continues secondes et troisièmes [16].

II.4.b. La méthode APW+lo

Les fonctions de base APW peuvent également être modifiées de la même manière que les fonctions LAPW en introduisant des orbitales locales. Sjusted et al. [19] ont amélioré l'APW en introduisant une base locale orbitale (lo), c'est-à-dire APW + lo. Comme dans l'approche APW, la fonction d'onde radiale est évaluée à énergie fixe mais cette nouvelle technique inclut un autre type d'orbitale pour la flexibilité. Ces orbitales sont notées lo au lieu de LO dans le LAPW [20]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} [a_{lm}^{\alpha,10} u_{lm}^{\alpha}(r, \varepsilon) + b_{lm}^{\alpha,10} \dot{u}(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} \\ 0 & r \in l \end{cases} \quad (41)$$

La condition de normalisation que la fonction $\varphi(r)$ aux rayons MT est nulle ne détermine les deux coefficients de l'équation. Dans cette approche, u_l ne dépend pas des ondes planes et est inclus uniquement pour l'ensemble sélectionné des l nombres quantiques. Le terme dérivé d'énergie, dans la méthode APW + lo, est seulement inclus dans quelques lo et pas dans tous les plans vagues comme ça dans le LAPW. Par conséquent, nous ne sommes pas sûrs que la linéarisation d'énergie d'APW + bas soit précise comme LAPW, bien qu'elle converge plus rapidement que LAPW et donne la même précision que la technique LAPW [21].

II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

L'approximation muffin-tin a été fréquemment utilisée en 1970 dans les techniques APW et LAPW [22]. Le potentiel est supposé constant dans la région interstitielle alors qu'il est sphérique symétrique dans la région muffin-tin. Ces approximations sont efficaces dans des systèmes hautement coordonnés comme les structures métalliques centrées sur le visage.

Ces approches ne sont pas très efficaces dans les calculs des propriétés structurales et électroniques des solides à structure ouverte et à liaison covalente. Pour ce type de composés, les résultats calculés montrent une incohérence avec les résultats expérimentaux. Afin

d'obtenir de meilleures prédictions pour les propriétés de ses composés, aucune approximation de forme n'est utilisée. Ces composés sont traités avec la méthode FP-LAPW. Celle ci combine la base LAPW avec le traitement du potentiel total sans inclure l'approximation de forme dans les régions interstitielle et muffin-tin [23]. Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel est étendu dans deux régions de telle sorte que (a) à l'intérieur de la sphère atomique il est dans les harmoniques de réseau et (b) dans la région interstitielle comme série de Fourier [23]:

$$V(\vec{r}) = \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\vec{r}) \quad (42)$$

$$V(\vec{r}) = \sum_{LM} V_{LM} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (43)$$

Où (42) exprime le potentiel à l'intérieur de la sphère atomique, alors que (43) exprime le potentiel à l'extérieur de la sphère atomique. Cette forme est connue sous le nom de schéma de potentiel total. La sélection des rayons de la sphère dans l'approximation muffin-tin est très critique mais pas dans le FP-LAPW.

III. LE CODE WIEN2K

III.1. Vue d'ensemble du code

Le Wien est un code qui fonctionne sous Linux ou UNIX, et il a été développé à Inst.f Materials Chemistry-Austria, publié par Blaha et al en 1990. Afin de l'améliorer et de le rendre adaptable à différents calculs et de traiter différentes propriétés physiques des matériaux, le code de Wien a subi plusieurs changements et chaque changement prend une notation publiée qui dépend de l'année de publication, par exemple Wien93, Wien95, Wien97, Wien2k (2000 année de publication). Cette thèse a été développée et réalisée avec la version Wien2k_14.2 qui présente le meilleur avantage en termes de temps de calcul et de formalisme utilisé pour le calcul des propriétés physiques des systèmes, l'efficacité et la fiabilité.

W2web signifie le Wien to Web Le code Wien2k a démontré son efficacité dans le domaine de la chimie quantique et de la physique de la matière condensée, basé sur la méthode des ondes planes augmentées, mis en œuvre au sein de la DFT. Ce paquet est un ensemble de programmes indépendants écrits avec Fortran et calcule plusieurs propriétés physiques telles que: Propriétés électroniques des matériaux pour l'étude de la structure de bande, de la densité électronique totale / partielle (TDOS et PDOS) et des propriétés optiques.

Ce code permet de calculer les paramètres optiques tels que l'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité optique ... etc. Il peut également traiter l'énergie totale du système et l'optimisation des structures, propriétés structurales, thermodynamique (enthalpie ... etc), et propriétés magnétiques (calcul de l'état ferromagnétique et anti-ferromagnétique pour étudier la stabilité magnétique des systèmes), polarisation, gradients de champ électrique et champs hyperfins ... etc.

III.2. Détails de calcul

Nous commençons dans n'importe quel calcul des différentes propriétés physiques des matériaux par la procédure suivante :

Premièrement, nous définissons le fichier "input" ou les données d'entrée avec l'extension case.struct, ce fichier montre la structure du matériau. Il contient les paramètres de la cellule unitaire, les positions atomiques du matériau et le nombre d'atomes différents. Ensuite, nous procédons à l'initialisation de notre calcul en exécutant une série de programmes qui seront entrés dans les programmes principaux du code, ainsi nous exécutons la commande `init_lapw` pour initialiser les sous-programmes suivants:

NN : C'est un sous-programme qui initialise le calcul et détermine la distance entre les voisins les plus proches d'une certaine limite. Il a défini le facteur de distance F qui est souvent égal à 2. Il traite et contrôle un chevauchement entre des sphères atomiques en ajustant le rayon atomique, son fichier de sortie est case.outputnn.

Sgroup: Il définit et détermine le groupe d'espace de la structure étudiée, le fichier de sortie est case.struct.sgroup.

SYMMETRY : C'est un programme qui traite les opérations de symétrie du groupe spatial étudié à partir des données d'entrée. Il détermine également le groupe de points de différents sites atomiques et la matrice de rotation correspondant aux opérations. Il est donc responsable de la génération des harmoniques sphériques l_m .

LSTART : Il est responsable de la génération des densités électroniques des atomes libres, et il nécessite la sélection du potentiel d'échange et de corrélation à utiliser dans le calcul : LSDA (Perdew et wang), GGA (Perdew et Wang et al Perdew 96 et 92). Dans ce sous-programme, nous spécifions l'énergie de coupure (coupure) qui sépare les états de valence et ceux du noyau, elle est généralement égale à $-6,0$ Ry.

Il est également à noter que dans le **START**, il peut montrer comment les orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, le traitement des états de valence avec ceux de semi-core ou core, et le calcul avec orbitale locale ou sans LO.

KGEN : Il spécifie le nombre de K-point afin de créer une cellule dans la zone Brillouin irréductible (IBZ).

DSTART : Il est basé sur une superposition de densités atomiques réalisées par le sous-programme **LSTART**, **DSTART** porte donc la densité initiale pour commencer à calculer un cycle auto-cohérent (SCF).

Après avoir initié tous ces sous-programmes, tous les fichiers "input" requis dans le calcul SCF sont créés, et la SCF exécute un ensemble de programmes qui initialise la commande `run_lapw`, ce processus est itéré jusqu'à ce que la convergence (énergie, densité) soit obtenue.

LAPW0 : à partir de la densité, ce sous-programme calcule le potentiel de Coulomb [24] et le potentiel de corrélation d'échange, il génère le fichier `case.scf`.

LAPW1 : calculer les valeurs propres et les vecteurs d'énergie en diagonalisant la matrice, ceci permet de calculer les bandes de valence. Le fichier de sortie est `case.scf1` et `case.vector`.

LAPW2 : à partir des vecteurs propres et de l'énergie de Fermi, la densité de valence est calculée. Le fichier de sortie est `case.scf2`.

LCORE : Il génère des énergies et des états de core et le fichier de sortie est `case.scfc`.

MIXER : dans ce sous-programme, 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.

Ci-dessous nous présentons le diagramme de fonctionnement du code **WIEN2k** :

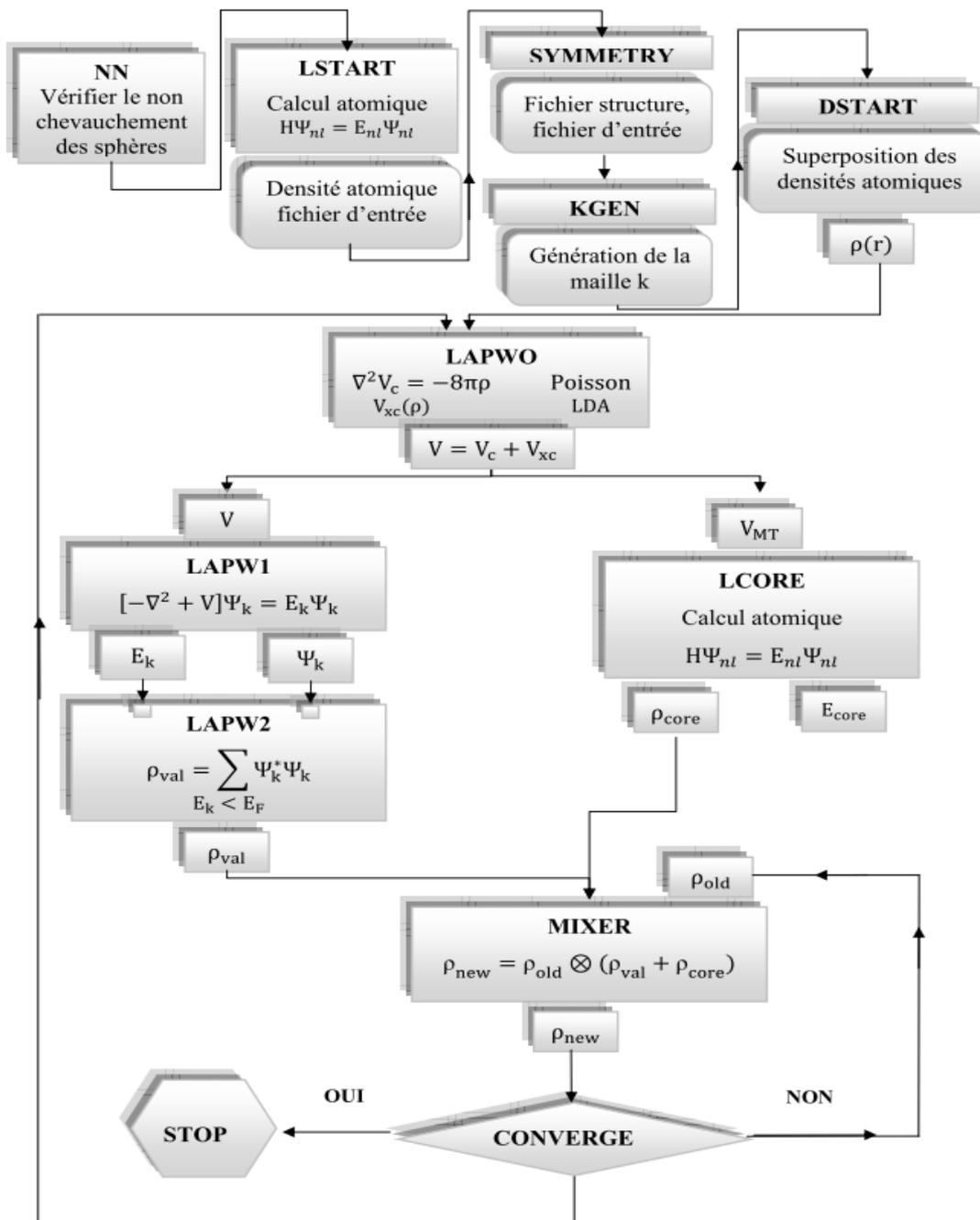


Figure 7 : L'organigramme du code Wien2k

Références

- [1] F Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [2] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [6] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [7] T.L. Louks, The augmented plane wave method (Benjamin, New work) (1967).
- [8] D.Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method, (1994).
- [9] E. Sjøstedt, L. Nordström, D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," Solid State Comm. 114, 15 (2000).
- [10] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjøstedt, L. Nordström, «Efficient Linearization of the augmented plane-wave method," Phys. Rev. B 64, 195134 (2001).
- [11] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution In an augmented plane wave method: application to copper," J. Phys. F: Metal Phys. 5, 2041 (1975).
- [12] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [15] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [16] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [17] David Singh. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states Phys. Rev. B, 43 (8):6388–6392, March (1991).
- [18] Roser Valentí . Introduction to the Density Functional Theory. Lecture notes presented in the "Institut for Theoretical Physics", university of Frankfurt, (2009)
- [19] Georg K. H. Madsen, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Elisabeth Sjöstedt, and Lars Nordström . Efficient linearization of the augmented plane-wave method. Phys. Rev. B, 64 (19):195134–195142, October(2001).
- [20] E. Sjøstedt, L.Nordström, D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," Solid State Comm. 114, 15 (2000).
- [21] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K.Schwarz, E. Sjøstedt, L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," Phys. Rev. B 64, 195134 (2001).
- [22] D. D. Koelling and G.O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," J. Phys. F: Metal Phys. 5,

[23] K. Schwarz, "DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k," *Journal of Solid State Chemistry* 176, 319-328 (2003).

[24] R. Dohmen, J. Pichlmeier , M. Petersen , F. Wagner et M. Scheffler, *Computing in Science et Engineering*, pp.18-28 (2001).

Chapitre 2

Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ (A= Ni, Ce et x =0, 0.25, 0.50, 0.75)

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation GGA pour explorer les propriétés structurales, électroniques de l'oxyde de titane TiO_2 pur, dans sa phase rutile, et pour différentes concentrations des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ (A = Ni, Ce et x = 0.25, 0.50, 0.75).

Chapitre 2 : Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x =0, 0.25, 0.50, 0.75)

I. INTRODUCTION

II. DETAILS DE CALCUL

III. ETUDE DE L'OXYDE DE TITANE PUR

III.1. Optimisation de la structure

III.2. Structure électronique

IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.1. Introduction

IV.2. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.2. a. Propriétés structurales

IV.2. b. Propriétés électroniques

IV.3. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.3.a. Propriétés structurales

IV.3.b. Propriétés électroniques

I. INTRODUCTION

L'oxyde de titane TiO_2 a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs, en raison de ses excellentes propriétés, telles qu'une forte activité catalytique, une efficacité redox, une stabilité thermique et chimique élevée, il est non toxique... Ces caractéristiques ont été largement utilisées dans plusieurs domaines de la recherche fondamentale et appliquée, citons par exemple le domaine des énergies renouvelables, la protection écologique de l'environnement, la photocatalyse... [1-4].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation GGA pour explorer les propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de titane TiO_2 pur, dans sa phase rutile, pris comme référence et pour différentes concentrations des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Ce}$ et $x = 0.25, 0.50, 0.75$).

II DÉTAILS DE CALCUL

Afin d'améliorer les propriétés optiques de l'oxyde de titane, dans sa phase rutile, les structures de bande, les densités d'état et les courbes d'absorption de TiO_2 pur et dopé au nickel et / ou au cérium ont été étudiées à l'aide du logiciel Wien2k [5]. Les différentes valeurs ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [6] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [7]. Le potentiel de corrélation d'échange, de toutes les structures, est traité par l'approximation du gradient généralisée dans le paramétrage de Perdew-Burke-Ereterhof (PBE-GGA) [8].

TiO_2 rutile cristallise sous une structure tétragonale (Fig. 1) dans le groupe spatial $P4_2/mnm$ ($N^\circ 136$ dans les tables internationales) Les paramètres de réseau sont : $a = 4.593\text{\AA}$ et $c = 2.959\text{\AA}$ [9]. Les états de valence pour les éléments utilisés sont les suivants: Ti ($4s^2 3d^2$), O ($2s^2 2p^4$), Ni ($4s^2 3d^3$), et Ce ($4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$).

Pour étudier l'effet du dopage et l'effet du dopant A sur la géométrie structurale de TiO_2 , nous avons adopté une super cellule de 12 atomes dans laquelle la substitution de l'atome de titane Ti par A correspond à 25%, 50% et 75% de la concentration et il est remplacé par des atomes de Ni et Ce.

Les rayons des sphères de muffin-tin (R_{MT}) utilisés pour les atomes de Titane, Oxygène, Nickel et Cérium sont respectivement : 1.70, 1.60, 1.78 et 2.03 u.s. La valeur 1 maximale des harmoniques sphériques étant de 8. Le nombre de fonctions de base FP-LAPW est choisi pour rendre $R_{\text{MT}} K_{\text{max}} = 7$. L'énergie de coupure qui définit la séparation du noyau

et des états de la valence est choisie égale à -6.0 Ry. L'espace réciproque est échantillonné par un maillage Monkhorst-Pack 8×8×6 avec suffisamment de 500 k-vecteurs dans la zone de Brillouin irréductible. Un critère auto-cohérent d'énergie totale avec une précision de 10^{-4} Ry est également utilisé.

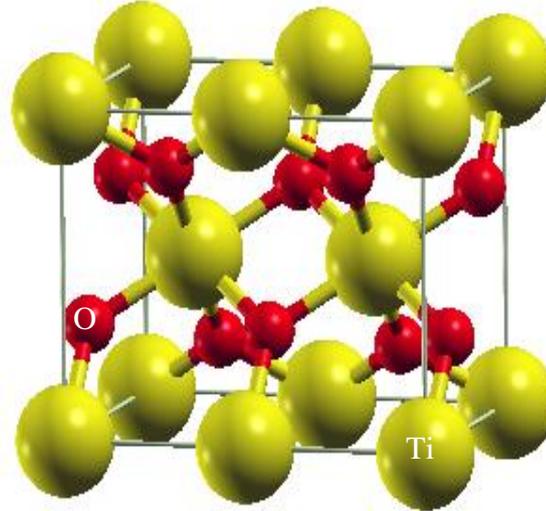


Figure 1 : Structure cristalline de l'oxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile.

III. ETUDE DE L'OXYDE DE TITANE PUR

III.1. Optimisation de la structure

Les propriétés structurales de TiO_2 pur sont obtenues par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO_2 dans sa structure tétragonale (Fig. 2). Nous calculons les constantes de réseau, le module de compressibilité selon l'équation d'état de Murnaghan.

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

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

Les résultats de calcul obtenus, en utilisant l'approximation GGA, des constantes de réseau, du module de compressibilité, de sa dérivée ainsi que l'énergie totale sont résumés et comparés avec certaines données expérimentales et théoriques, disponibles de la littérature dans le tableau 1.

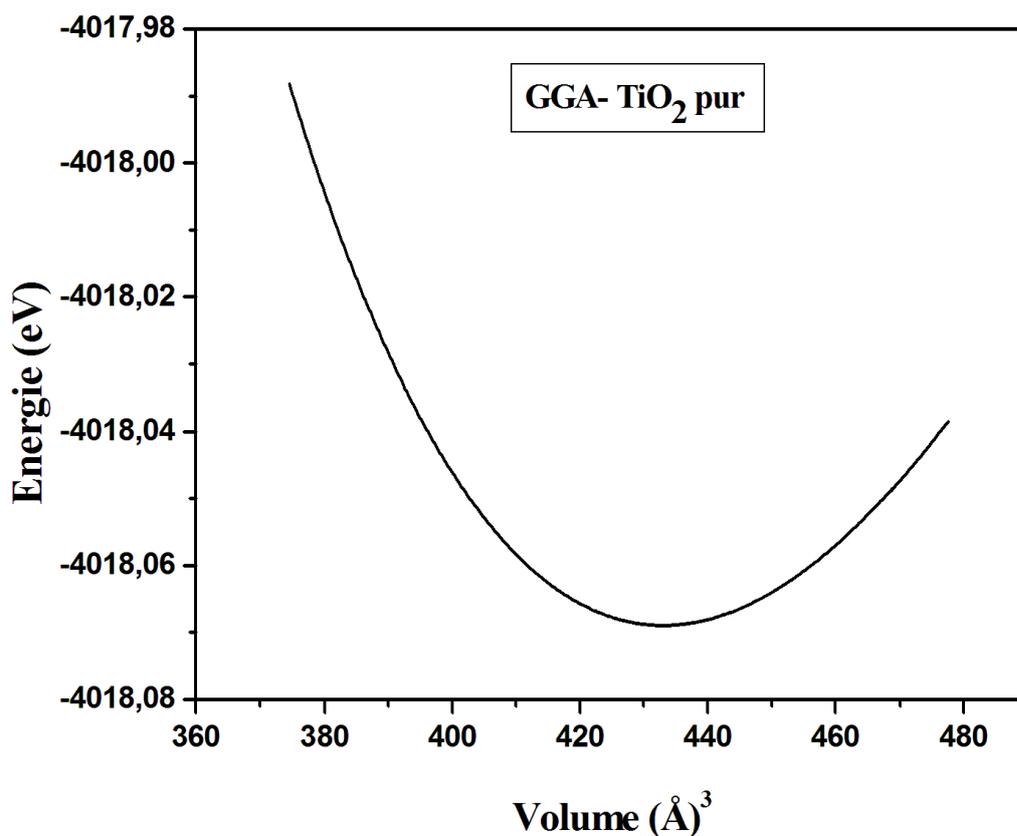


Figure 2 : Energies totales en fonction du volume pour TiO₂ rutile

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

	Nos calculs	Autres calculs	Expériences
a (Å)	4,634	4,630 [3] – 4,670 [11]	4,593 [10] – 4,592 [12]
c (Å)	2,980	2,982 [3] – 2,970 [11]	2,958 [10] – 2,958 [12]
B (GPa)	232,716	237,92 [3]	216 [10] - 211 [12]

Les constantes de réseau optimisées $a = 4,634 \text{ \AA}$ et $c = 2,980 \text{ \AA}$ pour TiO₂ pur sont en bon accord avec les données théoriques antérieures et les résultats expérimentaux tels que publiés dans les références suivantes [10, 12]. De même pour le module de compressibilité B.

Ceci montre le bon choix de la méthode de calculs.

Le paramètre de maille a calculé est 1,8% plus grand que la valeur expérimentale, mettant en évidence que la GGA surestime la constante de réseau [13].

III.2. Structure électronique

La figure 3 montre les structures de bande électronique de TiO_2 en utilisant l'approximation GGA. Celle-ci montre que TiO_2 est un semi-conducteur à gap direct. L'énergie de la bande interdite calculée est de 1,81 eV au point Γ de symétrie élevé. Elle est inférieure à la valeur expérimentale [14]. La sous-estimation de la bande interdite est principalement décrite par le fait que le calcul par GGA ou le calcul par l'approximation de la densité locale (LDA) a la limitation de reproduire correctement les états électroniques inoccupés [15].

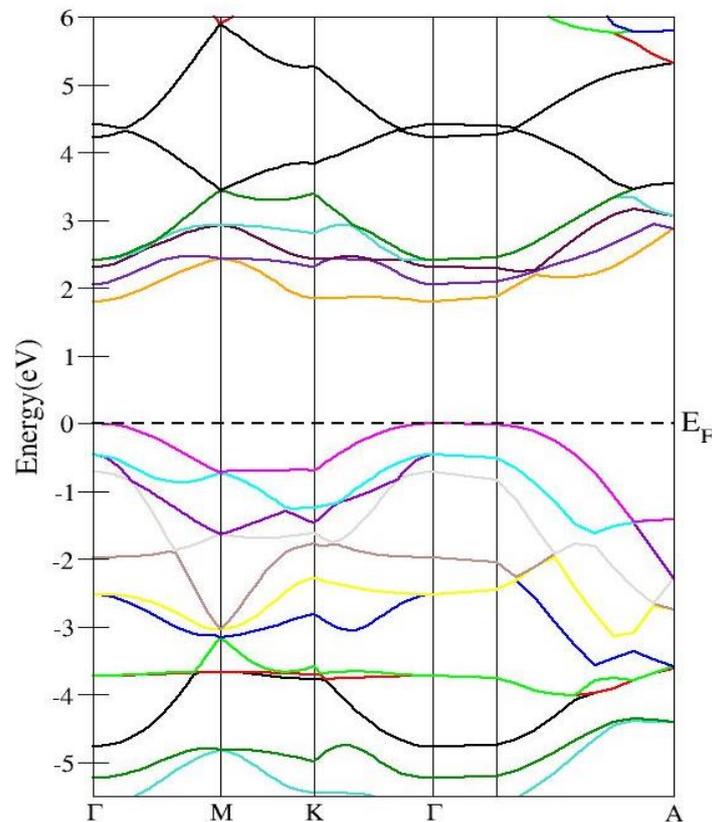


Figure 3 : Structure de bande de TiO_2 rutile pur.

Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de TiO_2 pur sont illustrées sur la Figure 4. La bande de valence (VB) est constituée essentiellement par l'état O 2p, alors que la bande de conduction (CB) est majoritairement constituée par l'état Ti 3d. Le passage des électrons des états O 2p aux états Ti 3d contrôle le début de la réaction dans l'absorption des ultraviolets.

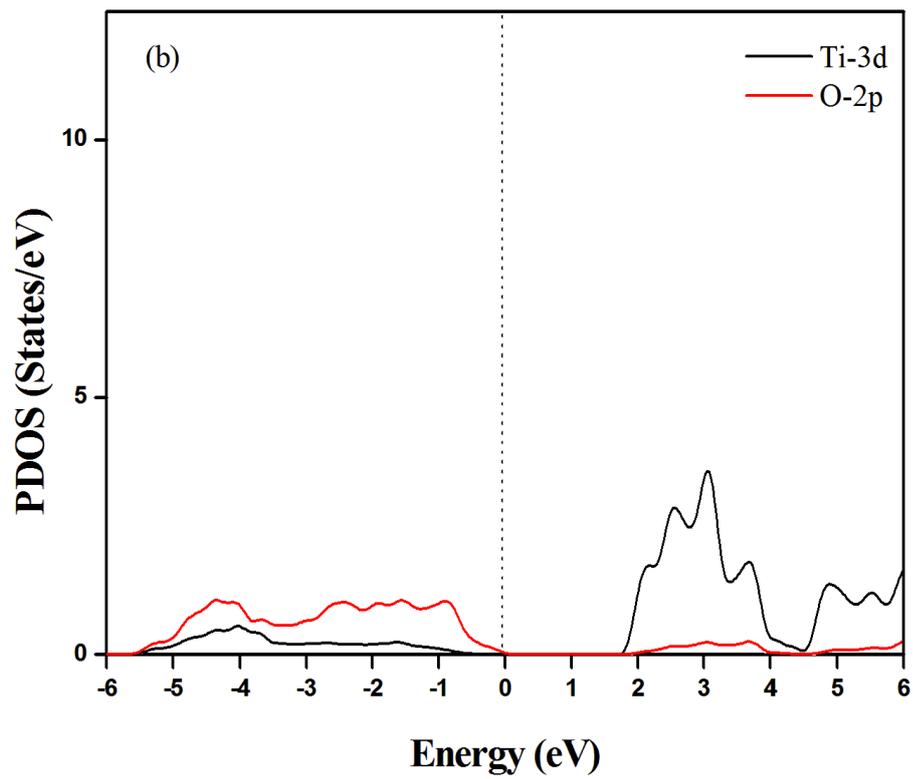
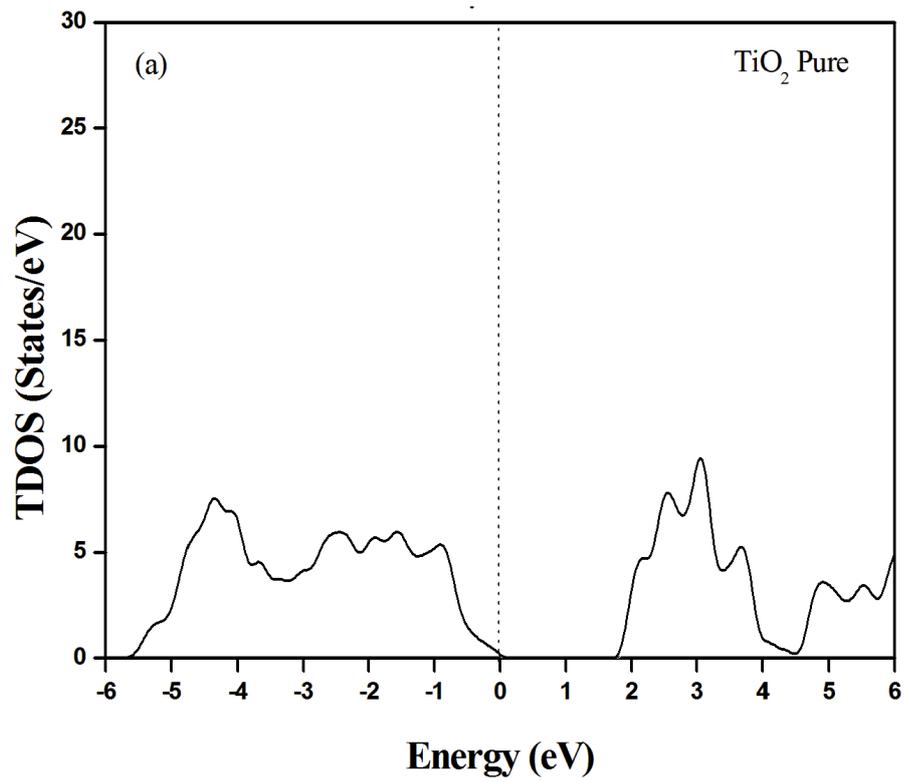


Figure 4: TDOS (a) et PDOS (b) de TiO_2 pur dans sa phase rutile.

IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.1. Introduction

L'oxyde de titane est fortement dopé par des impuretés atomiques. C'est pourquoi, il existe des efforts de recherche académiques considérables pour contrôler le dopage de TiO_2 afin d'améliorer ses propriétés physiques existantes et prédire de nouvelles applications.

Dans cette partie, nous avons aussi utilisé l'approximation GGA pour calculer les propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A= Ni, Ce et x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.2. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)

IV.2. a. Propriétés structurales

Dans ce cas, nous avons substitué 25%, 50% et 75% des atomes de titane Ti par des atomes de cérium Ce dans la matrice de l'oxyde de titane TiO_2 (Fig. 5). Nous avons effectué une optimisation par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO_2 dopé au Ce dans la structure tétragonale pour les différentes concentrations (Fig. 6)

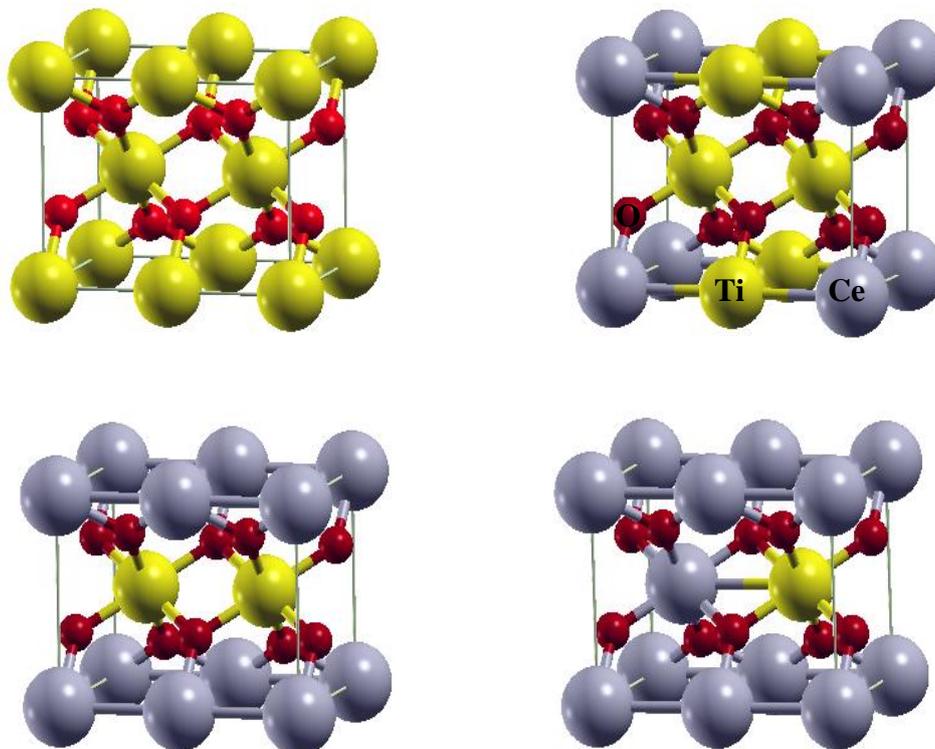


Figure 5 : Structure cristalline des composés $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ (x= 0, 0.25, 0.50, 0.75)

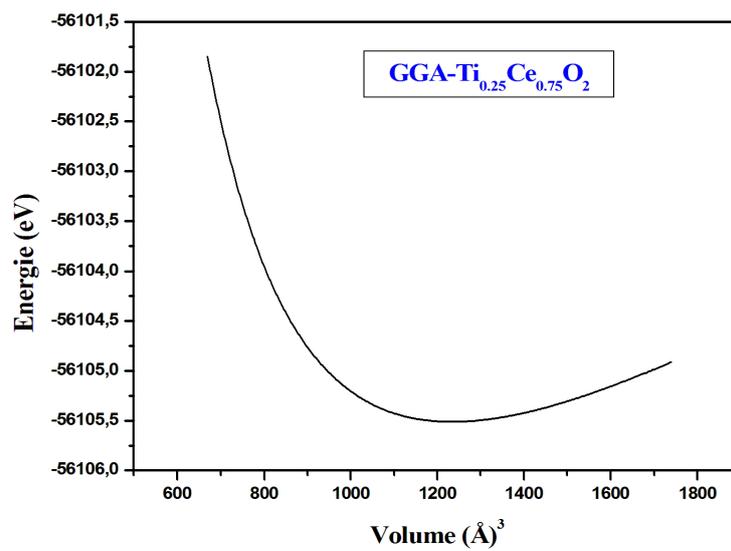
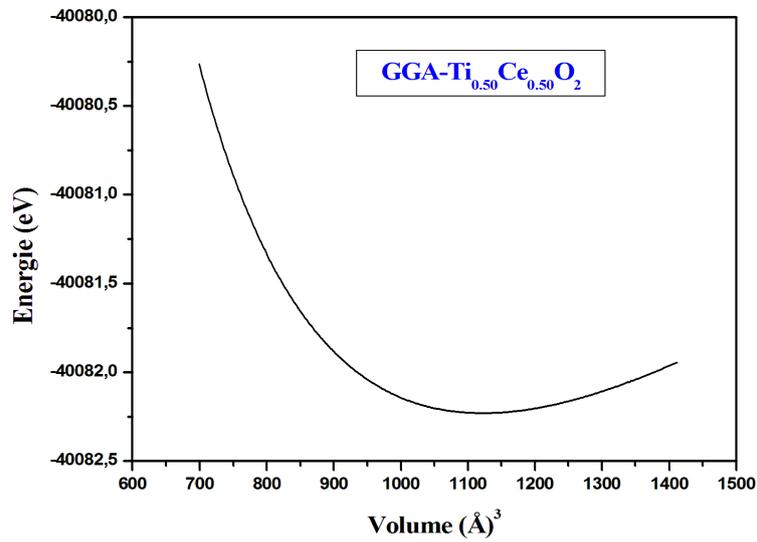
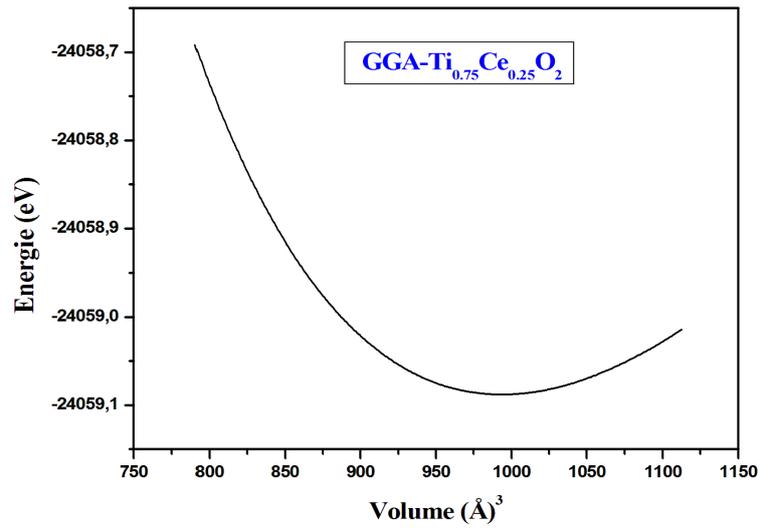


Figure 6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes concentrations en Ce

Les résultats d'optimisations structurales pour TiO₂ dopé au Ce sont résumés dans le tableau 2. Les constantes de réseau (a et c) calculées, pour les composés Ti_{1-x}Ce_xO₂, augmentent nettement avec la concentration du cérium lorsque l'oxyde de titane est dopé (Fig. 7 et 8) alors que le module de compressibilité B diminue (Fig. 9). Ceci est certainement relié au rayon atomique du cérium qui est plus grand que celui du titane.

Tableau 2 : Constantes de réseau (a et c) et modules de compressibilité B des composés Ti_{1-x}Ce_xO₂

TiO ₂ dopé Ce %	Constantes de réseau (a) (Å)	Constantes de réseau (c) (Å)	modules de compressibilité B
25%	4,796	3,199	185,835
50%	4,850	3,495	161,690
75%	4,901	3,792	147,129

IV.2. b. Propriétés électroniques

Les calculs des propriétés électroniques des composés Ti_{1-x}Ce_xO₂ sont également effectués par l'approximation GGA. Les résultats de l'énergie de la bande interdite, pour les différentes concentrations (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75) sont énumérés dans le tableau 3. Ceux ci montrent que les composés sont des semi-conducteurs et qu'ils présentent un écart de bande directe au point Γ de symétrie élevé.

Tableau 3 : Les gaps énergétiques directs Eg(eV) des alliages Ti_{1-x}Ce_xO₂ par rapport aux autres calculs théoriques et expérimentaux.

Ti _{1-x} Ce _x O ₂	Notre travail	Exp	Autres travaux
0	1,81	3.00 [16]	1,56[3] 1,88[17]
0,25	1,55	-	-
0,50	1,40	-	-
0,75	1,22	-	-

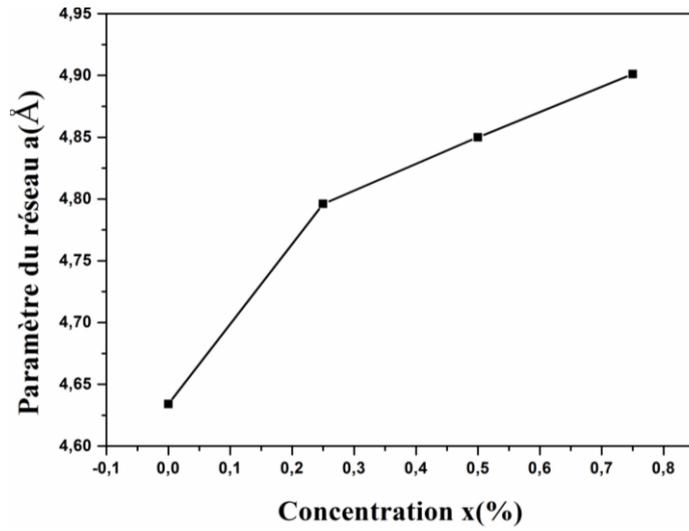


Figure 7 : Variation du paramètre du réseau a de $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ en fonction de la concentration x.

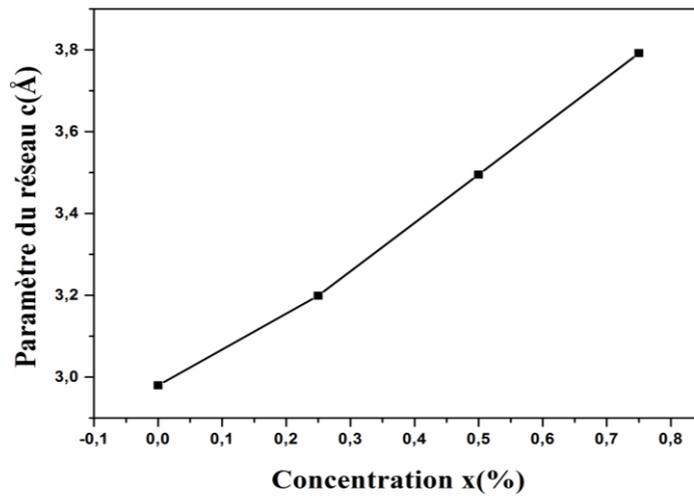


Figure 8 : Variation du paramètre du réseau c de $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ en fonction de la concentration x.

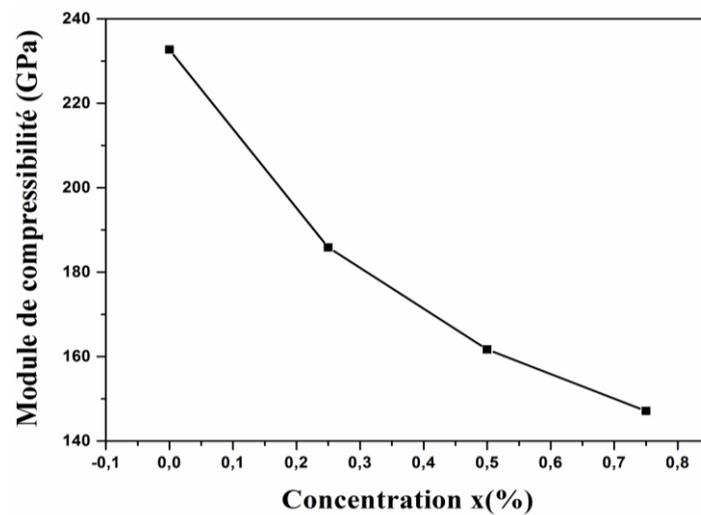


Figure 9 : Variation du module de compressibilité de $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ en fonction de la concentration x.

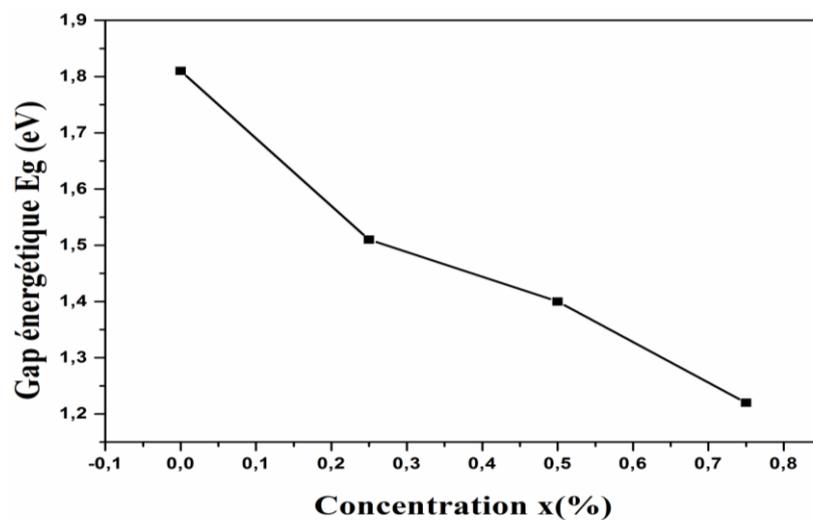


Figure 10 : Variation du gap énergétique E_g en fonction de la concentration pour les composés $Ti_{1-x}Ce_xO_2$

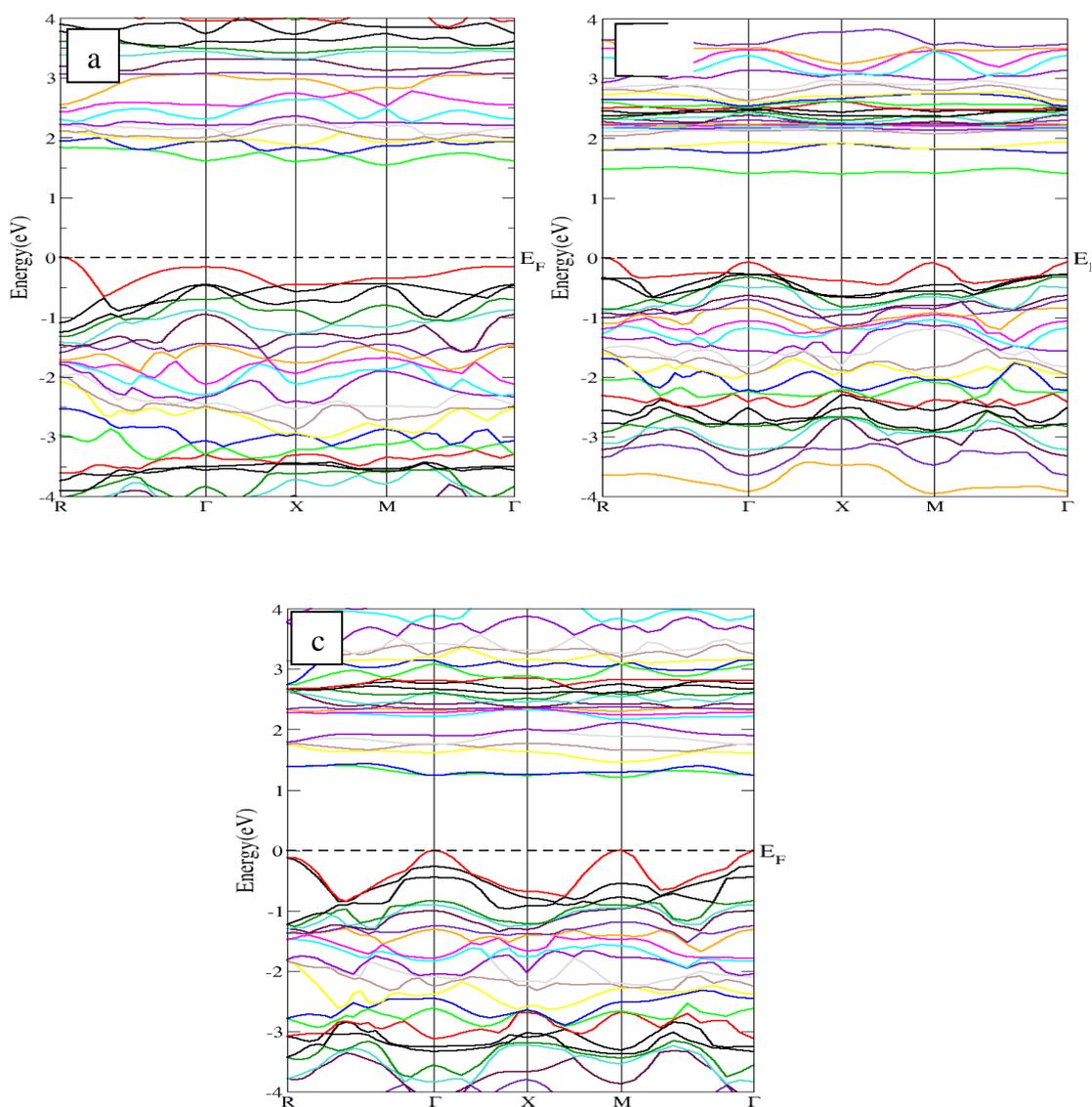


Figure 11 : Structures de bande de a) $Ti_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, b) $Ti_{0,50}Ce_{0,50}O_2$ et c) $Ti_{0,25}Ce_{0,75}O_2$

La figure 10 montre l'allure de la courbe reliant la bande interdite et la composition en cérium. On peut noter que la bande interdite varie avec la proportion d'impureté. On constate que E_g diminue avec la concentration en Ce.

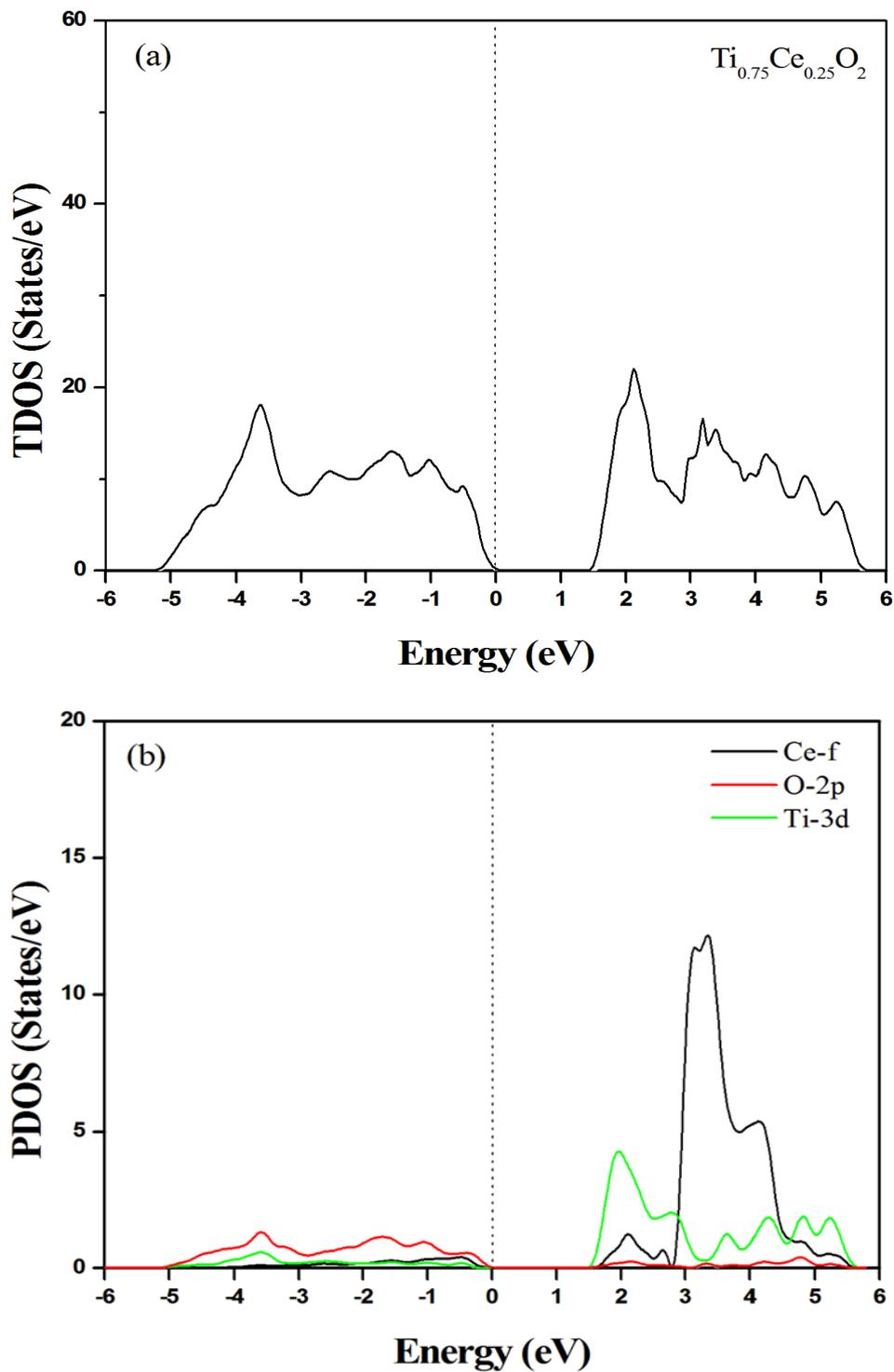


Figure 12 : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$,

Les structures de bandes électroniques, les densités d'état totales et partielles de $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ par l'approximation GGA sont illustrées sur les figures 11, 12 et 13 respectivement. La première figure montre que le maximum de la bande de valence (VBM) est presque sous le niveau de Fermi aux mêmes endroits que TiO_2 pur, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) s'est déplacé vers le bas. En conséquence, la bande interdite du rutile TiO_2 dopé au Ce a diminuée.

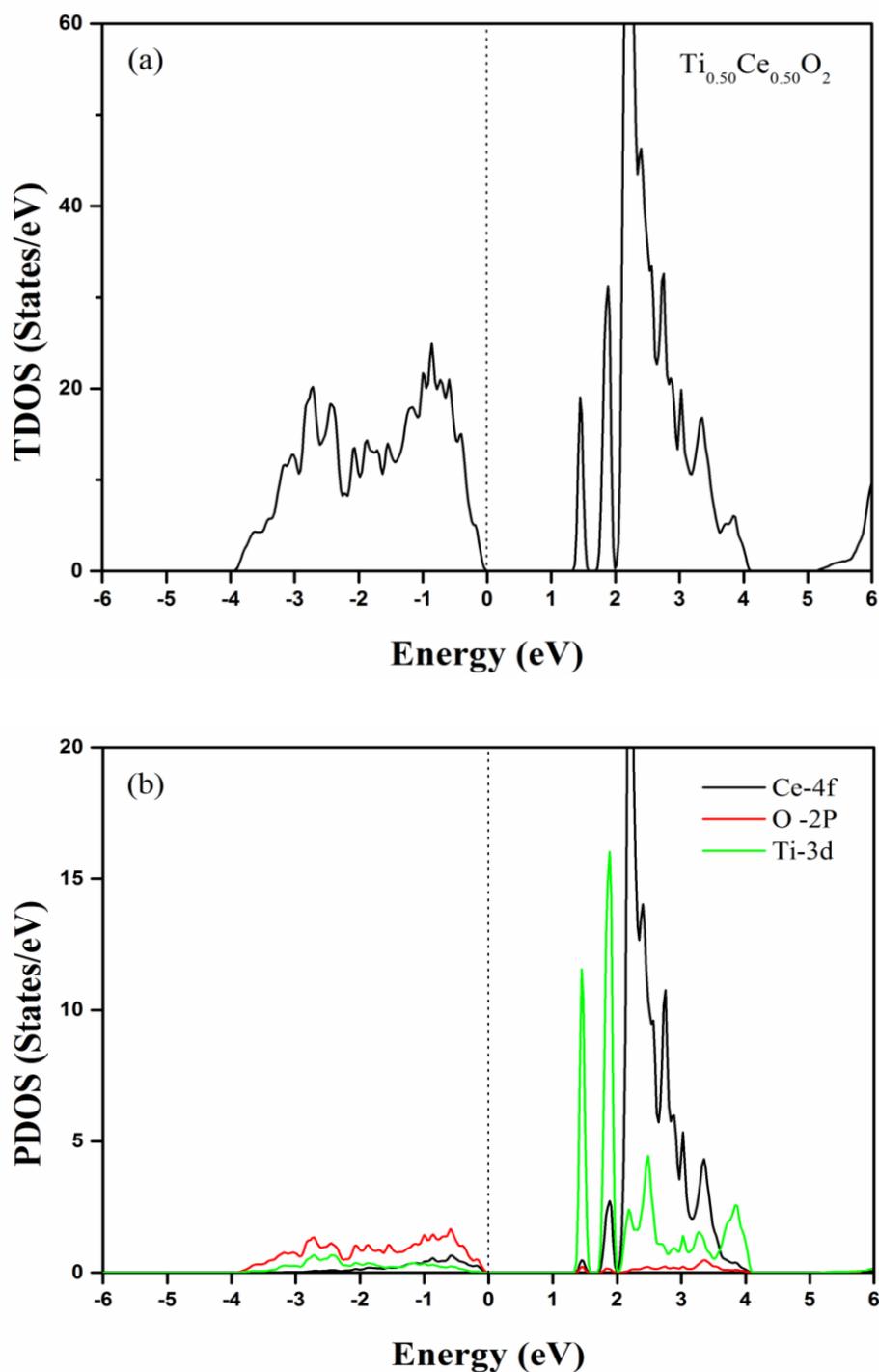


Figure 1 3 : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}$

Ceci est cohérent avec les résultats des densités d'états où la BC est constituée principalement par les orbitales Ce 4f et Ti 3d. Cette dernière est décalée vers les basses énergies par rapport à TiO_2 pur suivant que la concentration en cérium augmente Ce phénomène est surtout l'effet de l'orbite Ce 4f à l'intérieur de la bande de conduction qui renvoi l'orbite Ti 3d vers le bas.

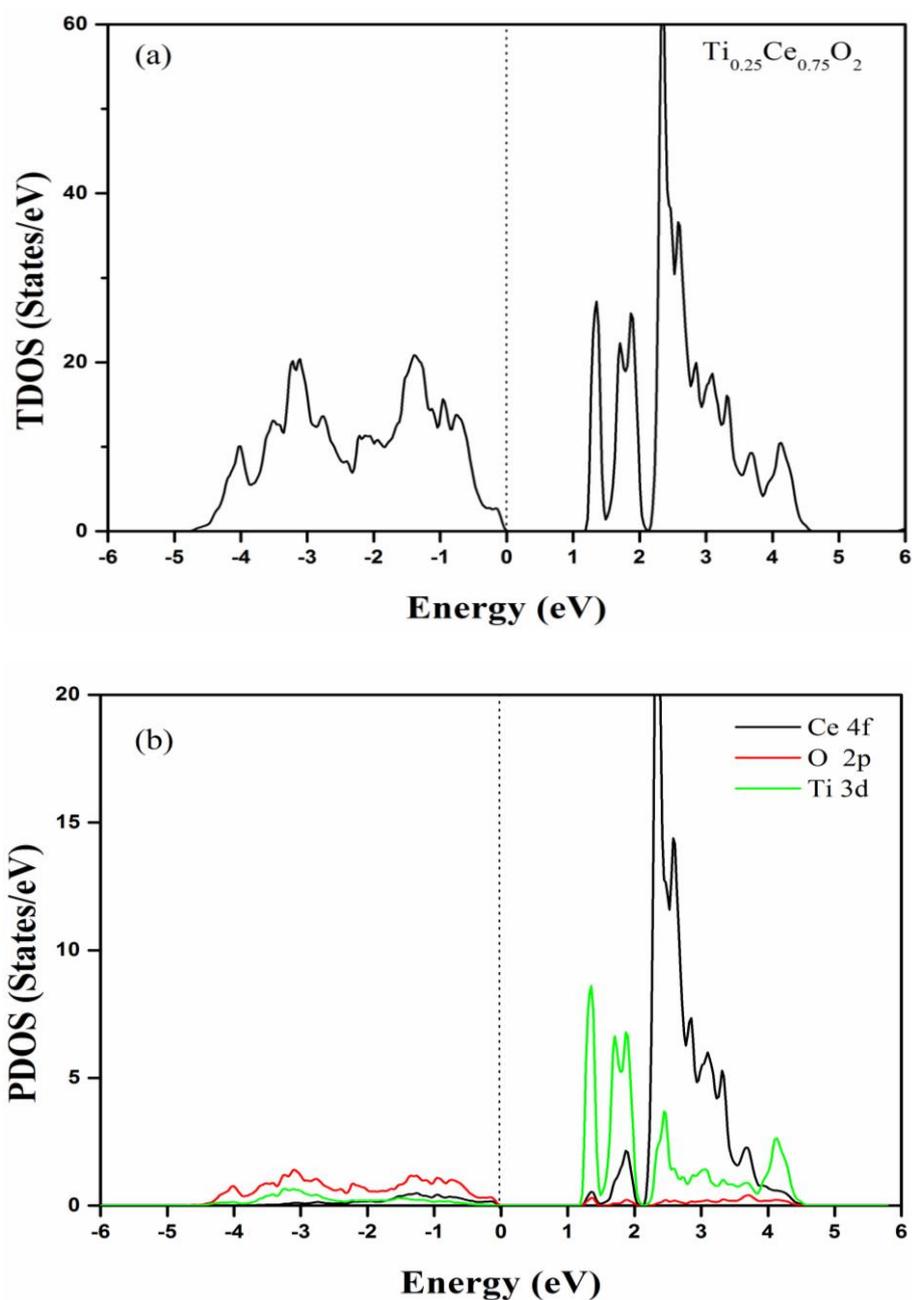


Figure 14 : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$

IV.3. Etude des propriétés structurales et électroniques des composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$

($x = 0.25, 0.50, 0.75$)

IV.3.a. Propriétés structurales

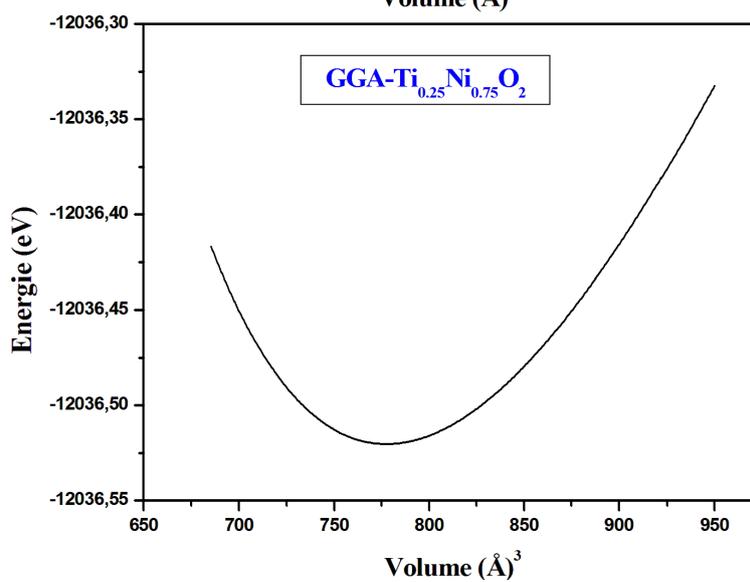
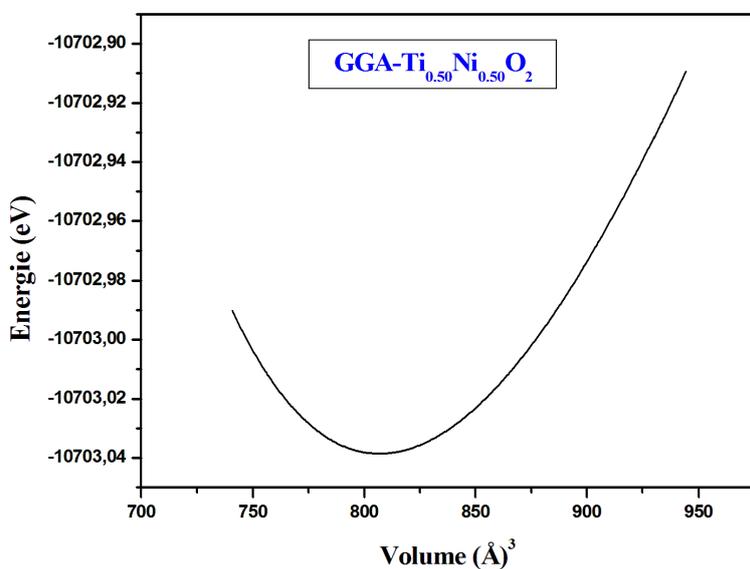
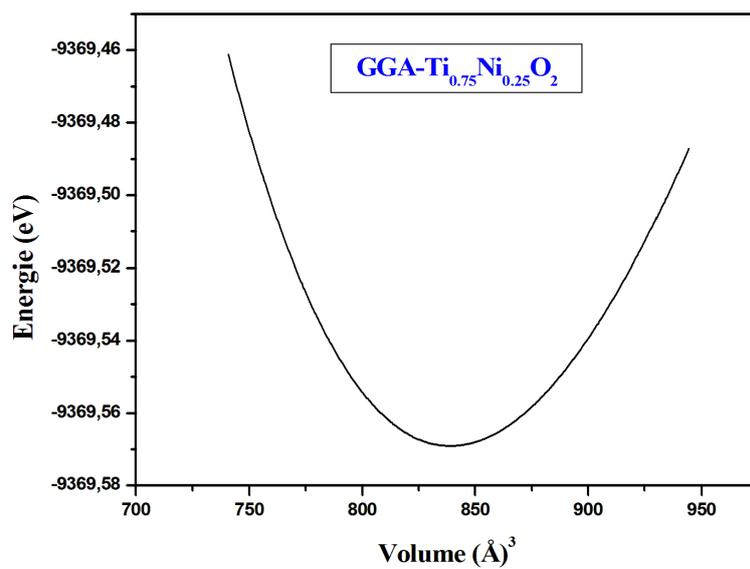
Dans ce cas, nous avons substitué 25%, 50% et 75% des atomes de titane Ti par des atomes de nickel Ni et effectué l'optimisation des paramètres structuraux. Ceux ci sont obtenus par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO_2 dopé au Ni dans la structure tétragonale (Fig 15).

Les résultats d'optimisation sont résumés dans le tableau 4. Les constantes de réseau (a,c) et le module de compressibilité (B) calculés pour les composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$ diminuent nettement lorsque l'oxyde de titane est dopé par le nickel. Ceci est attribué à R_0 , la différence de rayons covalents de Ni^{+4} en comparaison avec Ti^{+4} .

Tableau 4: Constantes de réseau a, c et module de compressibilité B des composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$

TiO ₂ dopé au Ni %	Constantes de réseau (a) (Å)	Constantes de réseau (c) (Å)	module de compressibilité B
25%	4,585	2,959	223,033
50%	4,521	2,924	220,073
75%	4,466	2,888	213,689

Les figures 16 et 17 représentent les paramètres de maille a et c des composés $Ti_{1-x}Ni_xO_2$ pour différentes concentrations. Celles-ci montrent que lorsque la concentration en nickel augmente, les paramètres du réseau a et c diminuent. Le même phénomène est observé pour le module de compressibilité B calculé pour $Ti_{1-x}Ni_xO_2$ qui diminue avec l'augmentation de la concentration x en Ni, comme le montre la Figure 18.



Figures 15 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)

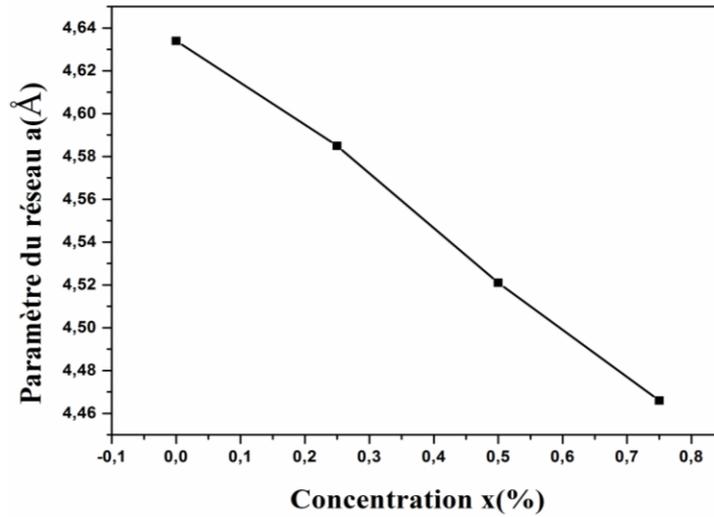


Figure 16 : Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration x.

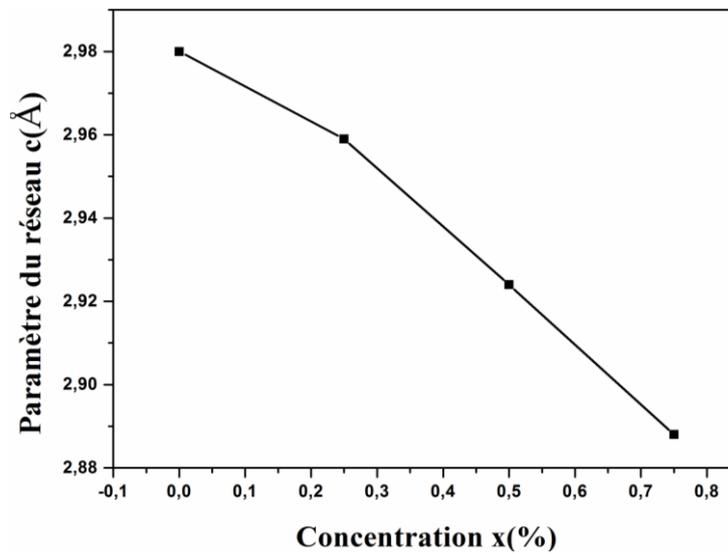


Figure 17 : Variation du paramètre du réseau (c) en fonction de la concentration x.

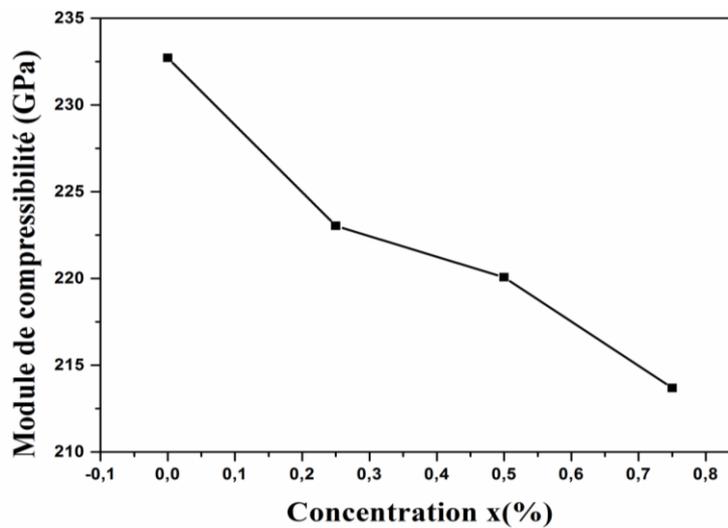


Figure 18 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x.

IV.3.b. Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques, les densités d'état totales et densités partielles de $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ sont montrées sur les figures 19, 20, 21 et 22 respectivement.

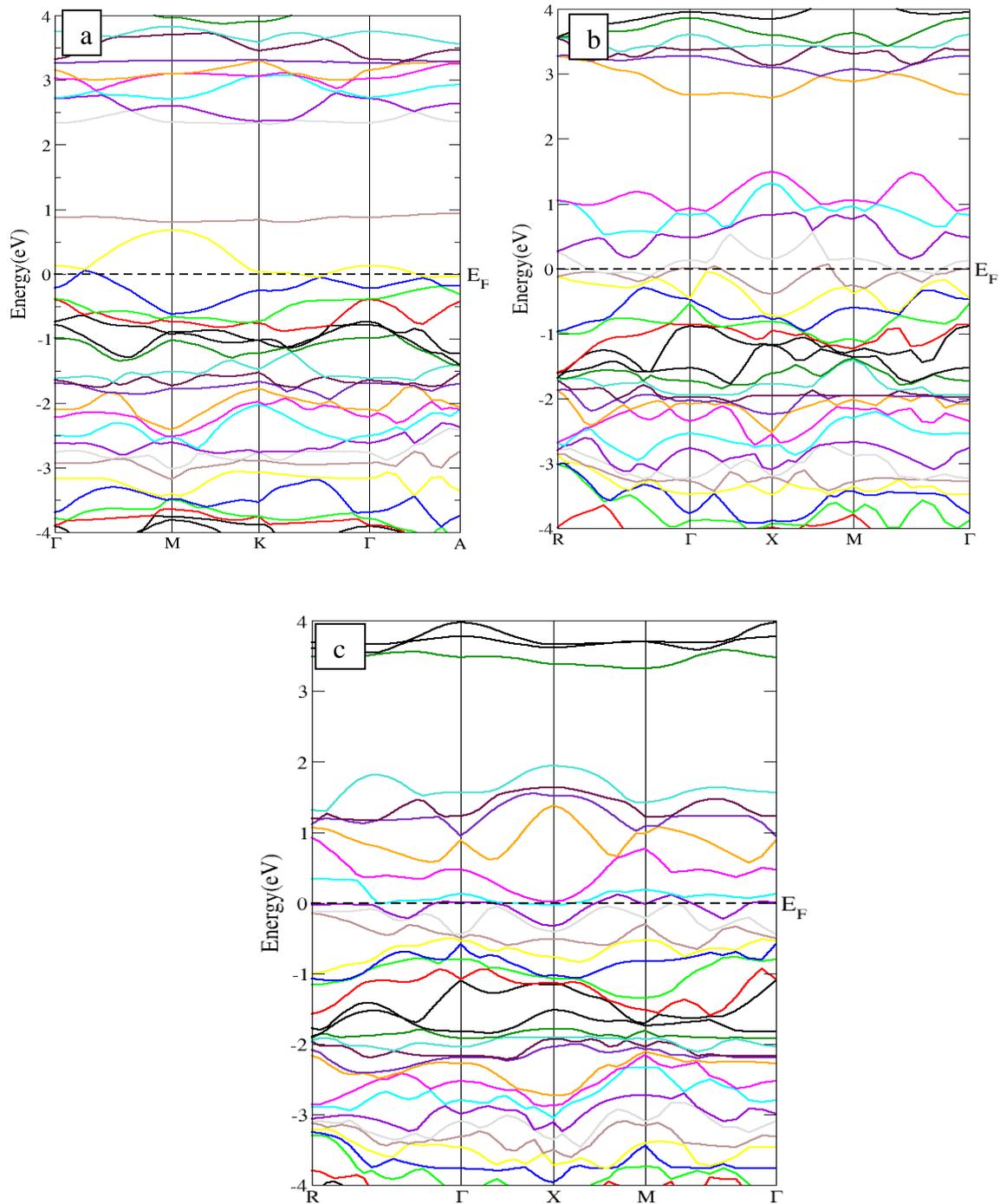


Figure 19 : Structures de bande des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$.

Nous observons l'existence de nouvelles bandes d'énergie (IELs : impurity energy levels) au dessus du niveau de Fermis. Celles-ci sont d'autant plus importantes que la concentration en nickel croit (Fig.19).

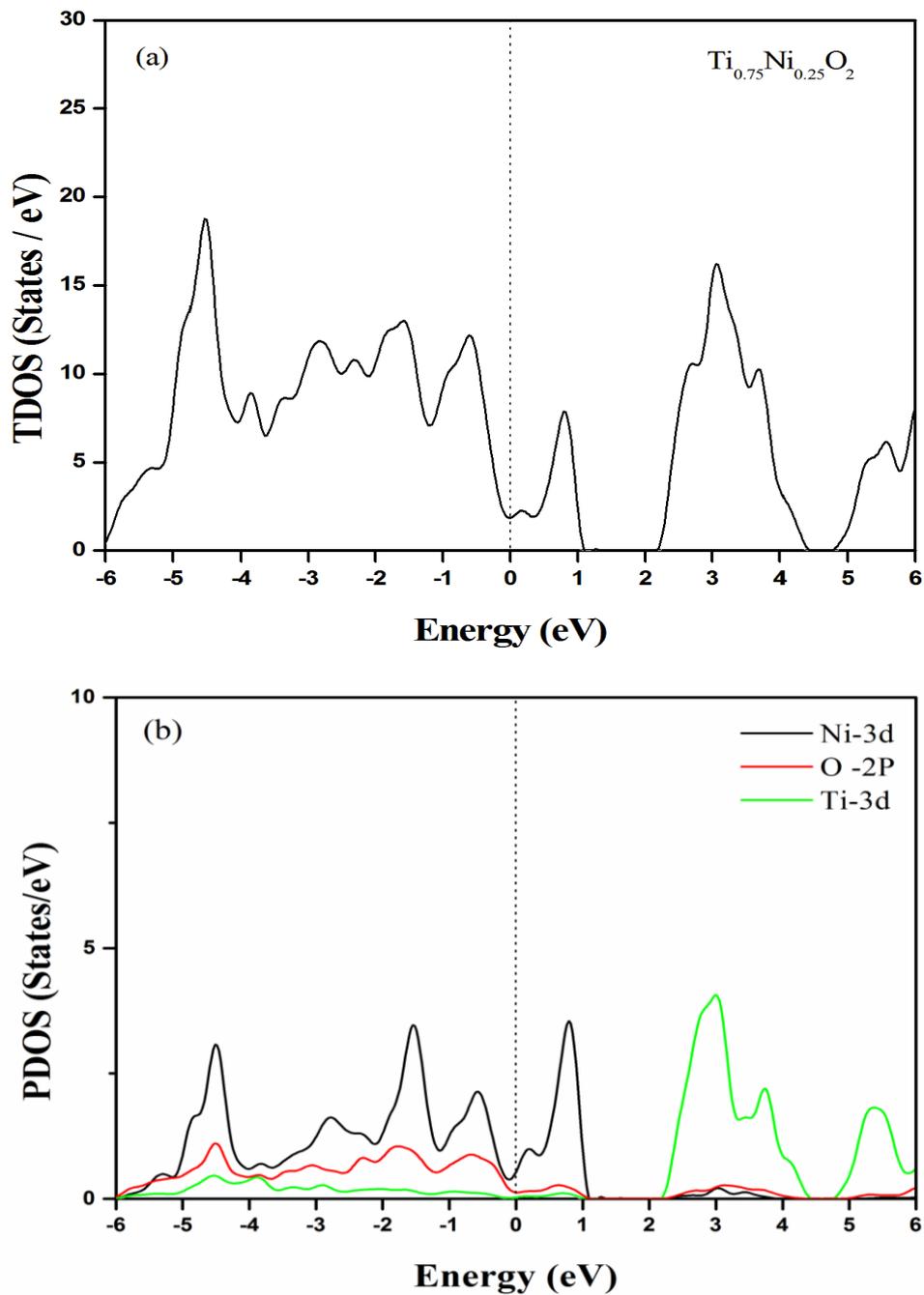
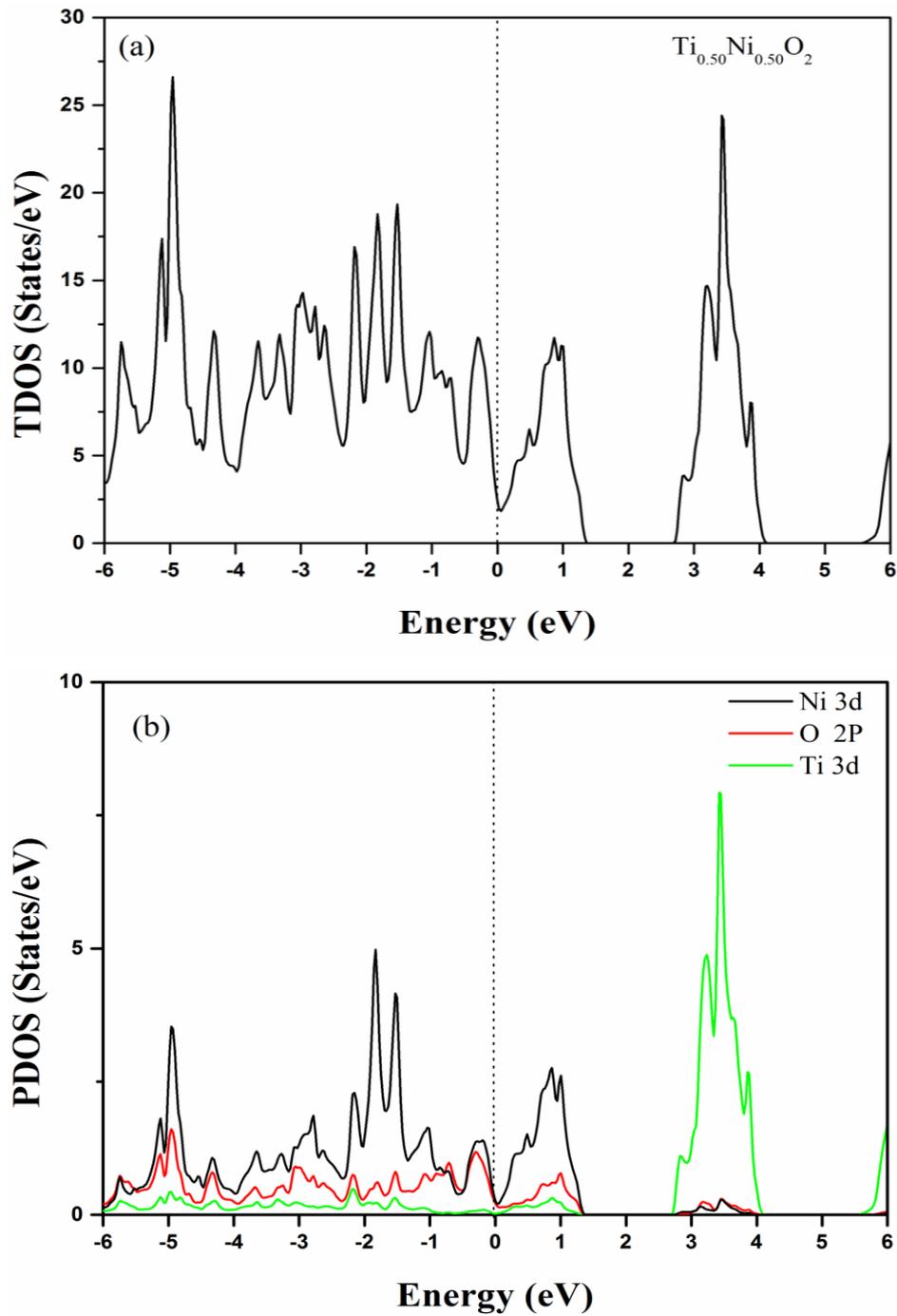


Figure 20 : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats des densités d'états qui montrent que les états d'impureté sont situés au-dessus du maximum de la bande de valence au dessus du niveau de Fermi et sont composés majoritairement par les états Ni 3d et O 2p. L'orbital Ni 3d contribue à la bande de conduction en plus de l'orbital Ti 3d.



. **Figure 21** : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$.

Les électrons peuvent alors, être excités entre ces niveaux d'impuretés et également avec la bande hôte. Ainsi, les électrons Ni 3d contribuent de manière significative à la bande de valence. Ils peuvent être excités par les IELs, ensuite, ils excitent le CBM par irradiation de la lumière visible

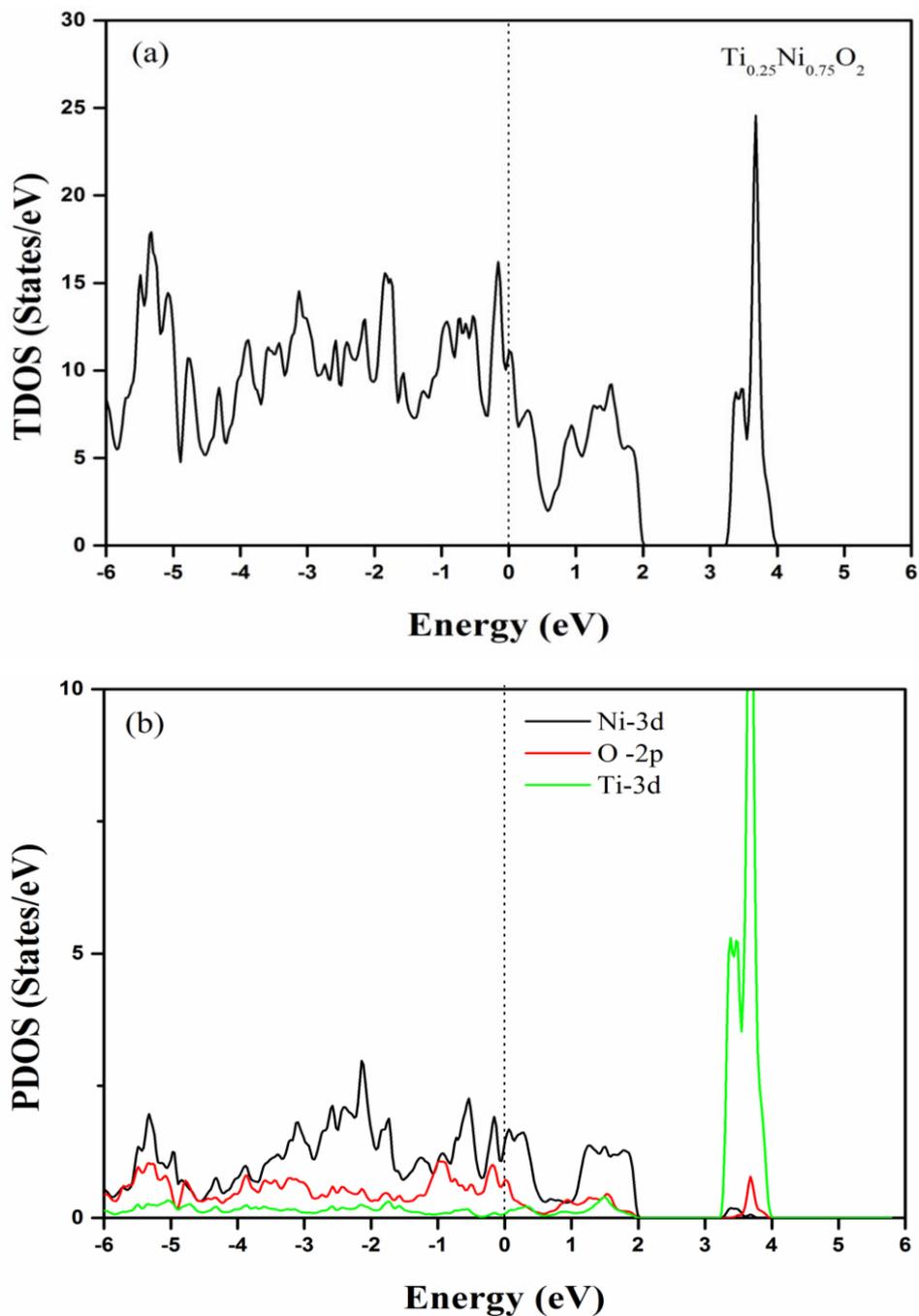


Figure 22 : Densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$.

V. CONCLUSIONS

En résumé de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de $Ti_{1-x}A_xO_2$ ($A = Ni, Ce$ et $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) en utilisant l'approximation GGA

Nos résultats concernant les propriétés structurales sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales de la littérature. Nous avons étudié la dépendance des constantes de réseau, du module compressibilité et la bande interdite des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ ($A=Ni, Ce$) en fonction de la concentration en Ce et en Ni. Nous avons observé l'effet de ($A=Ni, Ce$) sur les propriétés électroniques de $Ti_{1-x}A_xO_2$ pour ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$). Les structures de bandes calculées et les densités d'états indiquent un caractère semi-conducteur des matériaux impliqués pour $Ti_{1-x}Ce_xO_2$, et un caractère métallique des matériaux impliqués de $Ti_{1-x}Ni_xO_2$.

Références

- [1] U. Diebold, *Sur. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- [2] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. *Ren. and Sust. Ene. Rev.* 11 (2007) 401-425.
- [3] S.M. Baizae, N. Mousavi. *Phys. B.* 404 (2009) 2111-2116.
- [4] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. C. Pillai, *Jour. of Photochem. and Photobio C: PhotoChem. Rev.* 25 (2015), 1-29.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990). 339-415.
- [6] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B864 (1964) 136.
- [8] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [9] <http://ruby.colorado.edu/smyth/min/minerals.html> S, Smyth and Bish; crystal structures and cation sites of the rock forming minerals, (1988).
- [10] M. Mazmira, U.H. Bakhtiar, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, R. Hussain, *Mat. Sci. in Semi. Proc.* 31 (2015) 405-414.
- [11] L. Gerward, J.S. Olsen, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 259–264.
- [12] R. Shirley, M. Kraft, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 075111.
- [13] W. Chen, P. Yuan, S. Zhang, Q. Sun, E. Liang, Y. Jia, *Physica. B.* 407 (2012) 1038-1043.
- [14] F. Arntz, Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 857.
- [15] R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, Z. Lu, W. Shi, *Comp. Cond. Mat.* 65 (2016) 5–17.
- [16] S.P. Kowalczyk, F.R. Mefeely, L. Ley, V.T. Gritsyna, A. Schirley, *Solid State Commun.* 23 (1977) 161.
- [17] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 195503.

Chapitre 3

Etude des propriétés structurales électroniques et optiques du composé $\text{Ti}_{0.50}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation GGA pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé $\text{Ti}_{0.50}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ de l'oxyde de titane avec TiO_2 , dans sa phase rutile, pris comme référence.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{Ti}_{0.50}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$

I. INTRODUCTION

II. PROPRIETES STRUCTURALES

III. PROPRIETES ELECTRONIQUES

IV. PROPRIETES OPTIQUES

IV. 1. Introduction

IV.2. Fonction diélectrique

IV.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

IV.4. Coefficient d'absorption

V. PREDICTION DU POTENTIELS REDOX DE L'ELECTRONEGATIVITE ATOMIQUE

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation GGA pour calculer la structure, électronique et l'absorption optique de l'oxyde de titane TiO₂ pur, dans sa phase rutile, pris comme référence et co-dopé au nickel (Ni) et au cérium (Ce). L'analyse théorique fournie peut être une explication possible du phénomène de l'absorption optique pour le composé (Ni,Ce)TiO₂.

II. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des composés TiO₂, Ti₃NiO₈, Ti₃CeO₈ et Ti₂NiCeO₈(Fig. 1) sont obtenus par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de TiO₂ et de TiO₂ dopé au nickel et / ou au cérium dans la structure tétragonale (Fig. 2). Nous calculons les constantes de réseau, le module de compressibilité en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Murnaghan.

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

Où E₀ et V₀ sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et de sa dérivé.

Les propriétés structurales à l'équilibre telles que les constantes de réseau et le module de compressibilité sont calculées en utilisant l'approximation GGA. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1 Constantes de réseau a, c, module de compressibilité B des composées Ti₃NiO₈, Ti₃CeO₈ et Ti₂NiCeO₈

Structure	(a) (Å)	(c) (Å)	B (GPa)
TiO ₂	4,634 - 4,593[1]	2,980 –2,958 [1]	232,716 –216 [1]
	4,630[2]	2,982 [2]	237,92[2]
Ti _{0,75} Ni _{0,25} O ₂	4,585	2,959	223,033
Ti _{0,75} Ce _{0,25} O ₂	4,796	3,199	185,835
Ti _{0,5} Ni _{0,25} Ce _{0,25} O ₂	4,772	3,171	171,448

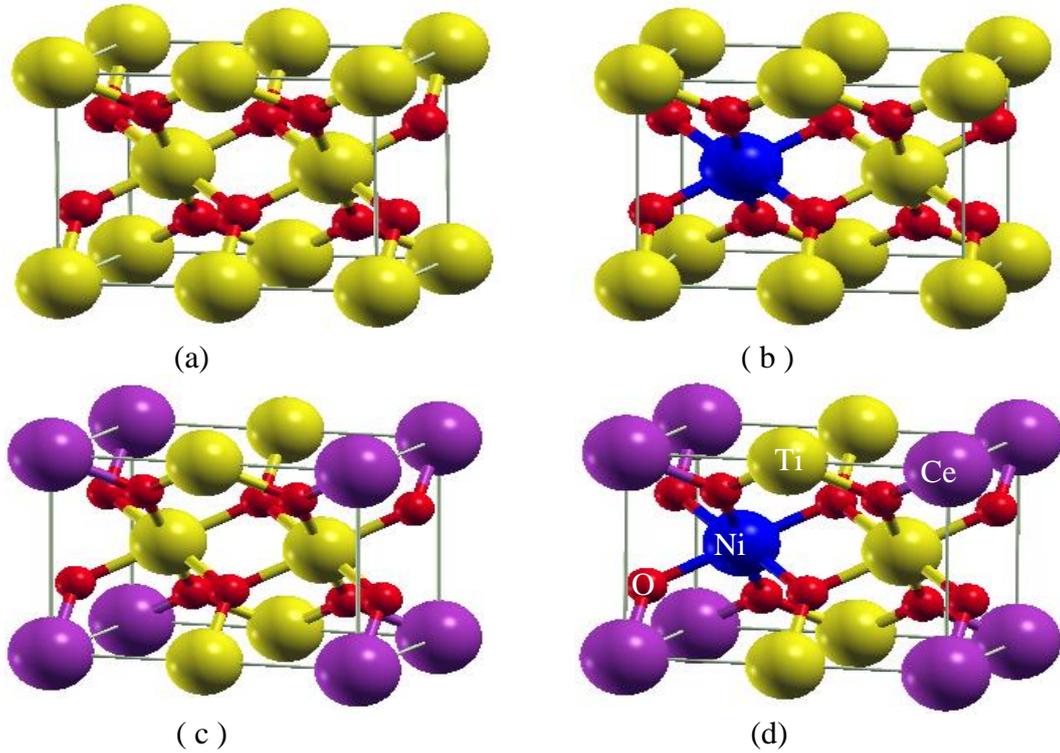
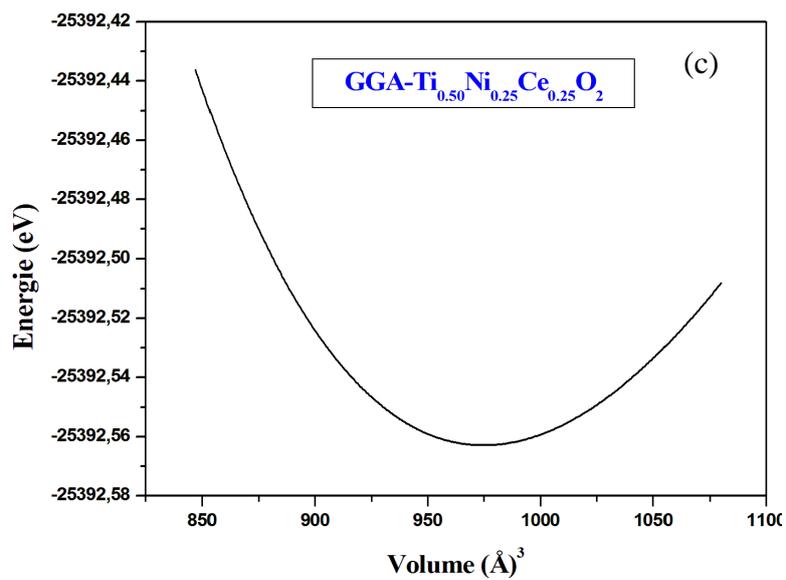
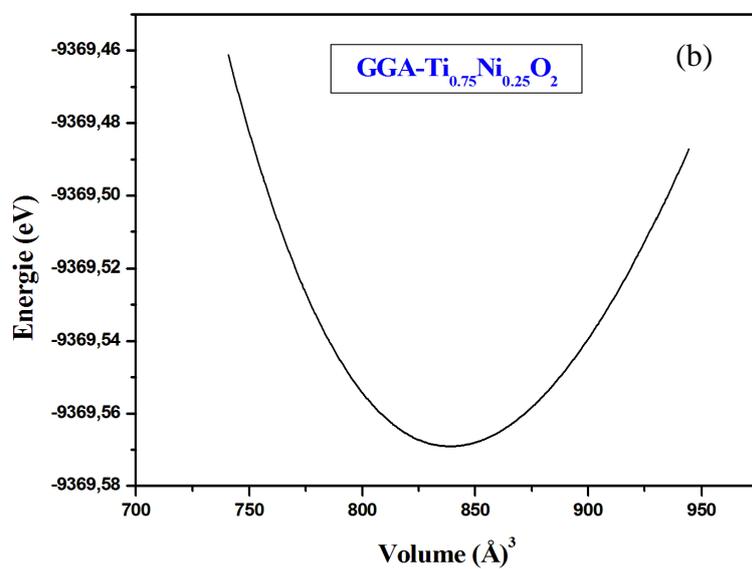
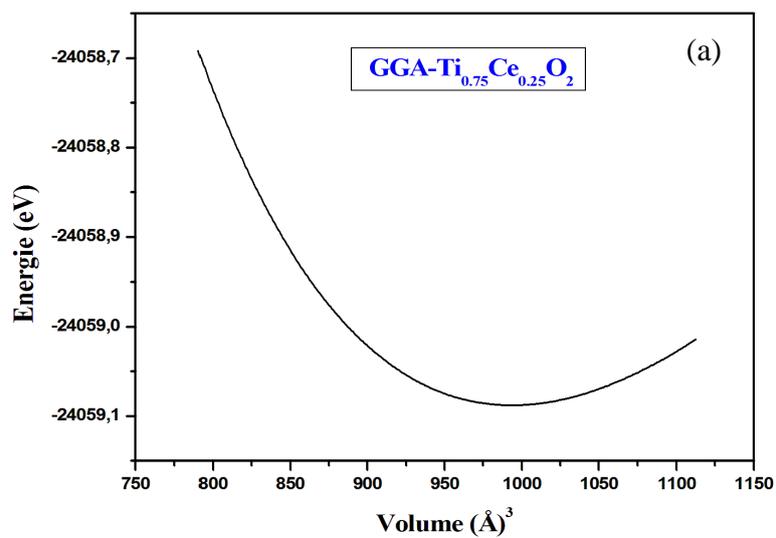


Figure 1 : Structures cristallines de (a) TiO_2 pur, (b) TiO_2 dopé Ni ($\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$), (c) TiO_2 dopé Ce ($\text{Ti}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$), (d) TiO_2 co-dopé Ni-Ce ($\text{Ti}_{0,50}\text{Ni}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$).

En comparaison avec les paramètres structuraux purs de TiO_2 , la constante de réseau cristallin (a_0 , c_0) diminue légèrement (1% et 0,7% respectivement) avec le TiO_2 dopé au Ni pour la structure Ti_3NiO_8 . Cependant il augmente (de 3% et 7% respectivement) avec le rutile Ti dopé au Ce pour la structure Ti_3CeO_8 . Pour le rutile TiO_2 co-dopé (Ni, Ce), une augmentation de 2% et 6% respectivement a été trouvée pour la structure $\text{Ti}_2\text{NiCeO}_8$. Ceci est attribué à R_0 , la différence de rayons covalents de Ni^{+4} , Ce^{+4} en comparaison avec Ti^{+4} ($R\text{Ni}^{+4} = 0,48 \text{ \AA}$, $R\text{Ce}^{+4} = 0,97 \text{ \AA}$, $R\text{Ti}^{+4} = 0,605 \text{ \AA}$).

III. Propriétés électroniques

Les résultats de calculs des structures de bandes des composés TiO_2 , Ti_3NiO_8 , Ti_3CeO_8 et $\text{Ti}_2\text{NiCeO}_8$ sont représentés sur la figure 3. Il est bien clair sur la figure 3a que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction présentent un écart énergétique direct au point Γ . L'estimation de cette bande interdite pour TiO_2 pur est de 1.81 eV. Cette valeur est inférieure à la valeur mesurée expérimentalement, en raison de la discontinuité du potentiel de l'échange et de corrélation, non pris en compte dans le cadre de la DFT.



Figures 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour
 a) Ti_{0,75}Ce_{0,25}O₂ b) Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₂ c) Ti_{0,50}Ni_{0,25}Ce_{0,25}O₂.

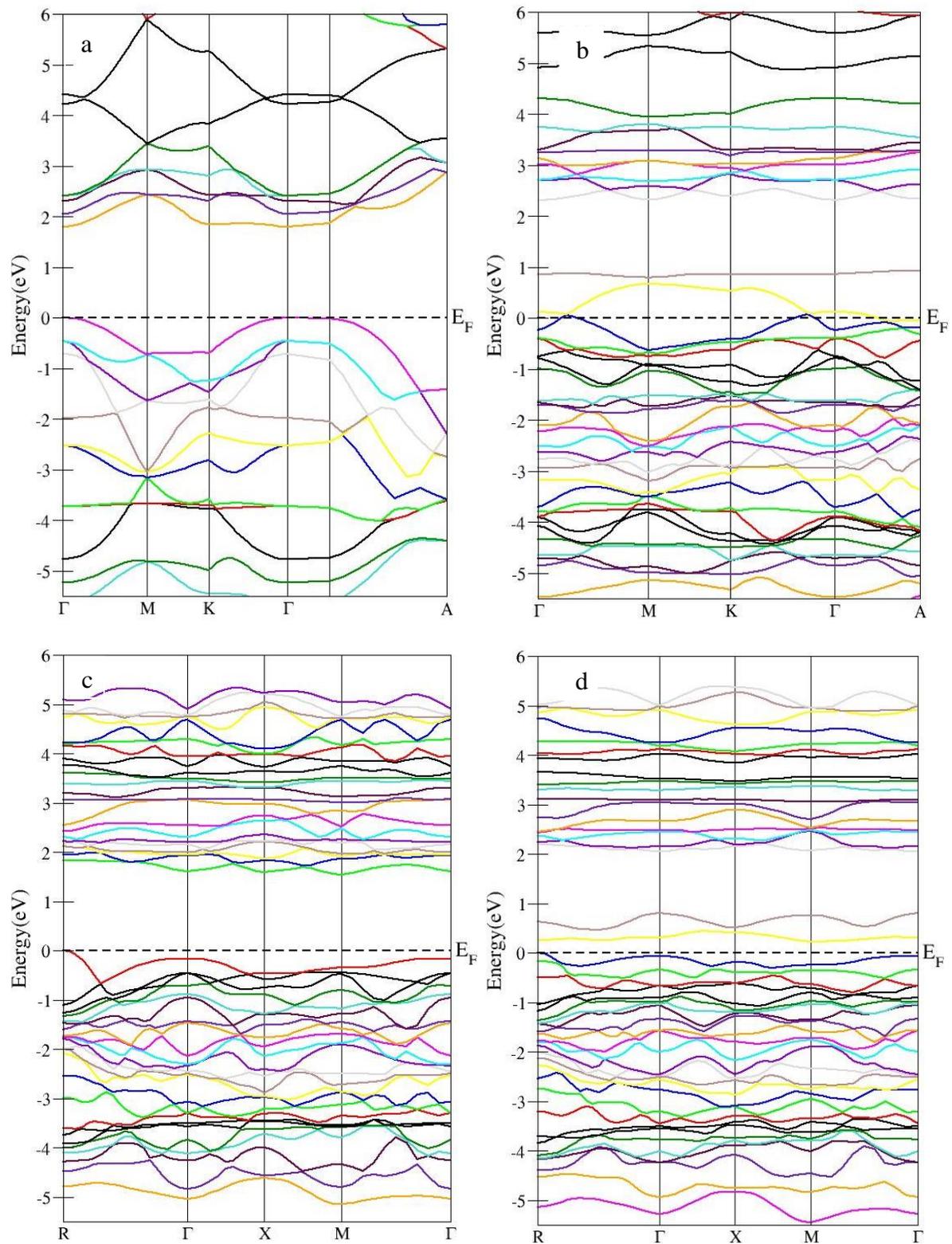


Figure 3 : Structure de bande de: a) TiO_2 b) $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ c) $\text{Ti}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$
d) $\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$.

Cependant, la bande interdite indirecte calculée pour TiO_2 rutile dopé au Ni est d'environ 2,25 eV, comme indiqué sur la figure 3b. Celle ci montre l'existence de deux niveaux d'énergie d'impureté (IELs). Ils sont situés au-dessus du maximum de la bande de valence. Ce résultat indique que des électrons peuvent être excités entre ces niveaux d'impuretés et également vers la bande hôte. La figure 3c montre une bande interdite indirecte de 1,55 eV pour le rutile dopé au Ce, qui est inférieure à la valeur du TiO_2 pur. Finalement pour TiO_2 co-dopé (Ni, Ce) (Fig.3d), le gap calculé est d'environ 2,03 eV. Le co-dopage du nickel et du cérium peut ajuster la structure de bande du dioxyde de titane rutile, en plus il a développé des niveaux d'énergie d'impureté dans la bande interdite.

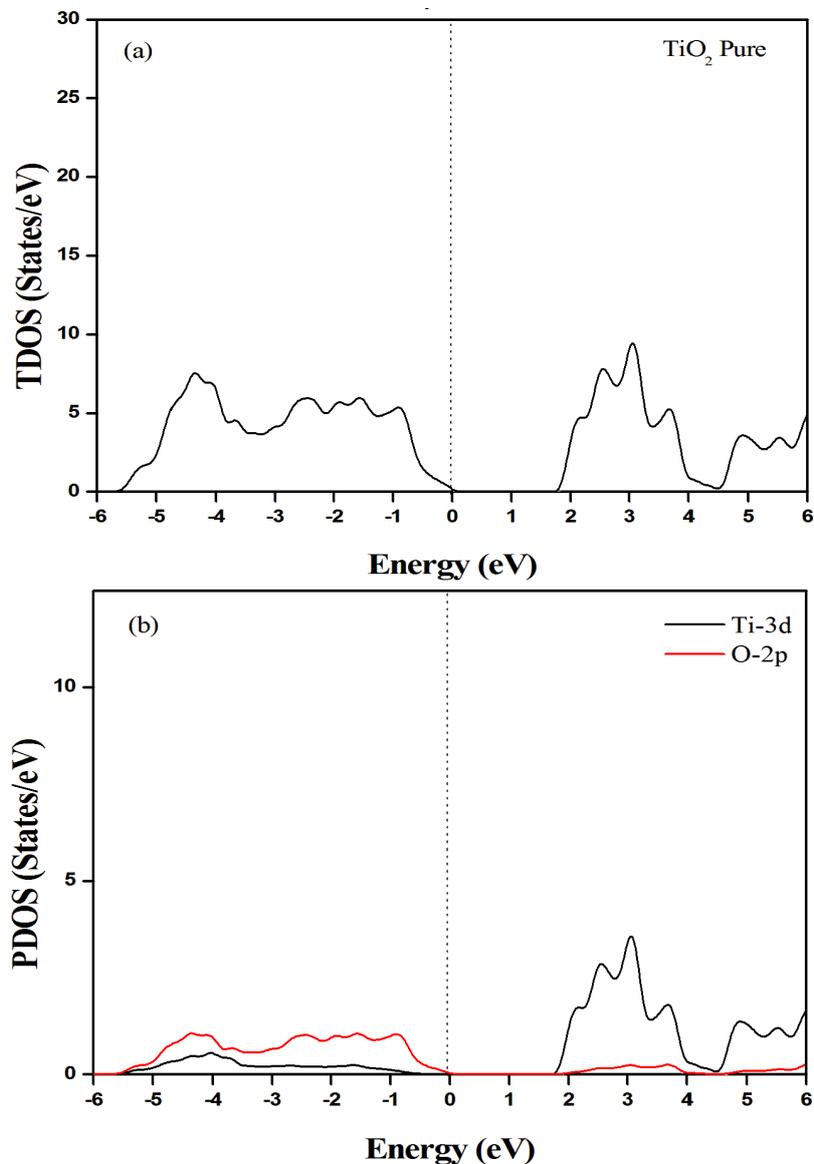


Figure 4 : Densités d'états totales et partielles de TiO_2 pur.

Les figures 4, 5, 6 et 7 présentent les courbes des densités d'états totales et partielles calculées pour tous les composés. Pour TiO_2 pur, la bande de valence (VB) est fondamentalement constituée par l'état O 2p, bien que la bande de conduction (CB) soit en grande partie formée par l'état Ti 3d, comme montré sur la figure 4b. Cela suppose que le passage des électrons des états O 2p à Ti 3d est responsable de l'apparition de l'absorption des ultraviolets.

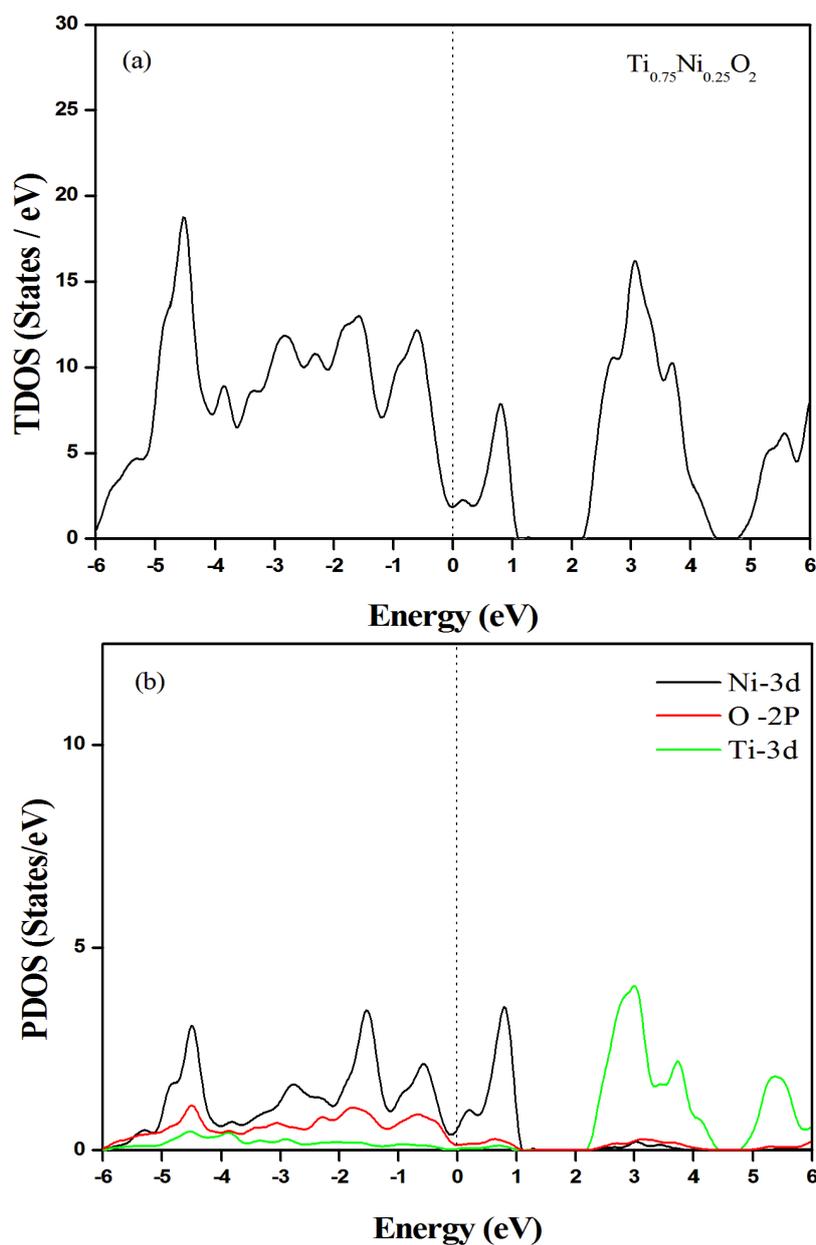


Figure 5 : Densités d'états totales et partielles des composés Ti_3NiO_2 .

Pour l'oxyde de titane dopé au Ni (Fig.5), les états d'impureté sont situés au-dessus du maximum de la bande de valence, composés des états O 2p et Ni 3d. Il est évident que les électrons Ni 3d ont une contribution significative à la bande de valence. Les électrons du VBM peuvent être excités aux IELs puis excités aux CBM par irradiations de la lumière visible. Pour le rutile dopé au Ce (Fig.6), la courbe est semblable à celle de TiO_2 avec diminution du gap. Pour TiO_2 co-dopé (Ni-Ce) (Fig.7), la bande interdite directe a augmenté par rapport à TiO_2 , mais elle a diminué par rapport à TiO_2 dopé au Ni. Ce phénomène est notamment l'effet de l'orbite Ce 4f à l'intérieur de la bande de conduction.

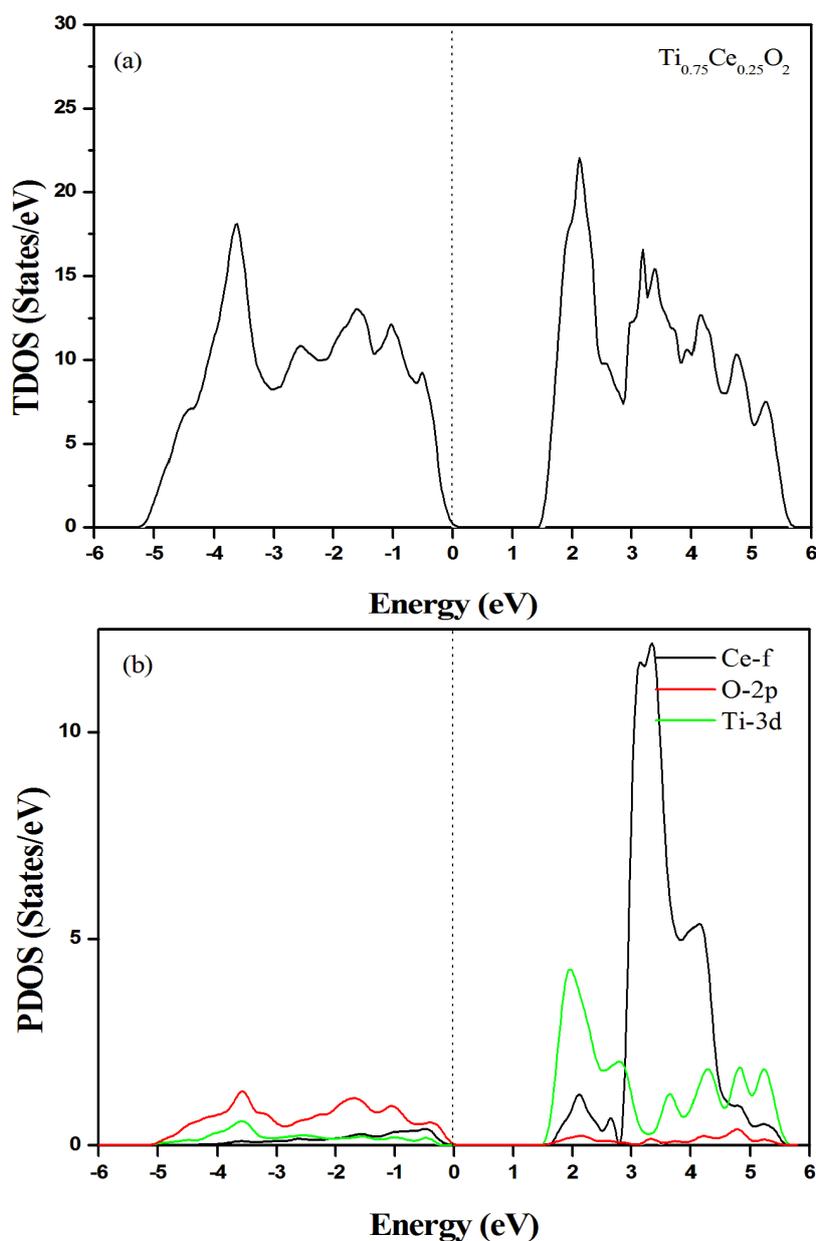


Figure 6 : Densités d'états totales et partielles des composés Ti_3CeO_2 .

Ce phénomène a été provoqué par la bande de valence, qui est principalement constituée par les états Ni 3d et O 2p et la bande de conduction dominée par les états Ce 4f localisé au milieu de celle-ci. De plus, les niveaux d'énergie d'impureté développés par les états Ni 3d sont situés en haut de la VB. Dans ce cas, les électrons dans la bande de valence peuvent être excités à la bande de conduction après avoir traversé les IELs par l'absorption de la lumière visible. Les IELs peuvent être considérées comme des centres de pièges pour des paires d'électrons trous photo-excités, ce qui peut également réduire le taux de recombinaison des porteurs de charge et prolonger la durée de vie des porteurs. Par conséquent, ces niveaux d'énergie d'impureté ont des avantages dans l'extension de la longueur d'onde sensible à la région de la lumière visible.

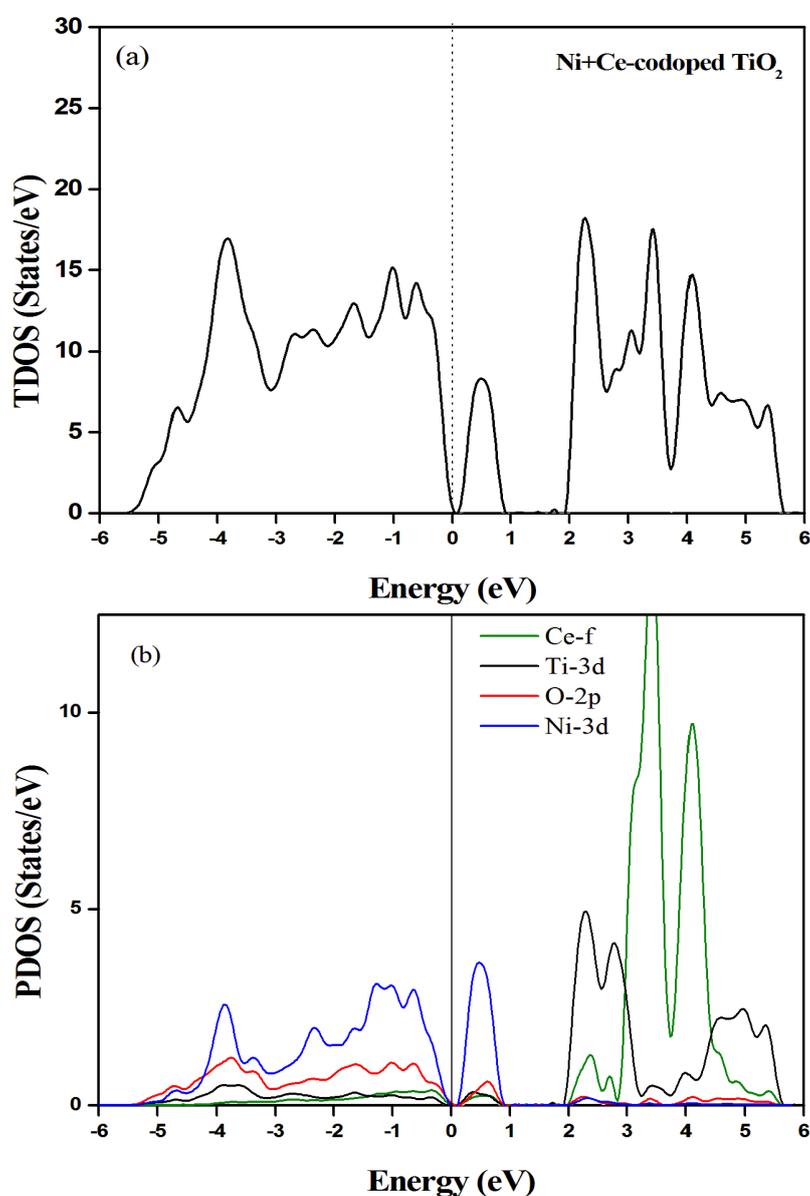


Figure 7 : Densités d'états totales et partielles des composés Ti₂NiCeO₂

IV. Propriétés optiques

IV.1. Introduction

De manière générale, les propriétés optiques sont décrites à l'aide de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ qui est donnée par $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Les autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la transmittance peuvent être déduits directement de $\varepsilon(\omega)$

IV.2. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle qui représente la dispersion des photons incidents par les matériaux tandis que $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire qui résulte des transitions inter-bande entre les états occupés au-dessous du niveau de Fermi et les états inoccupés au niveau de Fermi. Ceci décrit l'absorption de photons.

La partie imaginaire diélectrique est donnée mathématiquement comme suit

$$\varepsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{if} \int \langle f | P_\alpha | i \rangle \langle i | P_\beta | f \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (2)$$

où $\langle f | P_\alpha | i \rangle$ et $\langle i | P_\beta | f \rangle$ sont les éléments de matrices dipolaire, f et i sont les états finals et initiales respectivement., W_i (resp. W_f) est la fonction de distributions de Fermi centrée en E_i (resp. E_f).

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est calculée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [3] donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

où P et ω sont la constante d'intégration et la fréquence des photons incidents.

La figure 8 montre $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ de TiO_2 pur et du TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce).

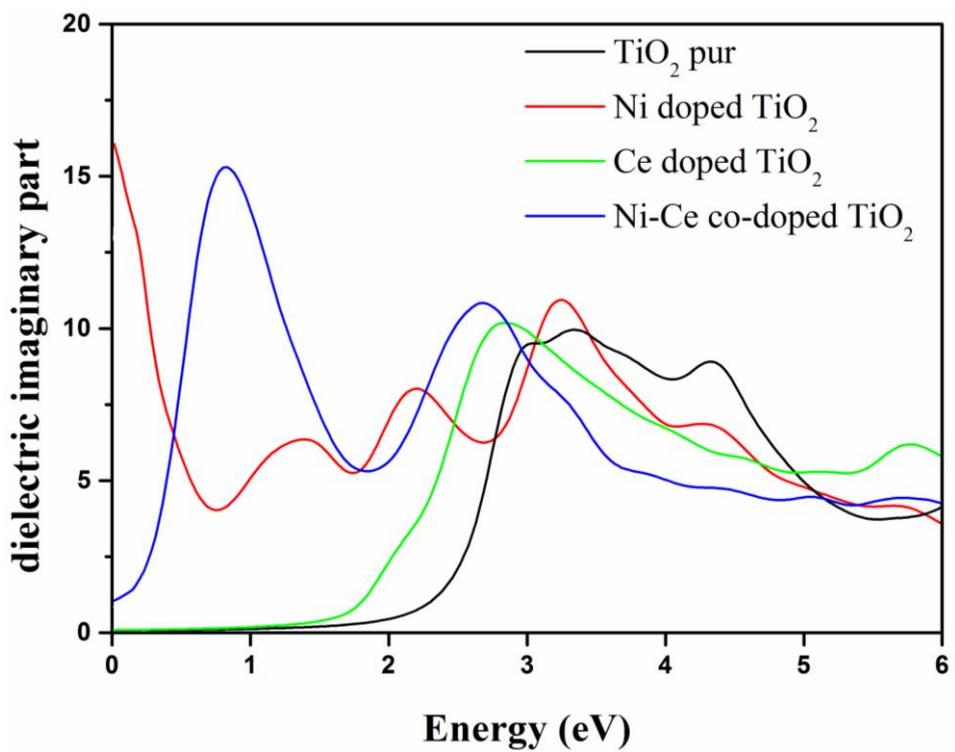
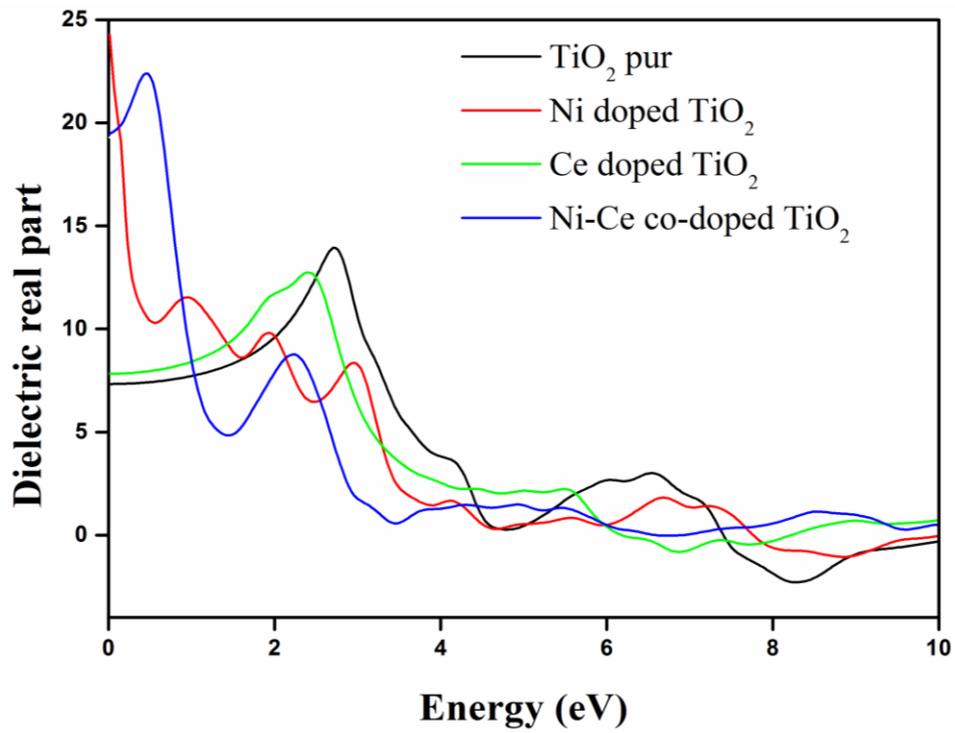


Figure 8 :Fonctions diélectriques de TiO_2 pur et du TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce): (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

Nous observons (Fig. 8a) une augmentation significative, de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, après dopage avec (Ni) et / ou au cérium (Ce), aux faibles énergies. La fonction diélectrique statique, $\epsilon_1(0)$ correspondant à une pulsation nulle, pour TiO_2 , TiO_2 dopé au nickel (Ni), TiO_2 dopé au cérium (Ce) et TiO_2 co-dopé au nickel et au cérium (Ni + Ce) sont respectivement 7,40, 24,14, 7,80 et 19,25.

La fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des différents composés dans l'intervalle 0-6 eV est illustrée sur la figure 8b. La courbe de TiO_2 rutile montre clairement un bord à environ 1,87 eV, qui provient principalement des déplacements des électrons entre les états O 2p de VBM et Ti 3d du CBM. En générale, cette valeur d'énergie est appelée gap optique. Les pics à 2,80, 2,18, 2,76 eV sont principalement dues aux déplacement entre les états d'impureté occupés peu profonds et les états vacants au minimum de la bande de conduction, pour TiO_2 dopé Ce, dopé Ni et co-dopé (Ni+Ce). Ces énergies sont dans le champ des photons visibles. Ces valeurs pourraient être liées à une bande interdite décalée dans le système TiO_2 rutile dopé. Ce déplacement de la constante diélectrique vers les énergies plus faible contribue à l'amélioration de l'absorption de la lumière visible.

IV.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'indice de réfraction est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques Il peut être décrit par:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_2(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (4)$$

Le coefficient d'extinction définit comme une mesure du taux de diminution de la lumière transmise par diffusion et absorption pour un milieu. Il est écrit sous la forme suivante:

$$k(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5)$$

Où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire diélectrique.

La relation entre la fonction diélectrique et l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$ est donné par les relations : $\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ où $n = \epsilon_2(\omega)/k$.

En particulier, la valeur de n pour la fréquence nulle n_0 est donné par :

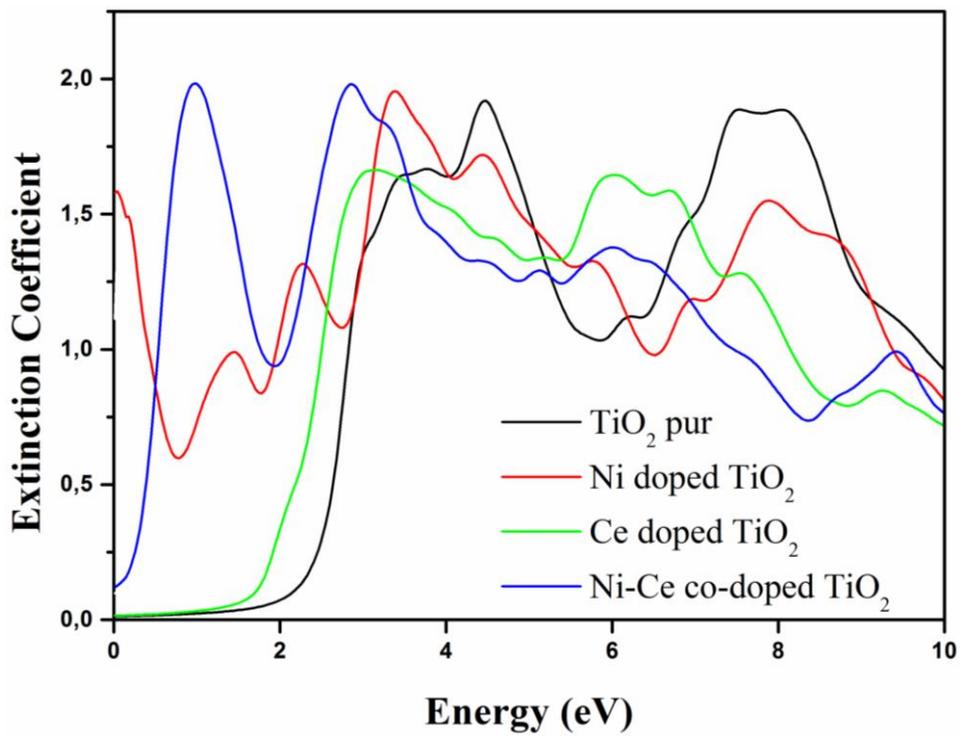
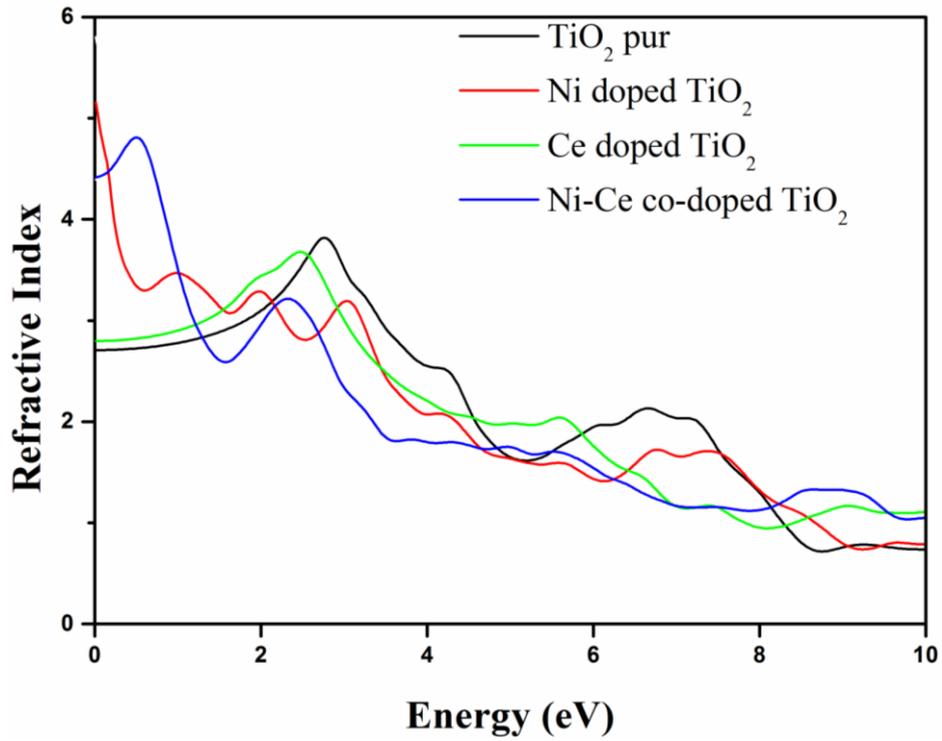


Figure 9 : (a) Indice de réfraction et (b) Coefficient d'extinction, de TiO_2 pur et de TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce).

$$n_0 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k(\omega) d\omega}{\omega} \quad (6)$$

La Figure 9. Illustre l'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$. Les indices de réfraction statiques déduits à partir des courbes de la figure 9 sont 2,70, 5,15, 2,79 et 4.39 pour TiO_2 pur, TiO_2 dopé (Ni), dopé(Ce) et co-dopé(Ni + Ce) respectivement.

IV.3. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est une mesure du taux de diminution de l'intensité du rayonnement électromagnétique (en tant que lumière) lorsqu'il passe à travers une substance donnée. Il est donné symboliquement comme :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_2(\omega) \right]^{1/2} \quad (7)$$

Les spectres d'absorption de TiO_2 pur et dopé sont montrés sur la figure 10. Le seuil d'absorption de TiO_2 rutile pur est limité à la zone de lumière ultraviolette seulement. Néanmoins, pour le TiO_2 rutile dopé, ces bords d'absorption se déplacent vers la lumière visible après dopage au nickel ou au cérium. Le phénomène ci-dessus est encore plus évident dans le cas de TiO_2 rutile co-dopé (Ni, Ce), qui montre une absorption de la lumière visible plus intense et plus élevée que TiO_2 pur ou simplement dopé. Ces résultats permettent de mettre en évidence que le co-dopage de dioxyde de titane avec Ni et Ce améliore l'absorption de la lumière visible.

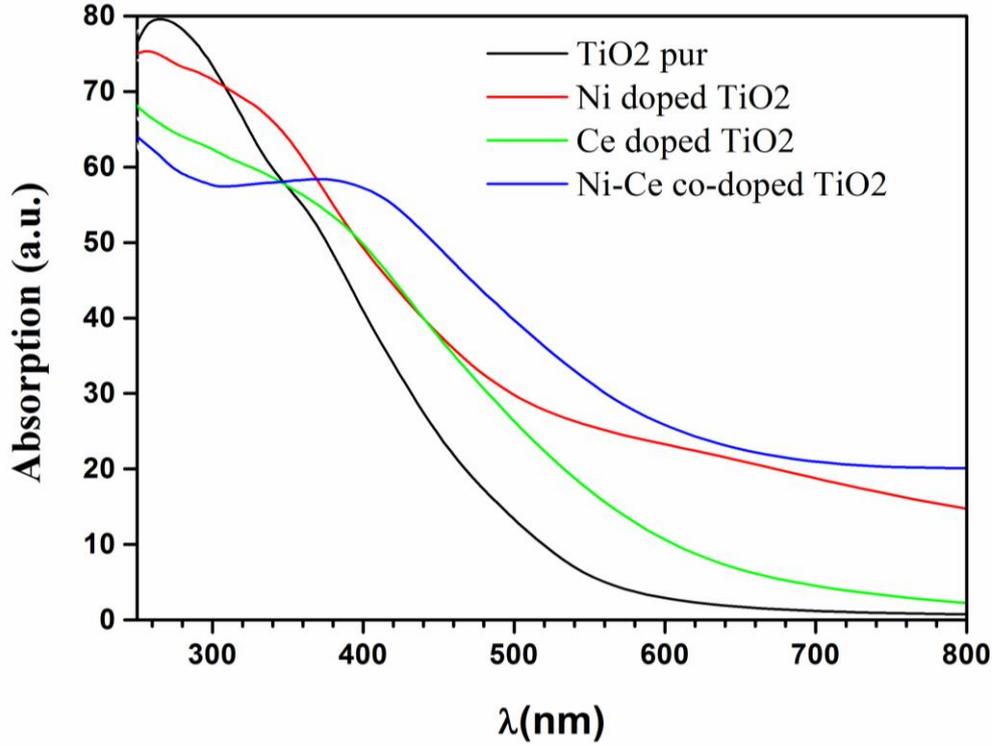


Figure 10 : Coefficient d'absorption du TiO₂ pur et du TiO₂ dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce)

V. Prédiction des potentiels redox de l'électronégativité atomique

L'électronégativité est l'un des paramètres atomiques les plus fondamentaux qui exprime numériquement la tendance à attirer les électrons vers les atomes dans les cristaux. Parr et al. avait donné la définition précise à l'électronégativité d'un atome neutre selon la DFT [4], qui est une valeur négative du potentiel chimique dans l'état fondamental:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (8)$$

Où E et N étant l'énergie totale électronique de l'état fondamental et le nombre d'électrons, respectivement. χ et μ étant l'électronégativité et le potentiel chimique de l'atome. Ainsi, la formule (8) peut être exprimée par une équation différentielle, correspondant à l'équation suivante :

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = [E(N+1) - E(N) + E(N) - E(N-1)]/2 \approx (I + A)/2 \quad (9)$$

Dans cette équation, I est l'énergie d'ionisation et A est l'affinité électronique pour l'atome [5]. Il se trouve que la formule (9) a la même expression avec la définition de Mulliken de

l'électronégativité [6]. Selon la formule (9), nous avons calculé les électronégativités des atomes O, Ti, Ce et Ni, les valeurs sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Energie d'ionisation (I), affinité électronique (A) et électronégativité (χ) des atomes.

Atomes	I(eV) [7]	A(eV) [7]	χ (eV)
O	13.618	1.451	7.540
Ti	6.820	0.079	3.450
Ce	5.538	0.650	3.094
Ni	7.635	1.156	4.396

L'électronégativité de Mulliken d'un composé semi-conducteur peut être définie comme la moyenne géométrique des électronégativités des atomes constitutifs [8,9], correspondants à la formule suivante :

$$\chi(s) = (\chi_1^n \chi_2^n \dots \chi_{n-1}^p \chi_n^q)^{\frac{1}{N}} \quad (10)$$

Dans cette formule χ , n et N représentent l'électronégativité de l'atome constituant, le nombre d'espèces atomiques et le nombre total d'atomes dans le composé semi-conducteur, respectivement.

Nous avons calculé les électronégativités de TiO₂ pur, de TiO₂ dopé au Ce, de TiO₂ dopé au Ni et de TiO₂ co-dopé (Ce + Ni) sur la base de la Formule (10), comme indiqué dans le Tableau 3.

L'électronégativité de TiO₂ dopé au Ce est légèrement inférieure à celle de TiO₂ pur, tandis que celles de TiO₂ dopé au nickel et co-dopé (Ce + Ni) sont légèrement supérieures. Ceci est en relation avec l'électronégativité de la nature de chaque élément où : $\chi_{Ni} > \chi_{Ti} > \chi_{Ce}$.

Les résultats calculés montrent que les trois composés dopés et co-dopé possèdent une plus grande capacité réductrice liée à l'augmentation de leurs électronégativités. En outre ceci prouve que le système TiO₂ co-dopé (Ce + Ni) a la capacité de réduire H⁺ pour produire de l'hydrogène H₂.

Tableau 3 : Electronégativité $\chi(s)$ des systèmes TiO_2 pur, de TiO_2 dopé au Ce, de TiO_2 dopé au Ni et de TiO_2 co-dopé (Ce + Ni).

Systèmes	TiO_2 pur	TiO_2 dopé Ce	TiO_2 dopé Ni	TiO_2 co-dopé (Ce+Ni)
$\chi(\text{eV})$	5.810	5.763	5.928	5.880

De plus, suivant les calculs des structures électroniques et des propriétés optiques, nous savons que les états hybrides Ce 4f et Ni 3d peuvent réduire la recombinaison des paires d'électron-trous photo-générés dans le système TiO_2 co-dopé (Ce + Ni) et améliorer l'absorption optique par déplacement du seuil d'absorption de la lumière UV à la lumière visible par rapport au système TiO_2 pur.

La figure 11 montre le mécanisme physique et chimique de la dissociation photocatalytique de l'eau pour générer de l'hydrogène dans le système TiO_2 (Ce + Ni).

Par conséquent, le système TiO_2 co-dopé (Ce + Ni) pris comme photocatalyseur peut présenter une excellente activité photocatalytique dans le domaine de la lumière visible pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau par l'effet synergique du co-dopage (Ce + Ni).

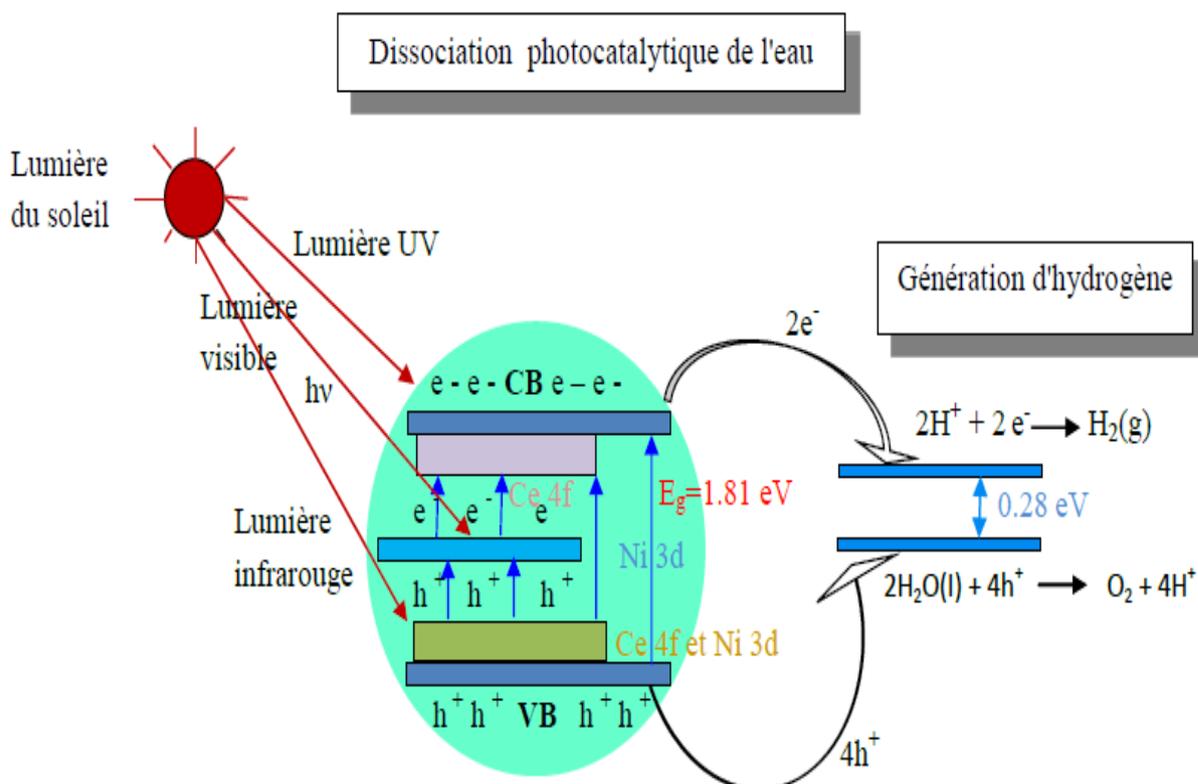


Figure 11 : Illustration schématique du mécanisme physique et chimique de la dissociation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène dans le système TiO_2 (Ce + Ni).

CONCLUSION

En résumé de ce chapitre, une étude théorique de la structure, électronique et les propriétés optiques du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce) ont été rapportées. Cette étude a été réalisée à l'aide de DFT avec approximation GGA. On trouve que la bande interdite d'énergie calculée et le paramètre de réseau de TiO_2 pur sont proches des paramètres expérimentaux et en bon accord avec d'autres calculs théoriques. Il est également montré que l'incorporation de nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce) dans TiO_2 affecte considérablement les propriétés électroniques et optiques par rapport au TiO_2 pur. Par exemple, l'écart d'énergie optique a augmenté de 12% sous le co-dopage Ni+Ce. De la fonction diélectrique imaginaire, nous avons établi que le décalage vers le rouge est également réalisé sous le dopage cérium (Ce) indiquant l'importance de ses états occupés par le donneur 4f.

Références

- [1] M. Mazmira, U.H. Bakhtiar, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, R. Hussain, *Mat. Sci. in Semi. Proc.* 31 (2015) 405-414.
- [2] S.M. Baizae, N. Mousavi. *Phys. B.* 404 (2009) 2111-2116.
- [3] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 83, 8065 (1998).
- [4] Parr RG, Donnelly RA, Levy M, Palke WE. Electronegativity:the density functional viewpoint. *J Chem Phys*68 (1978) 3801-3807.
- [5] Miessler GL, Tarr DA. *Inorganic chemistry*.3rd ed. Pearson; (2004). p. 671-673.
- [6] Mulliken RS. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *J Chem Phys* 2(1934); 782-793.
- [7] Jia L, Wu C, Han S, Yao N, Li Y, Li Z, et al. *J Alloys Compd* 509 (2011); 6067-6071.
- [8] Sanderson RT. *Chemical periodicity*. New York, NY, USA: Reinhold; 1960.
- [9] Xu Y, Schoonen MAA. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am Miner* 85 (2000); 543-556.

Conclusion générale

Ce travail de thèse constitue une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium. Cette étude est basée sur une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'approximation GGA.

Les constantes de réseau calculées pour TiO_2 pur sont très proches des résultats expérimentaux, ce qui prouve que nos paramètres de calcul sont valides. La valeur calculée est de 1% supérieure à la valeur expérimentale, mettant en évidence la surestimation par la GGA de la constante de réseau. De même, pour les autres grandeurs calculées de TiO_2 pur, sont en accord avec les études théoriques et expérimentales de la littérature.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique, en déterminant les structures de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que $\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$ est un conducteur et les deux composés, TiO_2 et $\text{Ti}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ sont des semi-conducteurs.

Une étude sur le composé $\text{Ti}_{0,50}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$ a été présentée dans la deuxième partie. Nous avons calculé le paramètre de réseau, le module de compressibilité, les gaps énergétiques et les grandeurs optiques.

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