

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE

LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BLIDA1

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**MEMOIRE POUR L'OBTENTION D'UN MASTER EN PHYSIQUE
APPLIQUEE**

Présenté par :

SELMANE MYRIAM

Sur le thème

**Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de la Rutile
TiO₂ pure et dopé au Germanium.**

Soutenue publiquement le 11 novembre 2020 devant le jury d'examen :

Président	Mohamed KARS	MCA	Univ. Blida 1
Examineur	Rachid AIAD	MAA	Univ. Blida 1
Encadreur	Mohamed SIDOUMOU	Prof.	Univ. Blida 1

Année Universitaire 2019 -2020

DEDICACE

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL.

À MON PÈRE BRAHIM ET MA MÈRE CHERIFA.

À MON MARI ABDERRAHMANE

À MON PETIT ENFANT REDOUANE ABDERRAHIM

À MON FRÈRE FARES

À MES SŒURS KHADIDJA ET SIHEM

À TOUTE MA GRANDE FAMILLE

**À TOUTES MES AMIES, NOTAMMENT YOUSRA,
CHAHRAZED ET MERIEM**

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la patience afin d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur le Professeur Sidoumou Mohamed, pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'il m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Aussi, je tiens à remercier le président de jury le Docteur Mohamed Kars et le Docteur Rachid Aiad pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie tous les enseignants du département de physique qui ont beaucoup enrichit ma formation.

Enfin, je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.

ملخص :

TiO₂ في شكله Rutile و Anastase ، هو عبارة عن شبه موصل أكسيد وغير سام وغير مكلف ، وقد تمت دراسته على نطاق واسع في السنوات الأخيرة لخصائصه الإلكترونية ، الضوئية وكذلك في إنتاج الطاقة وتخزينها. يعتبر تحفيز TiO₂ ذا أهمية كبيرة لأنه يجعل من الممكن تعديل أو تحسين خواصه الفيزيائية والكيميائية وبالتالي توسيع مجال تطبيقه. في الواقع ، فإن تحفيز TiO₂ بواسطة معادن انتقالية ، أي V Cr أو Mn ، يحسن قوتها أثناء تحلل الملوثات في الماء. اذن من الضروري دراسة التعديلات على الهيكل الإلكتروني لثاني أكسيد التيتانيوم الناجم عن دمج أحد المحفزات. يتمثل هذا العمل المقترح في دراسة نظرية مقارنة بطريقة DFT لتأثير تحفيز الروتيل TiO₂ بالجرمانيوم على خواصه الإلكترونية.

Summary :

TiO₂, in its two polymorphic forms, Rutile and Anastase, is an inexpensive, non-toxic oxide semiconductor, which has been extensively studied in recent years for its electronic, optoelectronic, photocatalytic properties as well as in energy production and storage. The doping of TiO₂ is of great interest because it makes it possible to modify or improve its physicochemical properties and thus broaden its field of application. In fact, the doping of TiO₂ by transition metals, namely Cr, V or Mn, improves its photocatalytic power during the degradation of pollutants in water. It then becomes imperative to study the modifications of the electronic structure of TiO₂ induced by the incorporation of a dopant.

The present work consists of a comparative theoretical study by DFT of the influence of the doping of Rutile TiO₂ by germanium on its electronic properties.

Résumé :

TiO₂ sous ses deux formes polymorphes Rutile et Anastase, est un oxyde semiconducteur non couteux et non-toxique, qui a été largement étudié ces dernières années pour ses propriétés électroniques, optoélectroniques, photocatalytiques ainsi que dans la production et le stockage d'énergie. Le dopage de TiO₂ présente un grand intérêt car il permet de modifier ou d'améliorer ses propriétés physico-chimiques et d'élargir ainsi son domaine d'application. En effet le dopage de TiO₂ par les métaux de transition à savoir Cr, V ou Mn améliore son pouvoir photocatalytique lors de la dégradation des pollutant s dans l'eau. Il devient alors impératif d'étudier les modifications de la structure électronique de TiO₂ induite par l'incorporation d'un dopant.

Le présent projet consiste en

une étude théorique comparative par DFT de l'influence du dopage de la Rutile TiO₂ par du germanium sur ses propriétés électroniques.

Mots clés : TiO₂, polymorphe, Rutile, semiconducteur, dopage, DFT, photocatalytiques.

Liste des figures

Figure I.1: Le minerai rutile.....	page 6
Figure I.2 : Le minerai anatase.....	page 6
Figure I.3 : Le minerai brookite.....	page 7
Figure I. 4 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 , (b) : L'octaèdre de rutile	page 8
Figure I. 5 : (a) La structure cristalline de l'anatase [12], (b) l'octaèdre de l'anatase.....	Page 9
Figure I. 6 : (a) La structure cristalline de brookite, (b) : L'octaèdre de brookite.....	page 10
Figure I. 7 : Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) L'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO_2 de type II (type $\alpha\text{-PbO}_2$)	page 11
Figure I.8 : Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c) ..	page 11
Figure I.9 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	page 12
Figure I.10 : Spectre de réflectance du TiO_2	page 13
Figure I.11 : TiO_2 comme (a) : pigment, (b) dans les médicaments (c) : dentifrice.....	page 14
Figure I.12 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2	page 15
Figure 1.13 : église du Jubilé à Rome, contenant du TiO_2 nanométrique dans son ciment	page 16
Figure I.14 : cellule solaire.....	page 17
Figure (II.1) : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct	page 35
Figure II.2 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue)	page 37
Figure (III.1) : La première zone de Brillouin de la structure polymorphe.....	page 43
Figure (III.2) : structure de bande d'énergie du (TiO_2) calculés par LDA+U	page 43

Figure (III.3) : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé TiO ₂	page 46
Figure (III.4) : Structures cristallines du TiO ₂ en phase rutile dopé par Ge.....	page 47
La Figure (III.5) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(12.5%).....	page 49
La Figure (III.6) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(25%).....	page 51
La Figure (III.7) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(37.5%).....	page 53
La Figure (III.8) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(50%).....	page 55
La Figure (III.9) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(62.5%).....	page 57
La Figure (III.10) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(75%).....	page 59
La Figure (III.11) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO ₂ dopé par Ge(87.5%).....	page 61
Figure (III.12) : Illustration de la théorie des bandes des isolants, semi-conducteurs et conducteurs.....	page 63
Figure (III.13) : La variation d'énergie de gape en fonction de la concentration du dopage	page 64
Figure III-14 : Les indices de réfraction et les coefficients d'extinction calculés pour le composé TiO ₂ dopé par le Ge.....	page 65
Figure III-15 : Les indices de réfraction et les coefficients d'extinction calculés pour le composé TiO ₂ dopé par le Ge	page 69

Figure III-16 :Les courbes d'absorption calculées pour le composé TiO₂ a l' état pur.....page 70

Figure III-17 : Les courbes d'absorption calculées pour le composé TiO₂ dopé par le Gepage 74

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Propriétés structurales des polymorphes TiO ₂	page 10
Tableau I.2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	page 12
Tableau I.3 : Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse	page 16
Tableau III.1 : la variation des hauteurs des pics de TDOS et les énergies de gap en fonction de la concentration de dopage	page 62
Tableau III.2 : Les résultats de dopage.....	page 64

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
Introduction générale	2
<i>Chapitre I : Généralités sur le Dioxyde de titane (TiO₂)</i>	5
I.1 Introduction :	6
I.2 Les propriétés structurales du dioxyde de titane	7
I.3 Propriétés électroniques du TiO₂	11
I.4 Propriété optiques du TiO₂	12
I.5 Les applications du dioxyde de titane	14
I.6 Le dopage du dioxyde de Titane	17
Références	17
<i>Chapitre : II Etude Théorique</i>	21
II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	22
II.1.1 Introduction	22
II.1.2 Problème à N-corps	22
II.1.3 L'Approximation de Born-Oppenheimer	24
II.1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	25
II.1.5 Les équations de Kohn-Sham	27
II.1.6 La fonctionnelle d'échange-corrélation	28
II.1.7 L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	29
II.1.8 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	30
❖ L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)	30
II.1.9 Modèle d'Hubbard : DFT+U	31
II.1.10 Résolution des équations de Kohn-Sham	33
II. 2.1. Le code CASTEP	34
II.3. Les propriétés physiques	34
II.3.1. Propriétés Electroniques	34
II.3.2. Les propriétés optiques	35
II.3.3. Approximation des pseudo-potentiels	37

Références	38
<i>Chapitre III : Résultats et Discussions</i>	41
III. Résultats et Discussion	42
III.1. Etude du dioxyde de titane à l'état pur	42
III.2. Etude des propriétés structurales, électroniques et propriétés optiques du dioxyde de titane dopé par le germanium :	47
III.3. Propriétés optiques	64
Conclusion Générale	75
Conclusion Générale	76
Références	77

Introduction

Générale

Introduction générale

À l'échelle mondiale, il existe un intérêt croissant pour la nanotechnologie, qui est présentée comme le cœur de la prochaine révolution industrielle. Le développement de la science nous a amené à un point de convergence où les technologies avancées sont au stade de la manipulation de la matière dans ses plus petites parties constituantes. Depuis 1959, les nanotechnologies se sont développées et se sont diversifiées. Si de nombreuses applications restent encore à faire, des progrès remarquables ont déjà été réalisés, que ce soit dans le domaine de l'électronique, de l'industrie, de l'environnement ou de la médecine.

La nanoscience est l'étude de matériaux à l'échelle nanométrique qui présente des propriétés, des fonctions et des phénomènes remarquables en raison de leur capacité à interagir avec l'environnement malgré ses petites dimensions.

Aujourd'hui, la protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont soucieux de le protéger.

D'une part, la production d'énergie repose sur des ressources dites non renouvelables telles que le gaz naturel, le pétrole, le charbon et même l'uranium, ce qui présente de grands risques pour la vie humaine et notre environnement. Et avec l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel conduisant à une augmentation croissante des besoins énergétiques.

Il existe actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont: l'hydroélectrique, la géothermie, l'éolien, la biomasse et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ces ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Ils sont donc disponibles indéfiniment tant qu'il brille.

En revanche, la technique la plus connue permettant la conversion directe de la lumière en électricité est certainement la technique de conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité réalisée à l'aide de semi-conducteurs comme le silicium le germanium ou

l'arséniure de gallium mais ces types de semi-conducteurs sont coûteux et nécessitent une haute technologie lors de leur fabrication.

À cette fin, une grande partie des activités de recherche vise à développer de nouveaux matériaux non toxiques peu coûteux pour améliorer l'efficacité des cellules solaires et ils sont moins chers.

Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane TiO_2 se distingue par ses propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet et la position de ses bandes de valence et de conduction adaptées à la catalyse d'un grand nombre de polluants.

Ainsi, dans cette étude, nous avons choisi l'un des plus importants des oxydes de métaux de transition qui représente une classe très intéressante de matériaux semi-conducteurs, largement connus, pour leurs applications technologiques importantes, notamment dans le domaine optique et électronique. . C'est le dioxyde de titane (TiO_2) qui a un grand potentiel technologique grâce à ses propriétés spécifiques.

Le dioxyde de titane se présente sous trois formes différentes : anatase, rutile et brookite. Le TiO_2 est actuellement le photocatalyseur le plus étudié, cependant, son activité photocatalytique est limitée.

D'autre part, l'un des problèmes les plus importants dans l'utilisation du TiO_2 pour diverses applications concerne sa gamme d'absorption optique. En effet, la plupart des applications du TiO_2 reposent sur l'absorption de l'énergie solaire. Cependant, le dioxyde de titane n'absorbe que les rayons ultraviolets du spectre solaire. Mais ceux-ci ne représentent qu'une faible proportion de l'énergie solaire reçue sur Terre d'environ 5%. Un nombre toujours croissant d'études ont donc pour but le décalage du seuil d'absorption optique du TiO_2 vers la région des longueurs d'ondes du visible (≥ 380 nm).

Pour surmonter ce problème, les chercheurs concentrent leurs travaux sur le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible. Récemment, Asahi et al. a proposé le dopage TiO_2 pour atteindre cet objectif. Depuis, de nombreux travaux de recherche se sont concentrés sur ce thème.

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par le code CASTEP, les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane à l'état pur et après dopage au TiO₂ par le germanium.

Ce mémoire sera développé en trois chapitres :

✓ Le premier chapitre est consacré à une description générale du dioxyde de titane, à l'état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bande électronique, ses caractéristiques optiques et ses différents domaines d'application. Enfin, nous terminons ce chapitre en dopant TiO₂.

✓ Le deuxième chapitre rappelle le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

✓ Le troisième chapitre détaille les calculs effectués et présente les résultats obtenus. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO₂ pur et la seconde porte sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO₂ dopé par le germanium.

Chapitre I
Généralités sur le
Dioxyde de titane
(TiO₂)

I.1.Introduction :

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau non toxique largement utilisé dans le monde, il présente une bonne adhérence, une excellente dureté mécanique, une bonne stabilité chimique, un fort indice de réfraction et une bonne transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ce matériau a fait l'objet de nombreuses recherches [1]

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe dans la nature pure sous diverses formes minérales telles que le rutile, l'anatase et la brookite ou en mélange avec de l'oxyde de germanium.



Figure I.1: Le minerai rutile [12].



Figure I.2 : Le minerai anatase [12].



Figure I.3 : Le minéral brookite [12].

I.2. Les propriétés structurales du dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous plusieurs formes dont trois principales sont le rutile (R-TiO_2), l'anatase (A-TiO_2) et la brookite (B-TiO_2). Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite) ont été observées [13].

Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux.

La structure rutile :

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, le maillage élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre. L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets (figure I.4.b). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (figure I.4.a) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [14]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV.

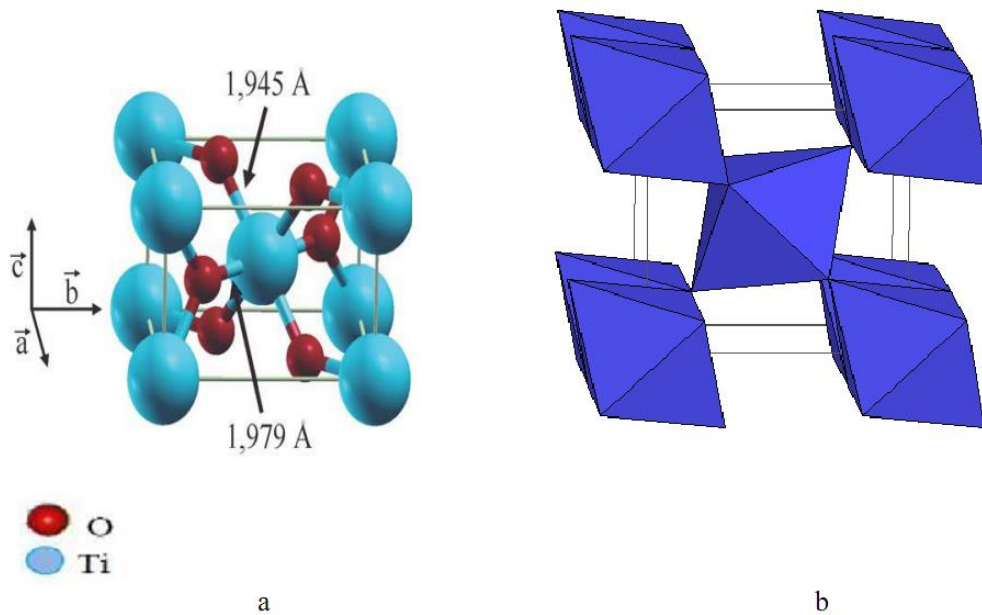


Figure I. 4 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 [12], (b) : L'octaèdre de rutile [15].

La structure anatase :

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (figure I.5.a) [16]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [17.18]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible automatiquement en rutile à une température d'environ 820°C [19].

Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite [12].

La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [20].

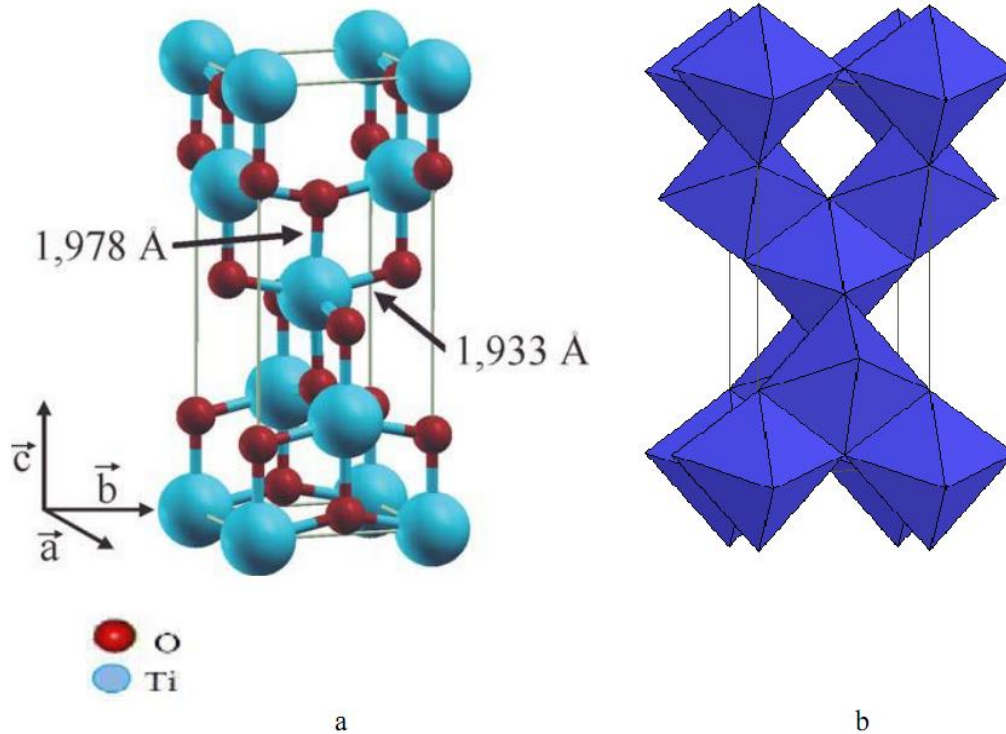


Figure I. 5 : (a) La structure cristalline de l'anatase [12], (b) l'octaèdre de l'anatase [15].

La structure brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est la brookite de la structure Orthorhombique avec une structure plus complexe [21] (figure I.6.a), Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. Parmi les phases de TiO₂ les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités [22,23]. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la dureté et la densité ; jusqu'à l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [24].

De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

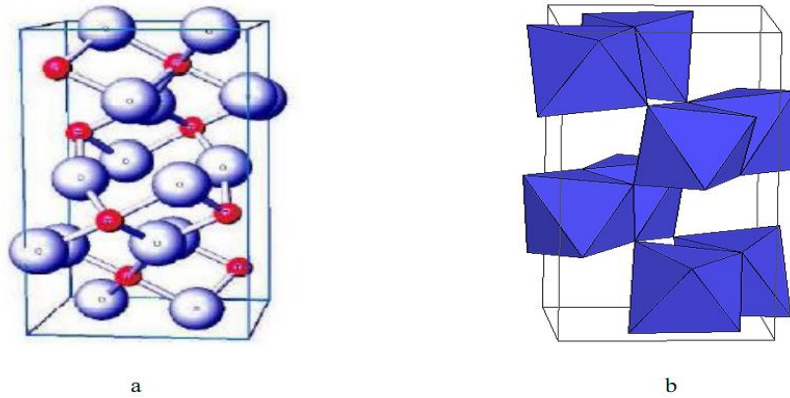


Figure I. 6 : (a) La structure cristalline de brookite, (b) : L'octaèdre de brookite [15].

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant : Tableau I.1: Propriétés structurales des polymorphes TiO₂ [15].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Polymorphe TiO ₂	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	P42/mnm	I41/amd	Pdca
Paramètres de maille (Å)	a = 4.594 b=2.958	a =b =3.785 c=9.514	a =5.447 b=9.184 , c=5.143
Z	2	4	8
Masse volumique (g.cm-3)	4.24	3.89	4.12

Transition de phases :

La structure rutile peut exister à toute température inférieure à 1870 C° qui est la température de fusion de TiO₂. Cependant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700 C°, suit a une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieure ou supérieures à 700 C° à savoir le type de pourcentage d'impuretés qui contient la matrice du TiO₂ [5].

Et aussi à hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile [12].

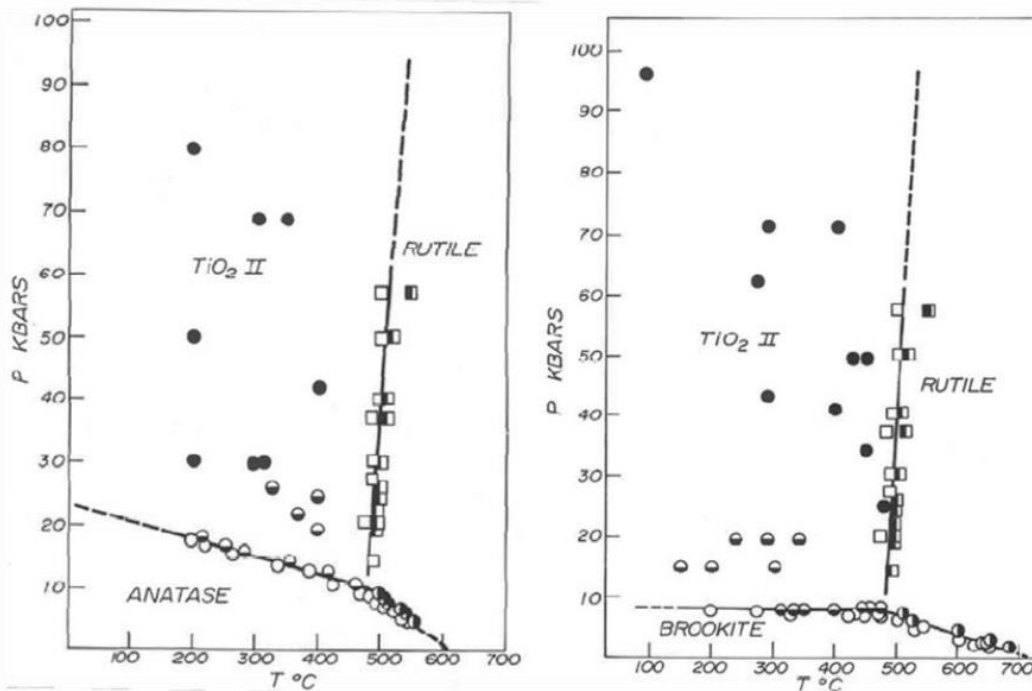


Figure I. 7 : Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) L'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO₂ de type II (type α -PbO₂) [12].

I.3. Propriétés électroniques du TiO₂ :

Les niveaux énergétiques de la bande de valence (BV) et les niveaux bas de la bande de conduction (BC) sont représentés dans la figure I.8. Le TiO₂ se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du rutile, d'anatase et de la brookite sont donc indirects, et ont pour valeur 3eV, 3.2 eV et 3.1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

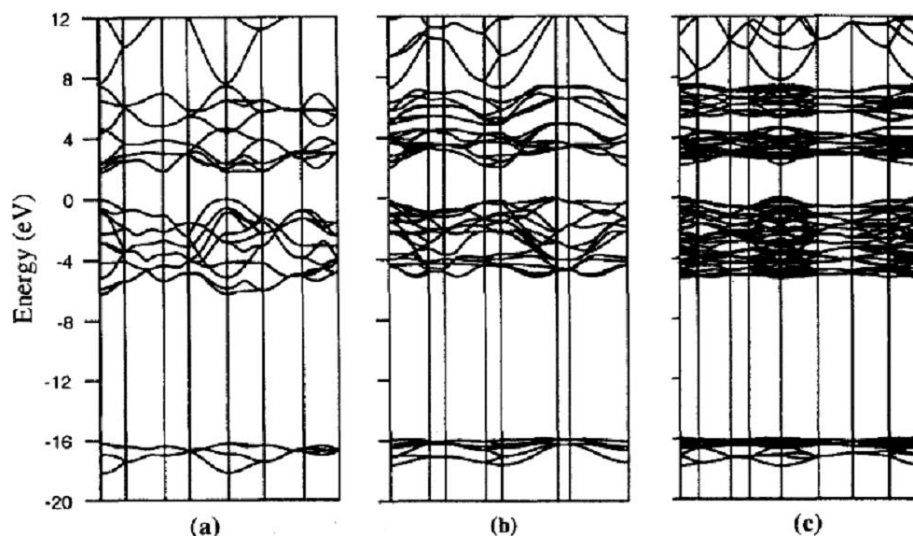


Figure I.8 : Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c) [3,5,10].

I. 4. Propriété optiques du TiO₂ :

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [28].

La figure (I.9) illustre l'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

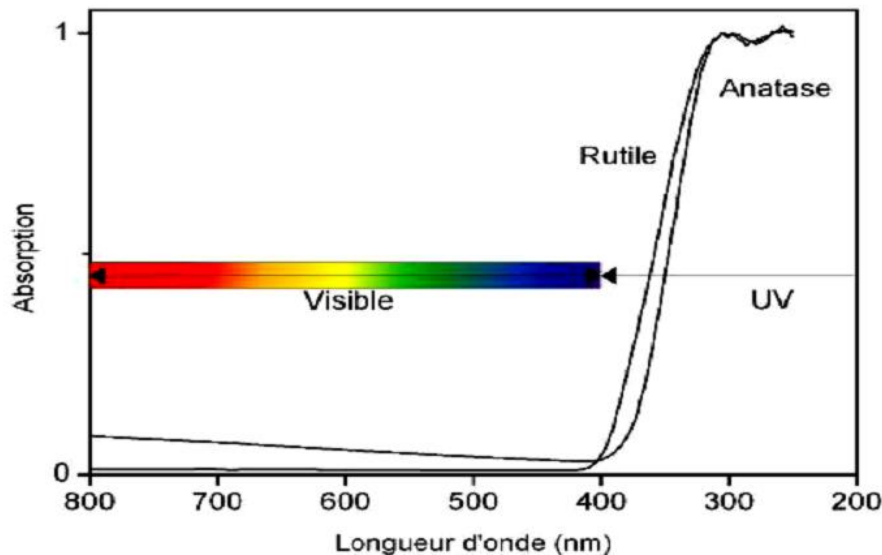


Figure I.9 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [29].

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme couche protectrice ou antireflet, le paramètre important dans ces applications est l'indice de réfraction. Plus l'indice de réfraction est élevé plus les performances optiques du matériau sont meilleurs. Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.2), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau I.2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂ [30].

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

Le TiO₂ en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [31].

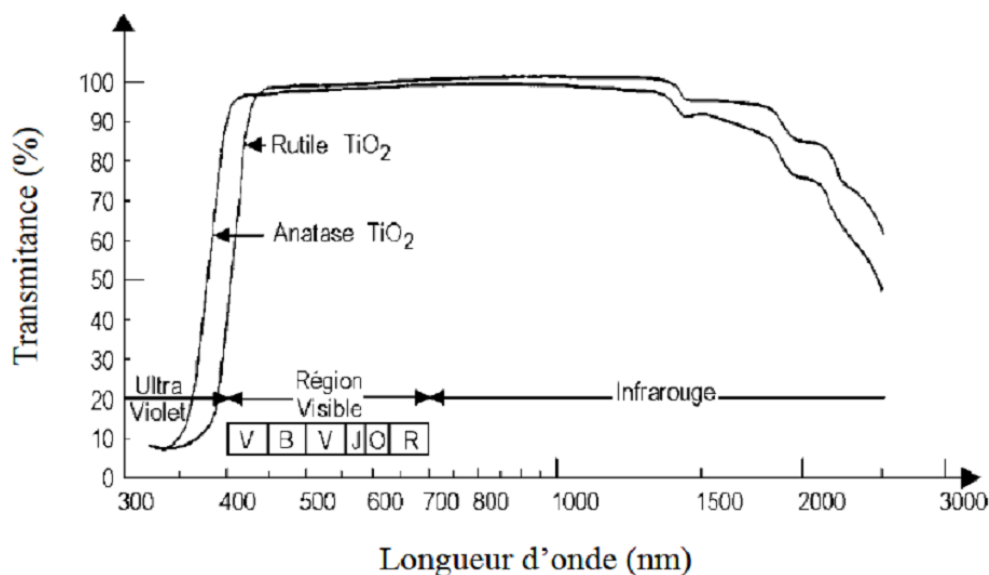


Figure I.10 : Spectre de réflectance du TiO₂ [31].

Propriétés magnétiques du TiO₂ :

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (Ferro) +magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde (O-DMS) avec ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) ont été intensivement étudiés ces dernières années pour leurs applications spintroniques potentielles [32,33]. Après la première découverte du RTFM dans le film mince de TiO₂ anatase dopé par Co Matsumoto et al. [34], plusieurs investigations expérimentales ont été effectuées sur le magnétisme des O-DMS basé sur TiO₂ dopé par des métaux de transition (TM), tels que Mn, Cr, Fe, et Ni etc. Bien que, des semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde au-dessus de la température ambiante ont été trouvés ferromagnétiques par quelques groupes de recherche. Différents oxydes en films minces, comme par exemple le dioxyde de titane TiO₂ dopés au cobalt, semblent présenter un comportement ferromagnétique à haute température. Néanmoins, des incertitudes persistent concernant la nature du ferromagnétisme dans le TiO₂. Il est en effet très difficile de démontrer sans ambiguïté que le comportement ferromagnétique observé est une caractéristique intrinsèque du matériau et non un effet extrinsèque lié à la présence de phases magnétiques parasites [35].

I.5 Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications dans plusieurs secteurs industriels, plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines comme la photocatalyse.

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les rayonnements UV grâce à ses propriétés optiques.

❖ Pigment :

Un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO_2 sont consommés dans le monde chaque année. Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques, encres [36]. Il entre également, pour la même raison, dans la composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le TiO_2 est un colorant alimentaire, le E 171 [37], la composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le TiO_2 est un colorant alimentaire, le E 171 [37].



Figure I.11 : TiO_2 comme (a) : pigment, (b) dans les médicaments (c) : dentifrice [38].

❖ Produits cosmétiques :

De par sa polyvalence et ses avantages naturels, le TiO_2 entre dans la composition de plus de 20 000 produits cosmétiques commercialisés ces cinq dernières années. On le trouve dans quasiment tous les produits présents sur le marché, notamment : les fonds de teint liquides et poudre, les poudres bronzantes, le mascara, le rouge à lèvres, les produits solaires [39].

Le TiO_2 est, à l'heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d'UV minéraux (à base de TiO_2 ou d'oxyde de zinc) [40].

❖ Les systèmes électrochromes :

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux [12].

Photocatalyseur :

Le principe de photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure I.12.

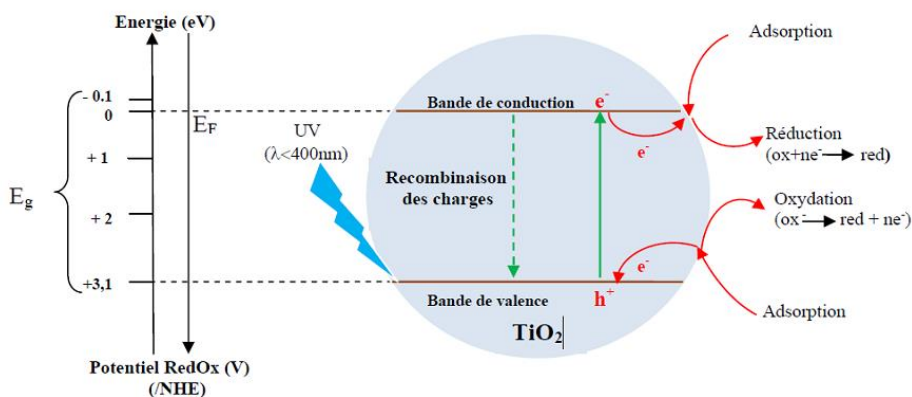
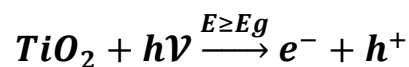


Figure I.12 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [41].

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH^* [42].

Le dioxyde de titane (TiO₂) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [43 ,44].

Les UV adsorbés à la surface du TiO₂ nanométrique permettent d’oxyder l’eau en O₂ et H₂ (phénomène connu sous le nom d’effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [45]).



Figure 1.13 : église du Jubilé à Rome, contenant du TiO₂ nanométrique dans son ciment [46].

Le tableau I.3. Résume les domaines d’applications du TiO₂ dans la photocatalyse [47]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante.

Tableau I.3 : Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse [42]

Catégorie	Application	Propriété
Système de purifications d’effluents	1-Ciment, vitre, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau.. 2-Purificateur d’air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines 3-Papier peint, abat-jour de fenêtre	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d’opération, outils, Uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

I.6 Le dopage du dioxyde de Titane :

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents liquides et gazeux [49].

Parmi les polymorphes du TiO_2 , l'anatase, par exemple, est la phase la plus active photocatalytiquement [20]. Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie (photocatalyse, production d'énergie, cosmétiques...), est limité quant à son utilisation dans le domaine visible. En effet, en raison de la valeur élevée de son band gap (3,2 eV), le dioxyde de titane n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV (≤ 390 nm).

La région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire, alors que la partie visible du spectre représente environ 50 % [50].

Références :

- [1] FRAUCENE Henia, Mémoire de Magister, « Effet de la température (Traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO_2 nanotube ». Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [3] 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.
- [5] KEBAILI Selma, Mémoire de Master, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO_2 , le 02 juillet 2017.
- [10] V. Guidi, "Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 57, no. 1-3, pp. 197-200, Sep. 1999.
- [12] HANINI Faouzi, Thèse Présentée pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO_2 élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014
- [13] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. *Surface Science Reports* 63 (2008) p.515.

- [15] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [16] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [17] Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [18] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p.6716.
- [19] R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York, (1968).
- [20] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [21] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [22] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) p.1358.
- [23] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, Mater. Lett. 59 (2005) p.3820.
- [24] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [28] C M. Leroy, thèse de Doctorat, « Films mesoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopés Eu^{III} De la localisation des ions Eu^{III} à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [29] 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.
- [30] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, Afrique Science, 10(1) (2014) 10.
- [31] Rabah AZOUANI, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, université Paris, (2009).
- [32] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.

- [33] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) R59.
- [34] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 29 (2001) 854.
- [35] ABDELLAOUI Ibrahim, Mémoire Magister, « Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO₂ et HfO₂. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.2011.
- [36] Demilecamps L, Andre H : Le projet PICADA. *Travaux* 2005, 821 :69-73.
- [37] Alberts B, Johnson A, Lewis Jea : The extracellular matrix of the animals. In *Molecular Biology of the Cell*. 4th éditions. New York : Garland Science ; 2002 : 692-713.
- [38]<https://www.google.com/search?q=E+171+dans+médicament+photo&source=lnms&tbnisch&sa...photo> .
- [40] Sambandan DR, Ratner D: Sunscreens: an overview and update. *J Am Acad Dermatol* 2011, 64 :748-758.
- [41]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129
- [42] Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. *Génie des procédés*. Université Paris-Nord – Paris XIII, 2009. Français.
- [43]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129.
- [44] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., *Chem. Rev.*, 1995.
- [45]. Rossi EM, Pytkkanen L, Koivisto AJ, Vippola M, Jensen KA, Miettinen M, et al.
- [46] http://img.planet.fr/01_planet/voyage/monde/eglises%20insolites/Jubilee%20Church_flickr_visionet.jpg, consulté en ligne le 19 juillet 2011.
- [47] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A., *Surface Science Reports*, 2008. 63(12) :p. 515-582.
- [49]. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N. ,*Chem. Mater.* , 2005. 17 : p. 2596.

[50] Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2015. Français. <NNT :

[51] LAIDI Khadra, mémoire de Master 2019, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO₂ dopé Fe, Au

Chapitre II
Etude Théorique

II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

II.1.1 Introduction :

Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, parmi les méthodes qui existent : les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) [1- 2] est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la physique de la matière condensée. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas [3] et Enrico Fermi [4] à la fin des années 1920. Néanmoins il a fallu attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [5,6] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock [7,8] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs.

Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables, il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps.

II.1.2 Problème à N-corps :

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [9].

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [10].

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

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{U}_T \quad (\text{II. 2})$$

L'opérateur hamiltonien peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 3})$$

dans laquelle les termes

$$\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{U}_{nn}, \hat{U}_{ee}, \hat{U}_{ne}$$

sont respectivement :

L'énergie cinétique des N noyaux de masse m :

$$\hat{T}_n = \sum_I -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_I}{2M}$$

L'énergie cinétique des M électrons de masse me :

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{2m}$$

L'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$\hat{U}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{+Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

L'interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$\hat{U}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

L'interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$\hat{U}_{ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{-Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

Où $\hbar = h/2\pi$, où h est la constante de Planck, m étant la masse d'un électron, M la masse du

noyau et Z la charge. R_I et r_i désignant respectivement les vecteurs positions nucléaires et électroniques.

La solution de l'équation (II-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais la question c'est : Comment résoudre le problème à plusieurs corps ?

Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ?

Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation.

Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. Donc il faut chercher une approximation supplémentaire par chance. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [11].

II.1.3 L'Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a un grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds, donc mobilité plus réduite). Par conséquent, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, nucléaire et électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où $\Psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre

l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$\hat{H}_e = T_e + U_{ee}(\vec{r}) + U_{nn}(\vec{r}) + U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.7})$$

Maintenant le problème est purement électronique et néglige les vibrations du réseau. Cependant le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II-7) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides, et la DFT est altérée par la négligence des effets de corrélations électroniques mises en évidence.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [12]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

P. Hohenberg et W. Kohn [5] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [3,4]). Cette formulation basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn:

- ❖ **Premier théorème :** L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) est utilisé pour l'établissement d'une correspondance entre la densité de charge ρ d'un système de N particules en interaction à l'état fondamental et le potentiel externe de ses noyaux $U_{ext}(\vec{r})$.

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})].$$

Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 8})$$

Où $\int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 9})$$

Où $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$. Les expressions de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

❖ **Deuxième théorème :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons $F[\rho(\vec{r})]$ possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à

la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II. 10})$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 11})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental

pour un potentiel extérieur donné.

Mais, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.1.5 Les équations de Kohn-Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [6] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 12})$$

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + U_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II. 13})$$

Avec $T_e(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i

l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent un potentiel effectif

$U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = U_H(\mathbf{r}) + U_{\text{XC}}(\mathbf{r}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 14})$$

Avec $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, $U_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $U_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux derniers termes s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$U_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.15})$$

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.16})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_H(\rho(\mathbf{r})) + U_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + U_{ext}(\rho(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec : $i = 1 \dots N$.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.17), appelés équations de Kohn-Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.1.6 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne fait, absolument, pas intervenir la charge de l'électron. La théorie de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La correction de self-interaction c'est le troisième effet qui sert à corriger les erreurs

induites par le fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique.

En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.1.7 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), où l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] d\vec{r} \quad (II.19)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.20)$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures

ε_{xc}

de paramétrage comme celles de Wigner [13], Ceperly et Alder [14], Perdew et Zunger [15], Kohn et Sham [16], Hedin et Lundqvist [17] et Perdew et Wang [18].

Mais, L'Approximation de la Densité Locale

permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande

d'énergies interdites des semi-conducteurs (le gap) et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott- Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II.1.8 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [1920] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité

$\rho(\vec{r})$ alors que dans $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla \rho(\vec{r})$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

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

Il existe plusieurs versions de la GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [21-22] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23-24].

❖ L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

L'approximation PBE [25] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (\text{II. 22})$$

$s = |\nabla|/(2k_F\rho)$ est la réduction de gradient avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$.

$$\varepsilon_x^{\text{PBE}}(\rho(\vec{r}),s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{\text{PBE}}(s(\vec{r})) \quad (\text{II.23})$$

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{\text{PBE}}(s,y) \quad (\text{II.24})$$

$J^{\text{PBE}}(s,y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, rappelons que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcul et du système que l'on traite. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA mais pour des largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs, restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II.1.9 Modèle d'Hubbard : DFT+U :

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte.

Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci est en contradiction avec la deuxième règle de Hund associée à la polarisation

orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [26-29]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [28], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II. 25})$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n)$. où J

représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions

d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner.

Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [28-29] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II. 26})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence

($U_{eff} = U - J$).

II.1.10 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 27})$$

Dans laquelle $\Phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les c_{ij} , les coefficients de développement.

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II. 28})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 29})$$

Avec : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsque la convergence est obtenue, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

II. 2.1. Le code CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [30] Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du CASTEP et commercialise par Biovia. Son programme est basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Avec CASTEP on peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potentiel et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA : Local Densité Approximation) ou l'approximation généralisée de gradient (GGA : Generalized Gradient Approximation).

II.3. Les propriétés physiques

II.3.1. Propriétés Electroniques :

Selon les propriétés électriques des semiconducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV) *Figure (II.1)*. Les semiconducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ) et les semiconducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haute symétrie de BZ. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques.

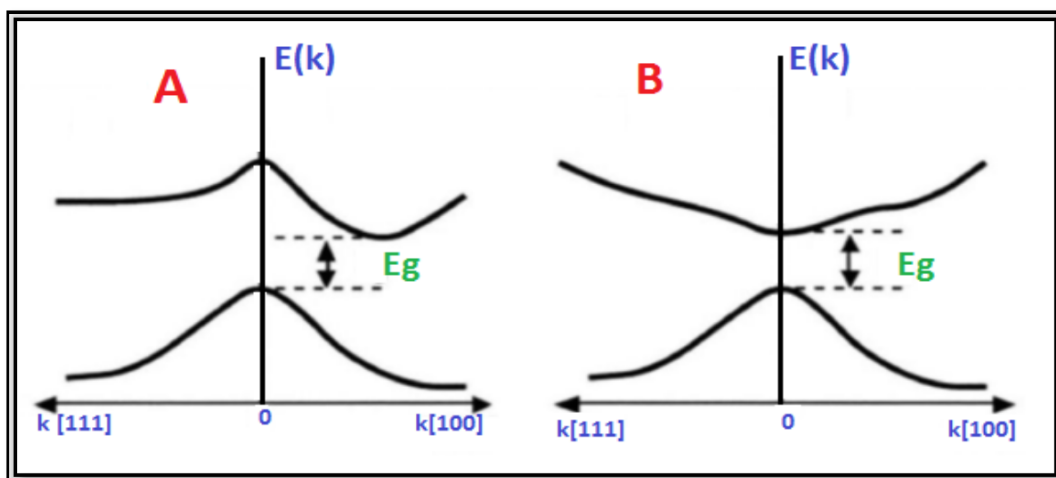


Figure (II.1) : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

II.3.2. Les propriétés optiques :

Les processus optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés en un certain nombre de paramètres qui peuvent être décrits par les propriétés des systèmes à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans cette section, nous présentons les processus optiques à un niveau microscopique. Au niveau de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ (où ω est la fréquence angulaire) est étroitement liée à la structure de bande. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ a été dérivée de la méthodologie PAW par une sommation sur les bandes de conduction [31].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} + \omega) \times \langle u_{ck+\varepsilon_1 q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+\varepsilon_1 q} | u_{vk} \rangle^* \quad (\text{II.33})$$

Où Ω est le volume de la maille élémentaire, les indices \mathbf{c} et \mathbf{v} se réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, w_k est le poids du vecteur k-points, ε_{ck} et ε_{vk} sont les niveaux d'énergie, u_{ck} est la partie périodique de la cellule des fonctions d'onde au k-point k et e_1 et e_2 sont les composantes du vecteur unitaire.

Dans l'équation ci-dessus les transitions sont fabriquées à partir des états occupés et des états inoccupés dans la première zone de Brillouin, les vecteurs d'ondes k sont fixés. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'analyse sont reliés par la relation Kramers-Kronig [32,33].

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est dérivée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ et donne:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} \quad (\text{II.34})$$

Avec P représente la valeur principale de l'intégrale.

L'équation de la réflectivité est donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{II.35})$$

Les spectres de perte d'énergie $L(\omega)$, l'indice de réfraction n et la formule du coefficient d'extinction k sont présentés ci-dessous.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{II. 36})$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 37})$$

$$k = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 38})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ et est donné par l'équation (II.46):

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (\text{II. 39})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est calculé directement à partir de la fonction diélectrique par la formule suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega}{c} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 40})$$

La transmittance et l'absorbance sont reliés par l'équation suivante :

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (\text{II. 41})$$

II.3.3. Approximation des pseudo-potentiels :

Deux classes de méthodes existent pour le calcul du potentiel électrons-noyau : les méthodes tous électrons (Full potentiel) qui traitent explicitement tous électrons dans le système, et les méthodes des pseudo-potentiels. Nous nous intéressons dans la suite de ce chapitre qu'à l'approche pseudo-potentiel utilisée dans notre étude. Les pseudo-potentiels (PPs) permettent simplement de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale afin d'alléger et donc faciliter le calcul. Cela est possible grâce à la nature des orbitales électroniques autour du noyau atomique. Les électrons les plus internes, situés sur des orbitales très concentrées autour du noyau, appelés électrons de cœur ne participent pas à la chimie du système puisqu'une liaison chimique est basée sur le recouvrement d'orbitales périphériques menant à la mise en commun d'électrons. Ces derniers sont appelés électrons de valence, et c'est leur répartition dans l'espace qui sera prise en compte dans la fonction $\rho(r)$. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_c propre à chaque atome, le pseudo-potentiel va donc reproduire le comportement des électrons de valence et la chimie ainsi induite, tout en allégeant la partie numérique. À son tour, cette approximation a fait ses preuves et est largement utilisée de nos jours pour la mise en œuvre de calculs DFT. Concernant les métaux, les pseudo-potentiels à partir d'ondes planes ont fait leurs preuves pour modéliser ce type de systèmes. L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En de hors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure II.2).

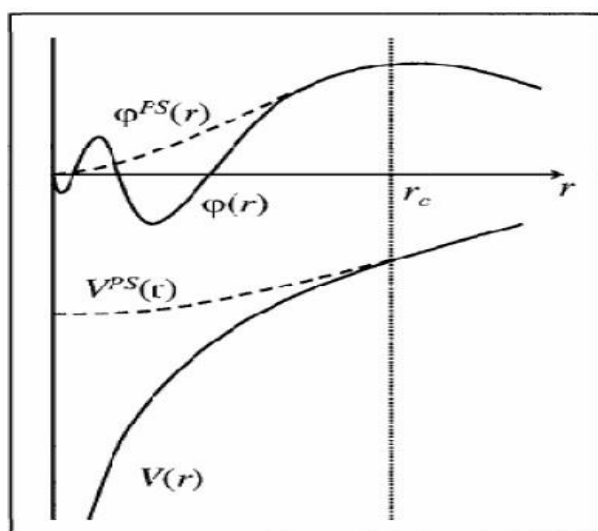


Figure II.2 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du

pseudopotentiel (ligne discontinue).

Il existe plusieurs formalismes de pseudo potentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [34], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation 32) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [35] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [36]

Références :

- [1] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [2] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [3] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [7] D.R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III", *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), 89, 111, 426.
- [8] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] P.M.A. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [10] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.

- [11] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [13] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [14] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [16] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [19] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668.
- [20] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* 172 (1991), 1-6.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [23] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [25] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105, (1996) 9982.
- [26] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* 44 (3) (1991), 943-954.
- [28] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [29] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface
- [30]. Payne, M.C., et al., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 1992. 64(4): p. 1045.

- [31] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Physical Review B*, 73 (2006) 045112.
- [32] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:1372, (1993) 20.
- [33] C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [34] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [35] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [36] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.
- [37] Benziane Sihem, Mémoire de master de 2019, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques de composé ternaire de type chalcopyrite CuAlSe₂

Chapitre III

Résultats et Discussions

III. Résultats et Discussion :

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- ✓ Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane à l'état pur.
- ✓ Dans la seconde partie, nous exposons une étude des propriétés structurales et électroniques ainsi que des propriétés optiques du TiO₂ dopé par Ge avec différentes concentrations.

III.1. Etude du dioxyde de titane à l'état pur :

III.1.1. Détails de calcul :

Il est important de rappeler que l'étude de simulation menée dans ce mémoire est basée sur un calcul *ab initio* comme il est présenté dans le code CASTEP. Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [1]. Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 pour simuler les propriétés électroniques. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt [2]. Avant de calculer les propriétés électroniques et optiques, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et nombre de point N_{kpt} (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin).

III.1.2 . Choix de paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} :

Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de k points dans la zone réduite de Brillouin. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système, on varie l'énergie (E_{cut}) et on détermine l'énergie totale puis on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie $E_{cut-off}$. Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de $1 \times 1 \times 1$ à $4 \times 1 \times 1$.

III.1.3. Propriétés structurales :

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (Ecut et k point). On passe à l'étape d'optimisation de la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond une énergie totale minimale, c'est-à-dire minimiser les composantes des forces exercées sur chaque atome de solide dite forces d Hellman Feynman[3]. On varie les paramètres de maille (a, b, c) et les coordonnées des ions (x, y, z) de la structure proposée par Bodnar [4] pour le matériau TiO₂. Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

(BFGS) [5] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : $5 \cdot 10^{-6}$ eV/atome
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å°
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02 GPa
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : $5.0 \cdot 10^{-4}$ Å.

Nous avons traité les états : O : $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

comme étant des états de valence (TiO₂).

III.1.4. Propriétés électroniques :

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie d'un matériau autour le maximum et le minimum de la bande de valence et celle de conduction, respectivement, nous permettons d'analyser les propriétés optiques, le transport électroniques et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les éléments de ce matériau. Ces diagrammes de bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent le vecteur d'onde K, le long d'un direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin (ZB). La connaissance de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour les applications électroniques.

III.1.5. Structure des bandes d'énergie :

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités totales et partielles d'états pour le composé (TiO₂) avant le dopage .On a 6 atomes (4 atomes d'oxygène et 2 atomes de titane)

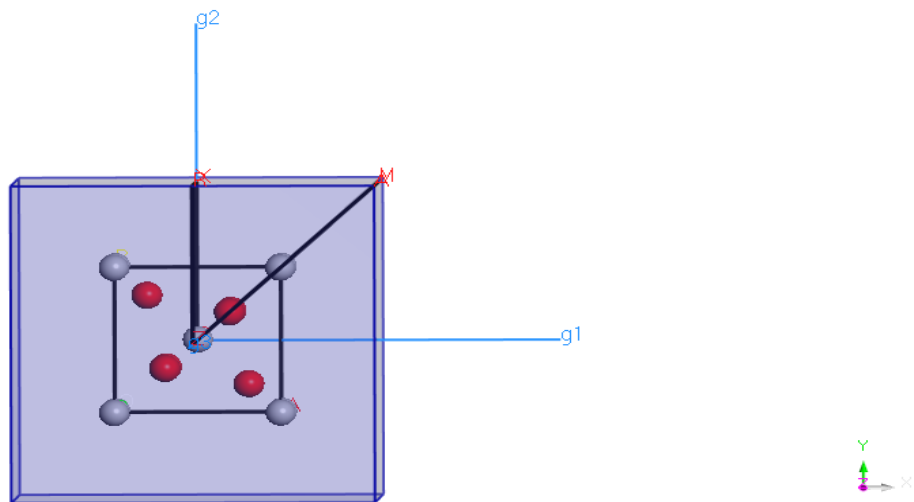


Figure (III.1) La première zone de Brillouin de la structure polymorphe

La Figure (III.1) représente la structure de bande d'énergie de composé (TiO_2), en utilisant l'approche GGA-PBE. La Figure (III.2) montre que le maximum de la bande de et le minimum de la bande de conduction est situé au même point , donnant un gap direct de 1.861 eV. Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ce matériau, nous avons adopté une deuxième approche.

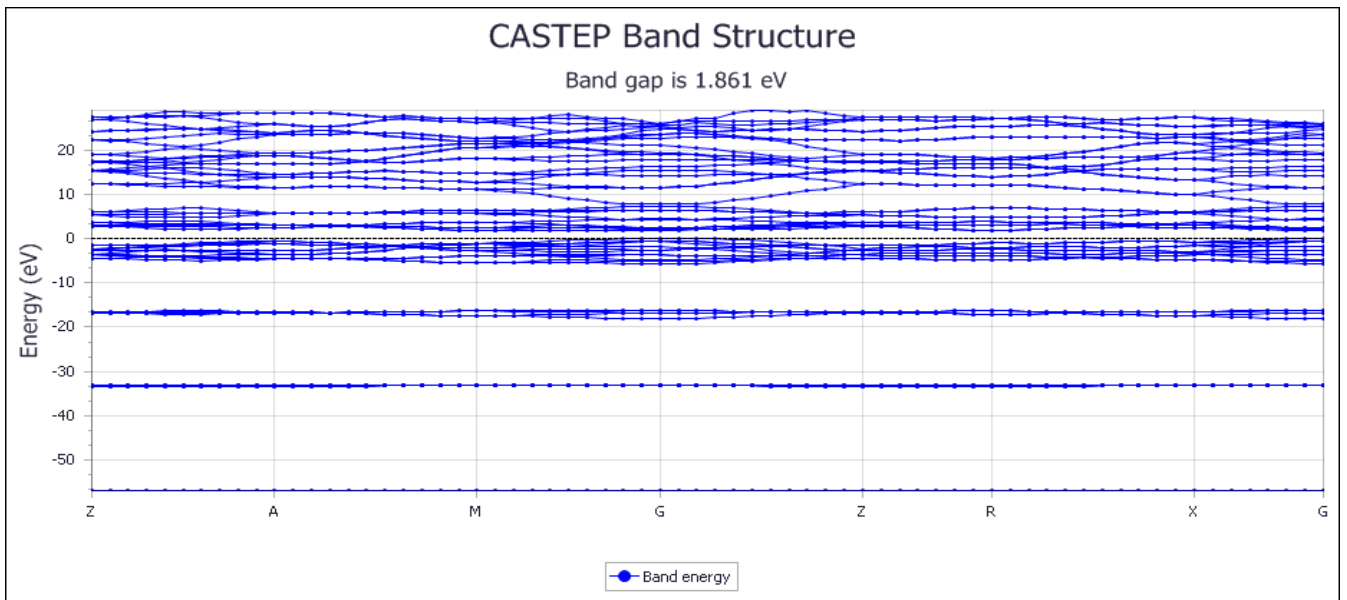


Figure (III.2) : structure de bande d'énergie du (TiO_2) calculés par LDA+U

III.1.6. Densité d'état électronique :

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par l'approximation LDA+U de la phase rutile du dioxyde de titane dans la structure cristalline considérée sont illustrées sur la figure ci-dessous, le niveau de fermi séparant la bande de valence BV et la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E=0$). Le calcul de la densité d'état partielle obtenu par l'approximation GGA-PBE est représenté dans la **Figure (III.3)** pour la phase Tétragonale. Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale et partielle trouvées de TiO_2 , que la région de la bande de valence $[-57.5,0]$ eV au-dessous de E_F est dominée par quatre pics intenses des états du O-2p. Dans ce même intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d.

La bande de conduction $[1.5,28]$ eV au-dessus de E_F est une mixture de faible contribution des états O : $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

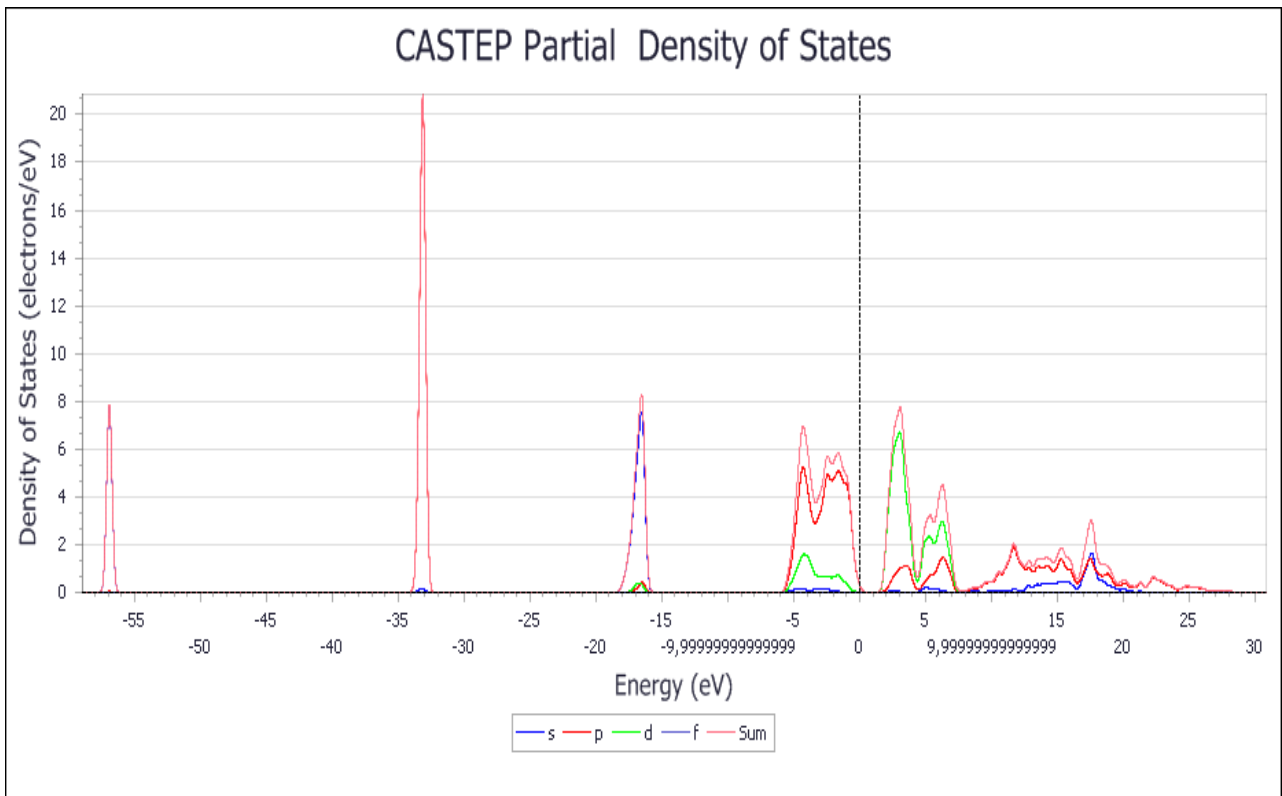


Figure III.3.a

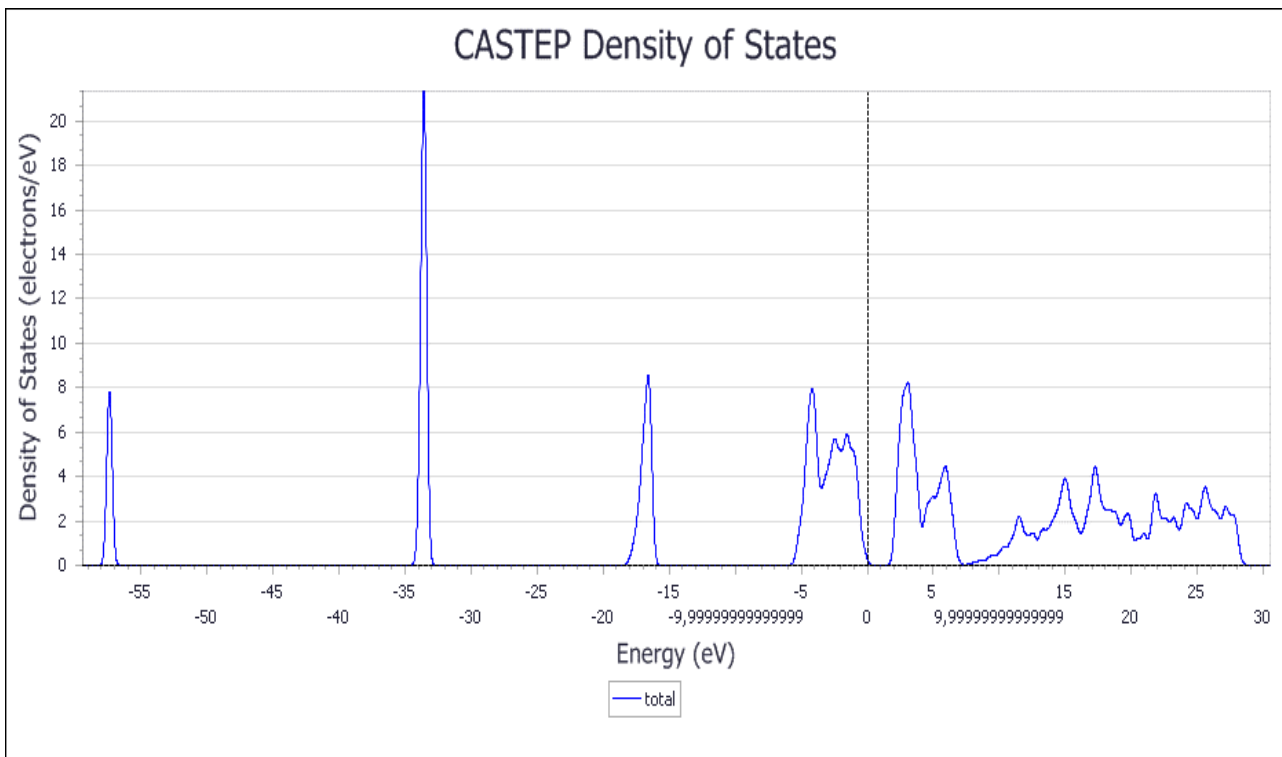


Figure III.3.b

Figure III.3 : les figures (Figure III.3.a et Figure III.3.b) représentent respectivement les densités d'états électroniques totale et partielle du composé TiO_2

III.2. Etude des propriétés structurales, électroniques et propriétés optiques du dioxyde de titane dopé par le germanium :

Après l'étude des propriétés structurales, électroniques du dioxyde de titane à l'état pur, nous nous sommes passé à l'examen des propriétés, structurales, électroniques, et propriétés optiques , la stabilité énergétique du TiO₂ dopé par le germanium avec différentes concentrations (12.5% , 25% , 37.5% , 50% , 62.5% , 75% , 87 .5%) .

III.2. 1. Structure des bandes d'énergie :

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités totales et partielles de TiO₂ dope par Ge .

La configuration chimique de (Ge) et : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^2$

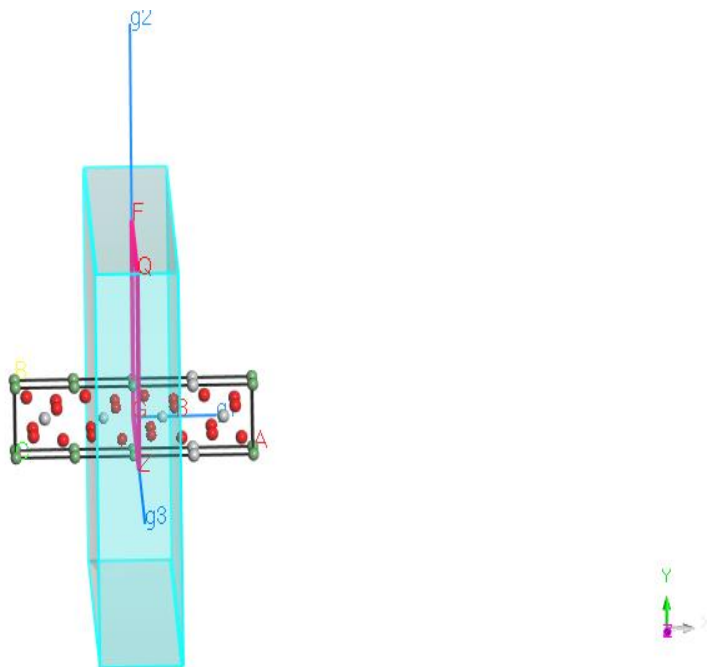


Figure III.4: Structures cristallines du TiO₂ en phase rutile dopé par Ge .

La Figure (III.5) représente la structure de bande d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielle du composé TiO₂ dope par Ge(12.5%), en utilisant l'approche GGA-PBE

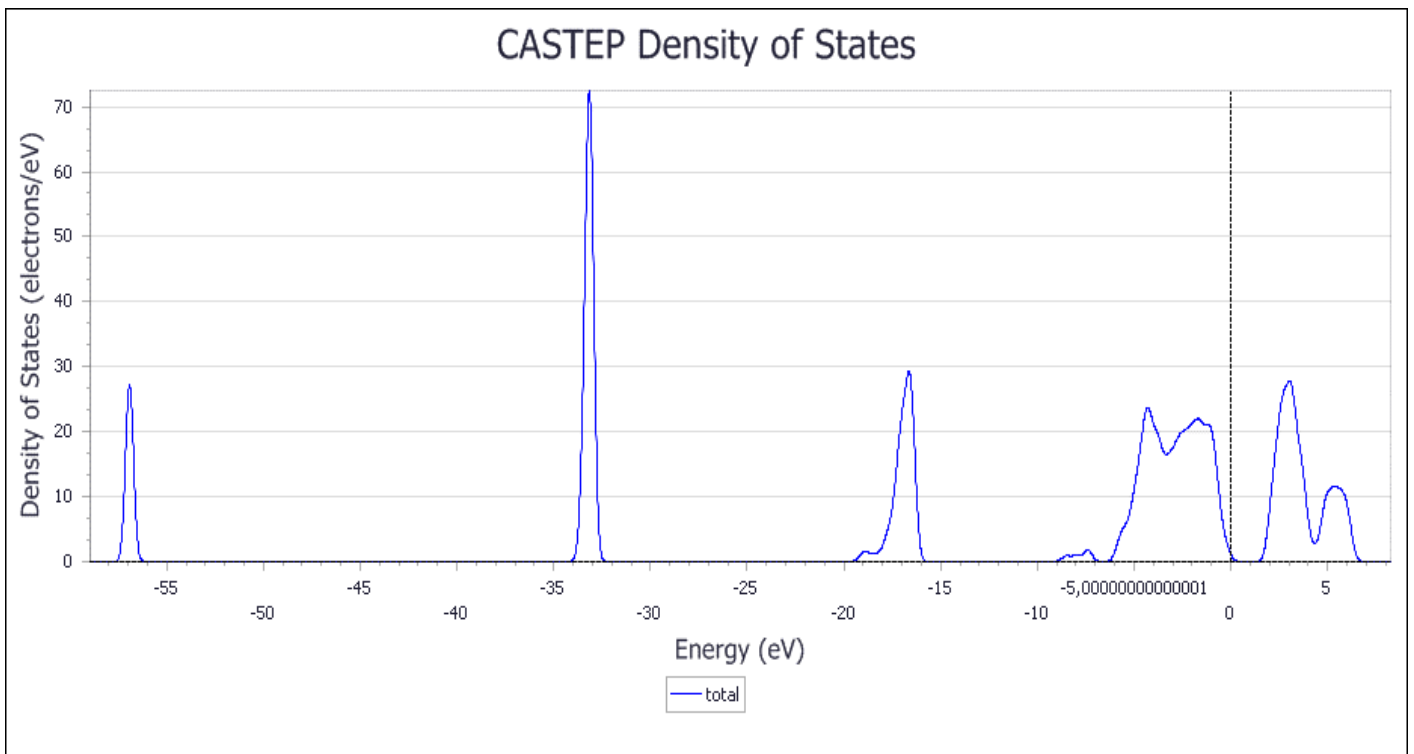
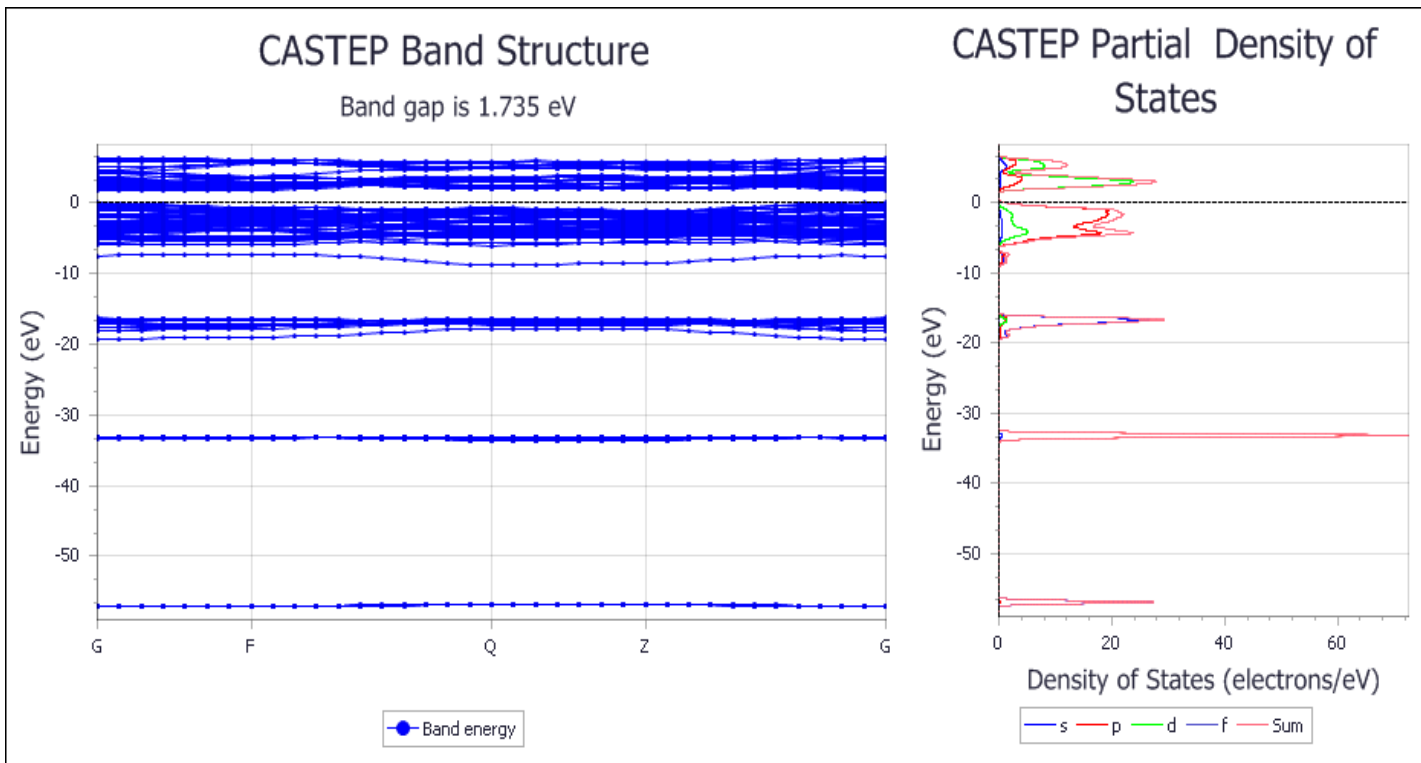
nous remarquons qu'elle a un gap direct . Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale et partielle trouvées de O₁₆Ti₇Ge, que la région de la bande de valence [-57.5,0] eV au-dessous de E_F est dominée par quater pics intenses des états.

Premier pic [-57.5,-56] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 28 e/ev . Le pic [-34,-32] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 73.33 e/ev. Le troisième pic [-19.5,-16] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 30 e/ev

Le quatrième pic[-10,0] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic 23.33e/ev.

La bande de conduction [1.4,7] eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$ la hauteur de pic est 28.1 e/ev



La Figure (III.5) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale et du composé TiO_2 dopé par Ge(12.5%)

Figure (III.6) représente la structure de la bande d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielle du composé TiO_2 dope par Ge(25%)

nous remarquons qu'elle a un gap direct. Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale et partielle trouvées de $\text{O}_{16}\text{Ti}_6\text{Ge}_2$, que la région de la bande de valence $[-57.5,0]$ eV au-dessous de E_F est dominée par quatre pics intenses des états

Premier pic $[-57.5,-56]$ état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 23.33 e/ev

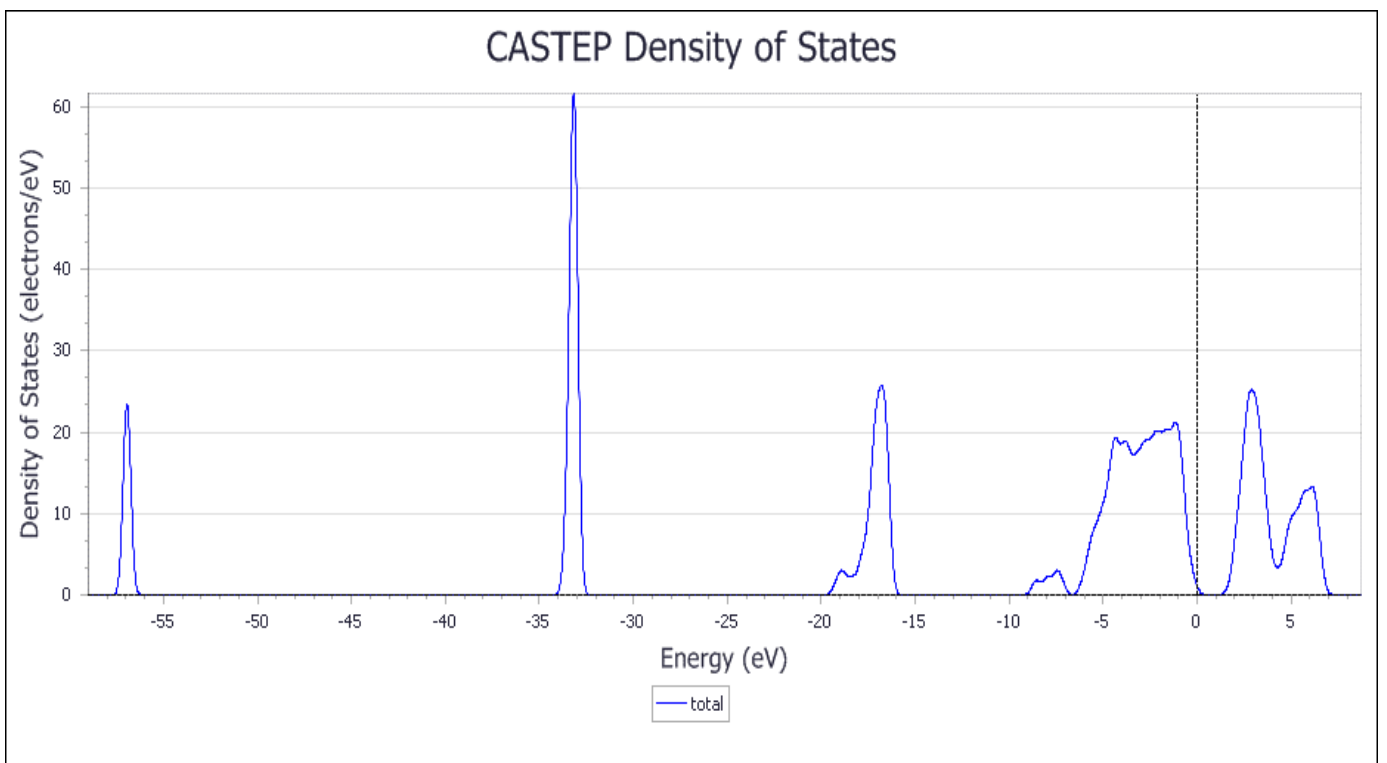
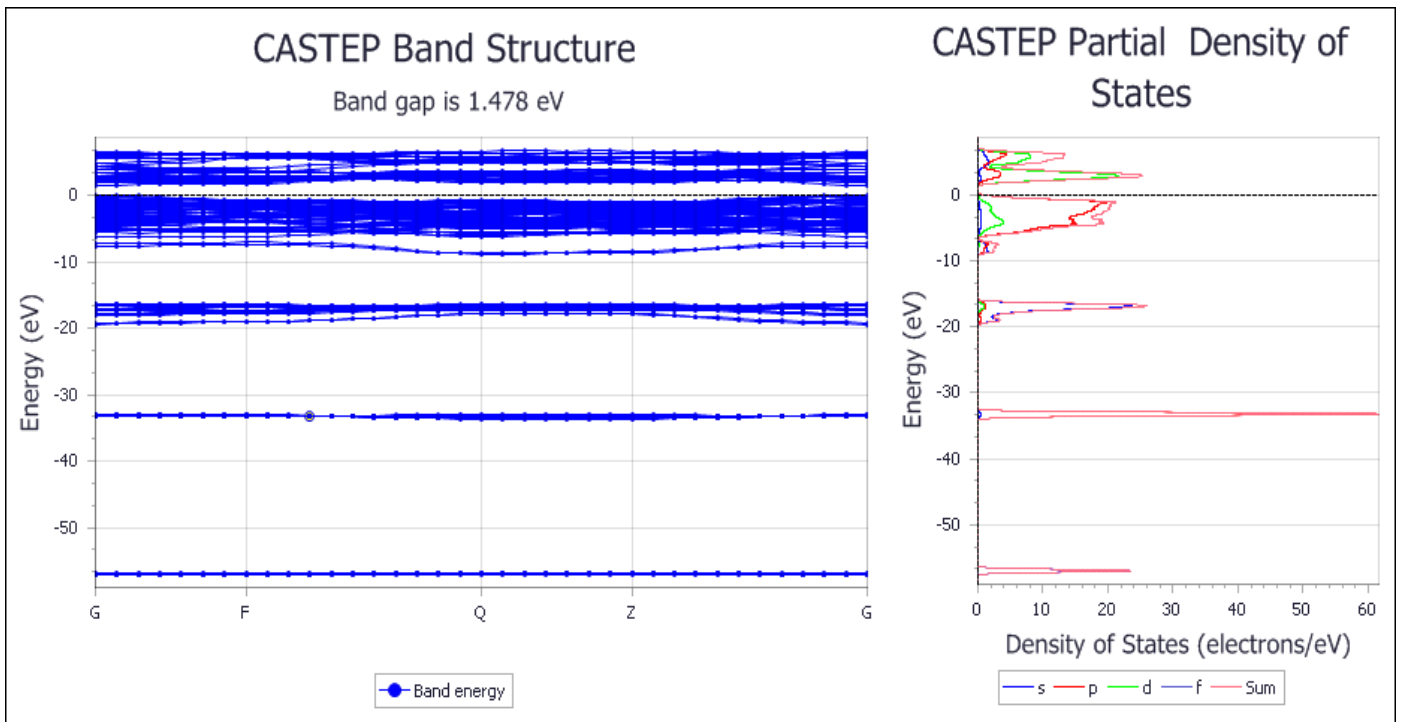
Le pic $[-34,-32]$ état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 61.66 e/ev

Le troisième pic $[-19.5,-16]$ état O-2p et Ge-4p. Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d. La hauteur de pic est 26e/ev

Le quatrième pic $[-9,0]$ état O-2p et Ge-4p. Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d. la hauteur de pic est 21e/ev

La bande de conduction $[1.4,7]$ eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$. La hauteur de pic est 23.1 e/ev



La Figure (III.6) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(25%)

Pour la Figure (III.7) pour le TiO_2 dopé par Ge(37.5%)

$\text{O}_{16}\text{Ti}_5\text{Ge}_3$, la région de la bande de valence [-57.5,0] eV nous constatons aussi 4 pics

Premier pic [-57.5,-56] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 20 e/ev

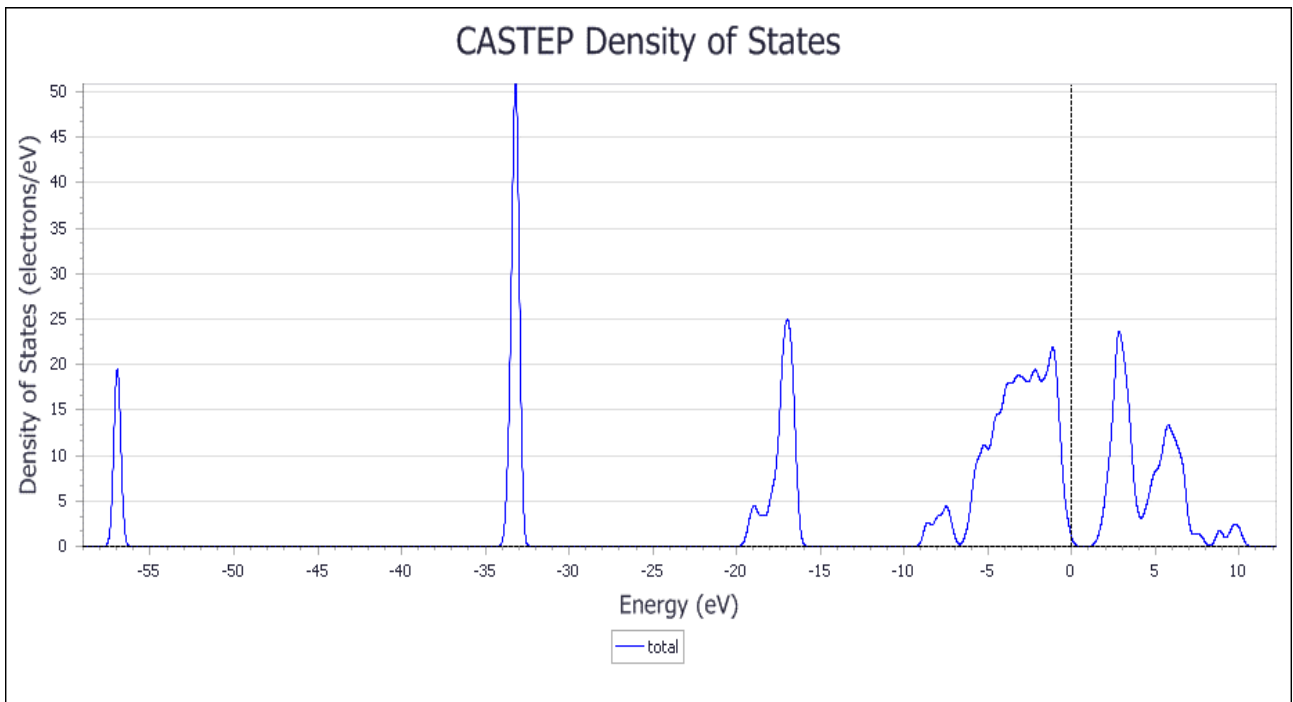
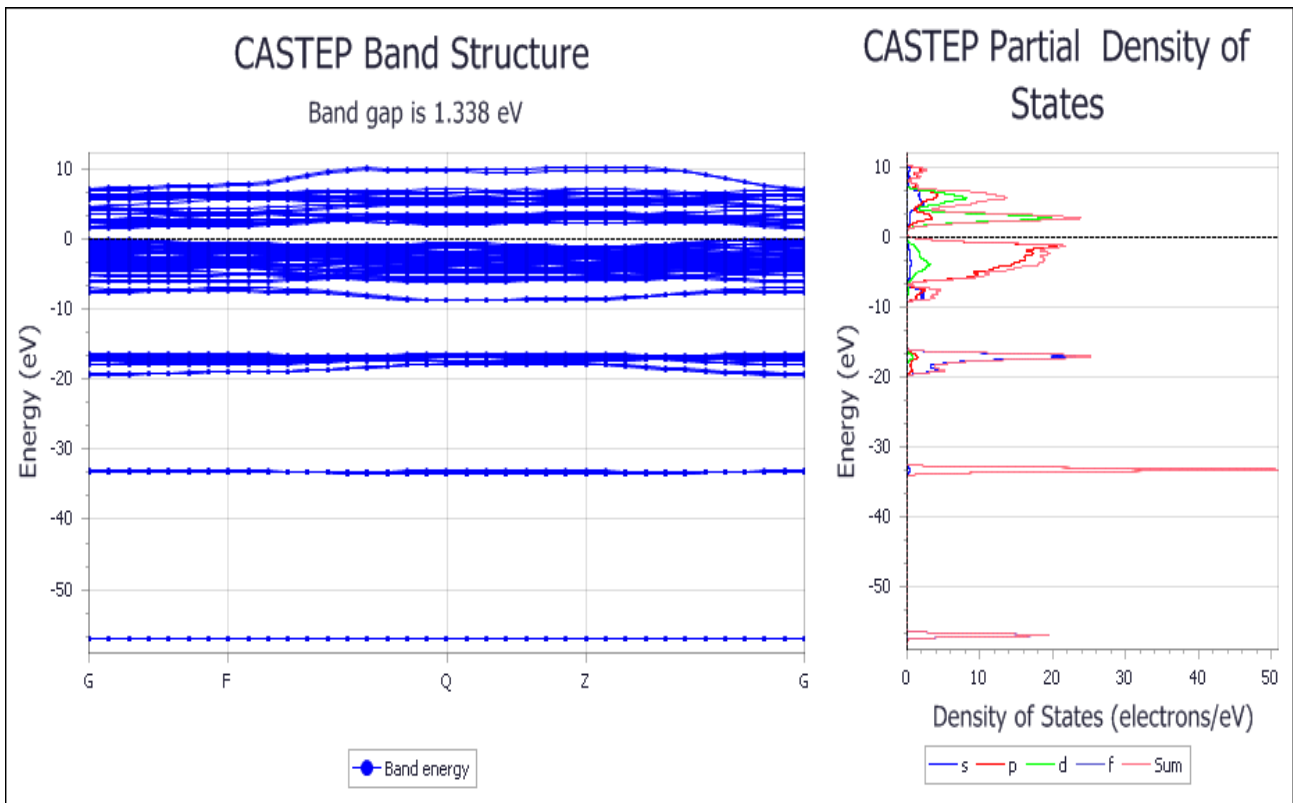
Le pic [-34,-32] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 51.66 e/ev

Le troisième pic [-19.5,-16] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note une faible contribution des états du Ti-3d . La hauteur de pic est 25 e/ev

Le quatrième pic [-9,0] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 21.66e/ev

La bande de conduction [1.4,10.5] eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$. La hauteur de pic est 23.66 e/ev



La Figure (III.7) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(37.5%)

Pour la Figure (III.8) pour le TiO_2 dopé par Ge(50%)

$\text{O}_{16}\text{Ti}_4\text{Ge}_4$, la région de la bande de valence $[-57.5,0]$ eV nous constatons aussi 4 pics

Premier pic $[-57.5,-56]$ état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 15.66 e/ev

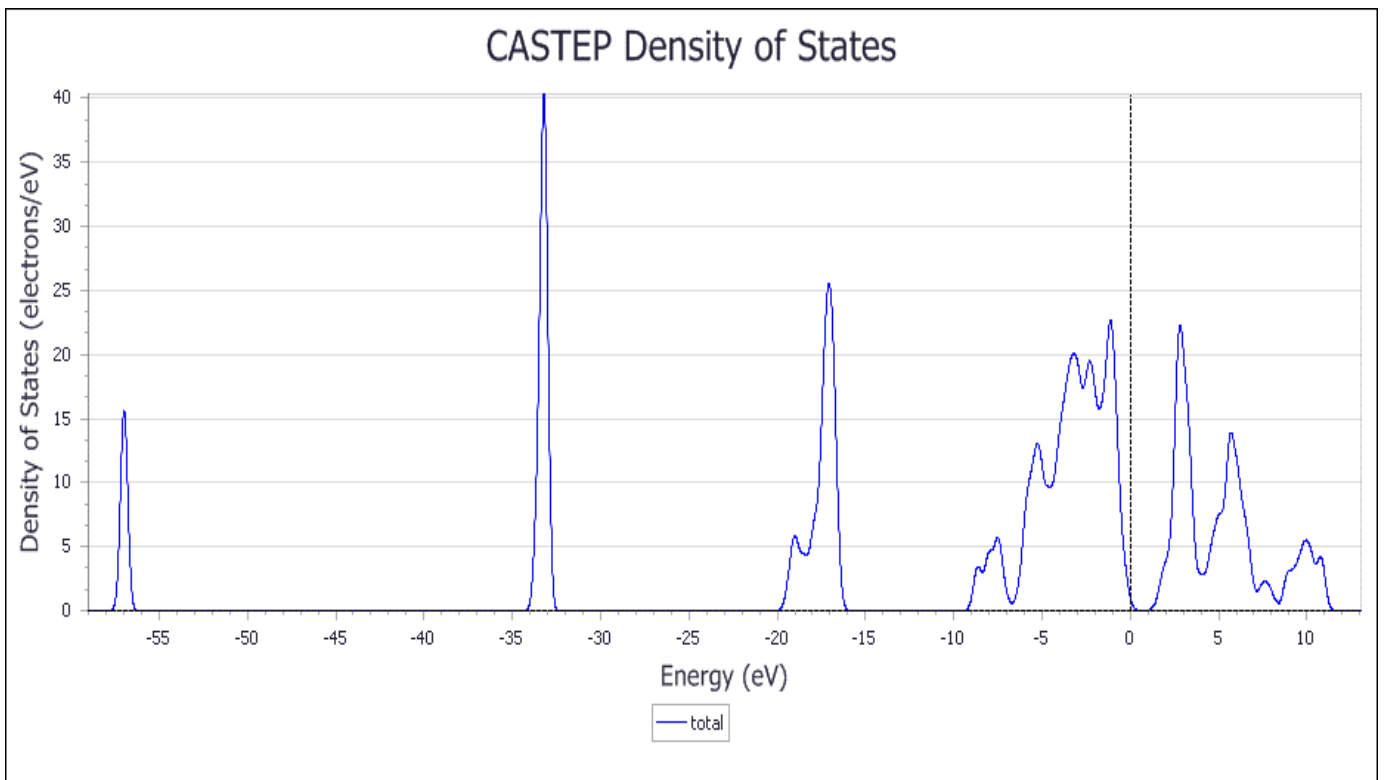
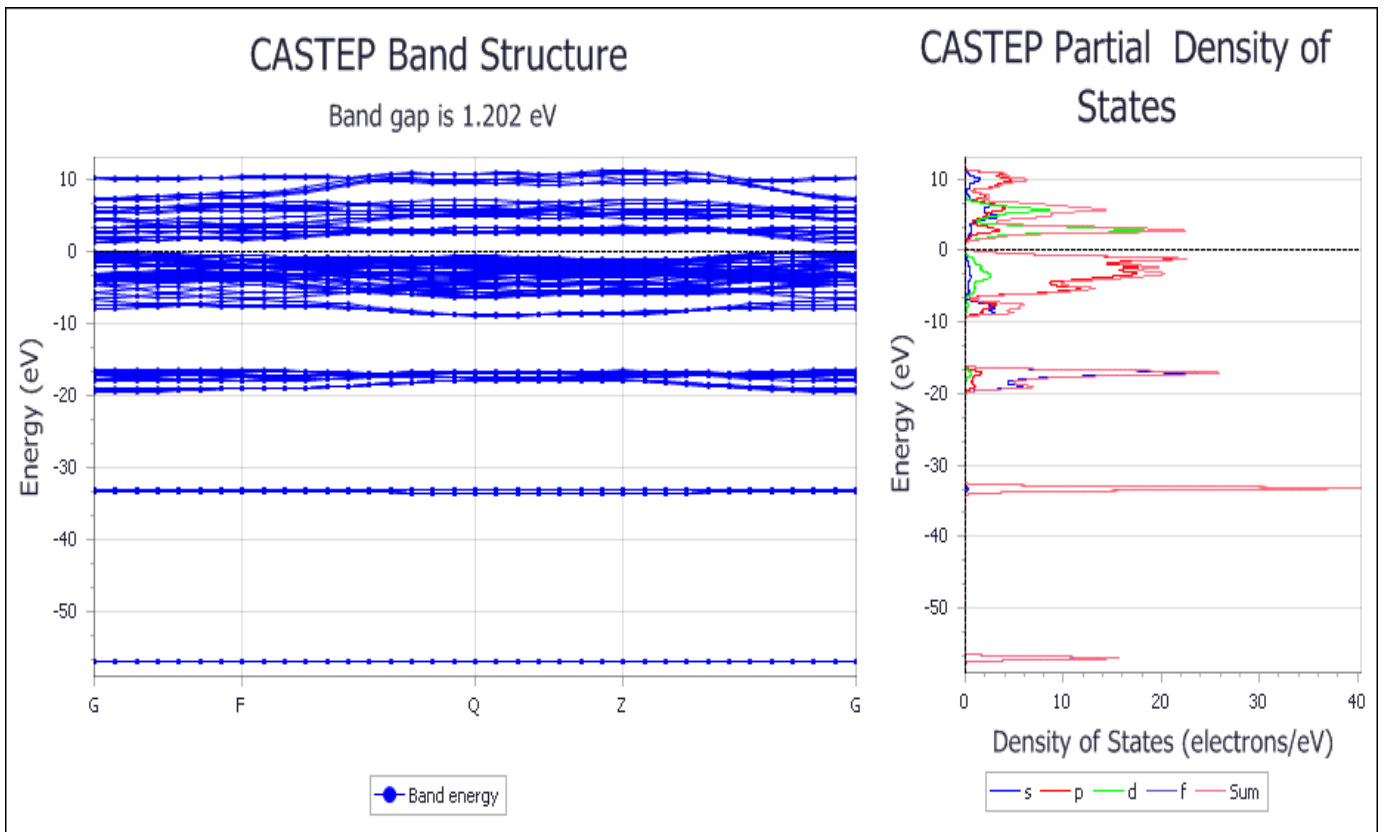
Le pic $[-34,-32]$ état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 40 e/ev

Le troisième pic $[-19.5,-16]$ état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . La hauteur de pic est 25.66 e/ev

Le quatrième pic $[-9,0]$ état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 22e/ev

La bande de conduction $[1,11.5]$ eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$. La hauteur de pic est 21.66 e/ev



La Figure (III.8) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(50%)

Pour la Figure (III.9) pour le TiO₂ dopé par Ge(62.5%)

O₁₆Ti₃Ge₅, la région de la bande de valence [-57.5,0] eV nous constatons aussi 4 pics

Premier pic [-57.5,-56] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 11.90 e/ev

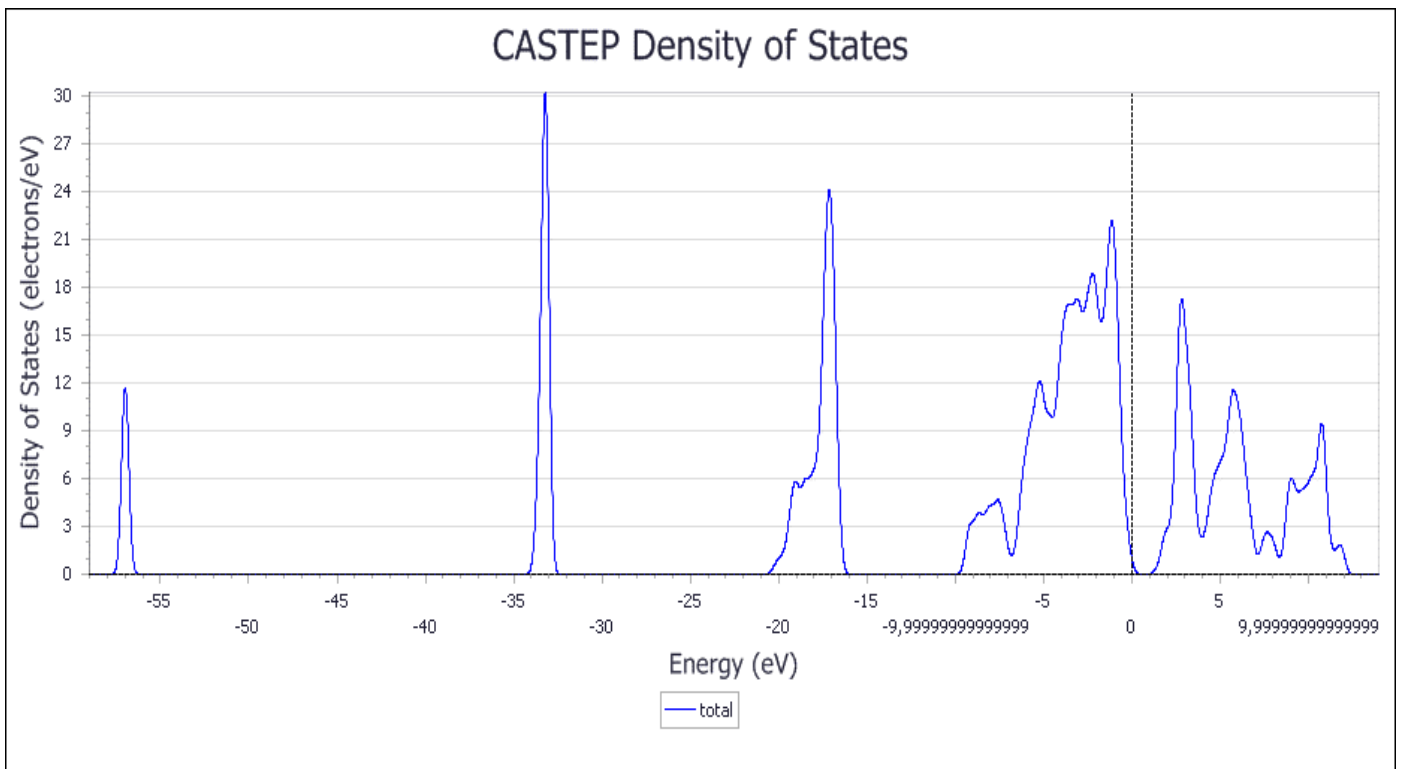
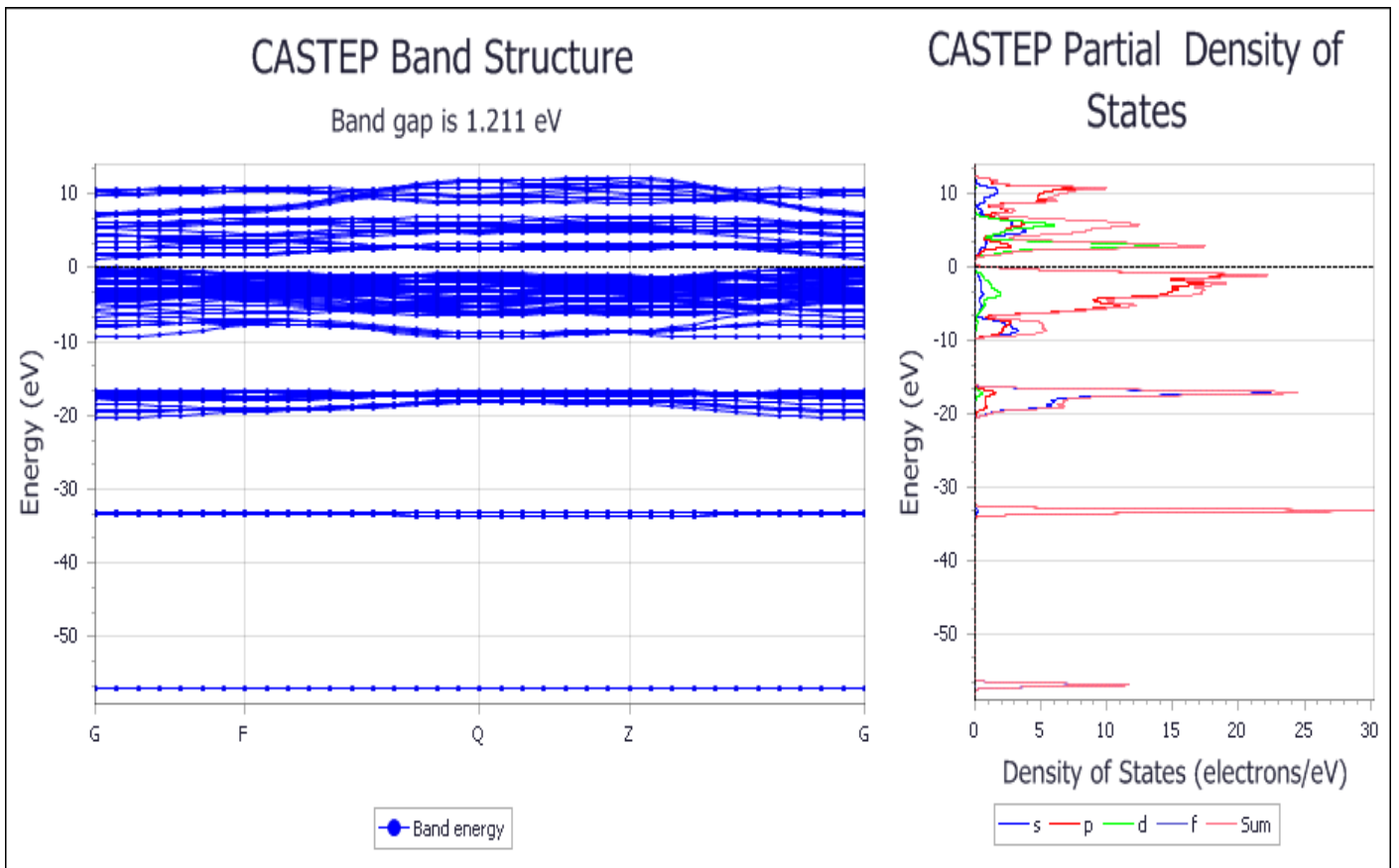
Le pic [-34,-32] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 30 e/ev

Le troisième pic [-19.5,-16] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note une faible contribution des états du Ti-3d . La hauteur de pic est 24 e/ev

Le quatrième pic [-10,0] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 22e/ev

La bande de conduction [1,12] eV une mixture de faible contribution des états

O: 2s² 2p⁴ et Ti :3s² 3p⁶ 4s² 3d² et Ge :1S² 2S² 2P⁶ 3S² 3P⁶ 3d¹⁰4S² 4P². La hauteur de pic est 17 e/ev



La Figure (III.9) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(62.5%)

Pour la Figure (III.10) pour le TiO_2 dopé par Ge(75%) :

$\text{O}_{16}\text{Ti}_2\text{Ge}_6$, la région de la bande de valence [-57.5,0] eV nous constatons aussi 4 pics

Premier pic [-57.5,-56] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 8 e/ev

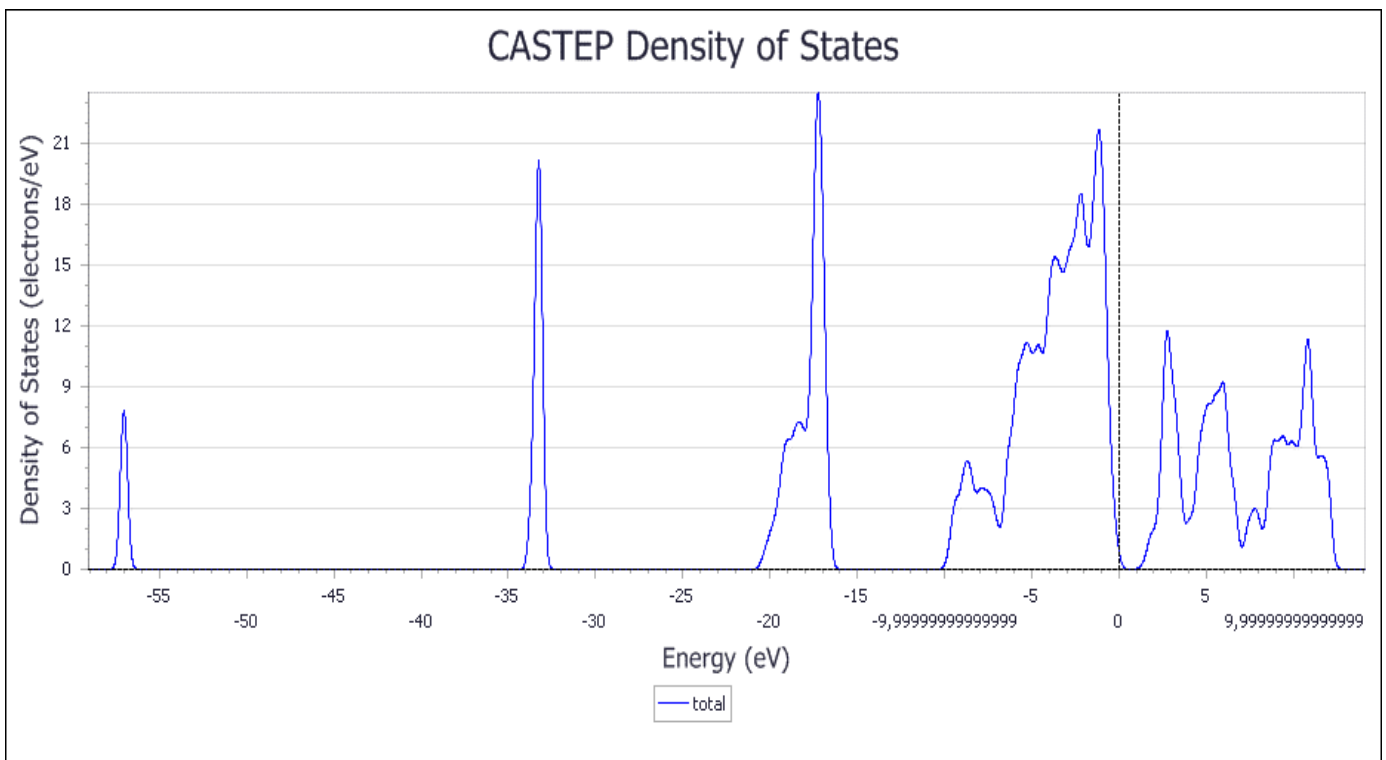
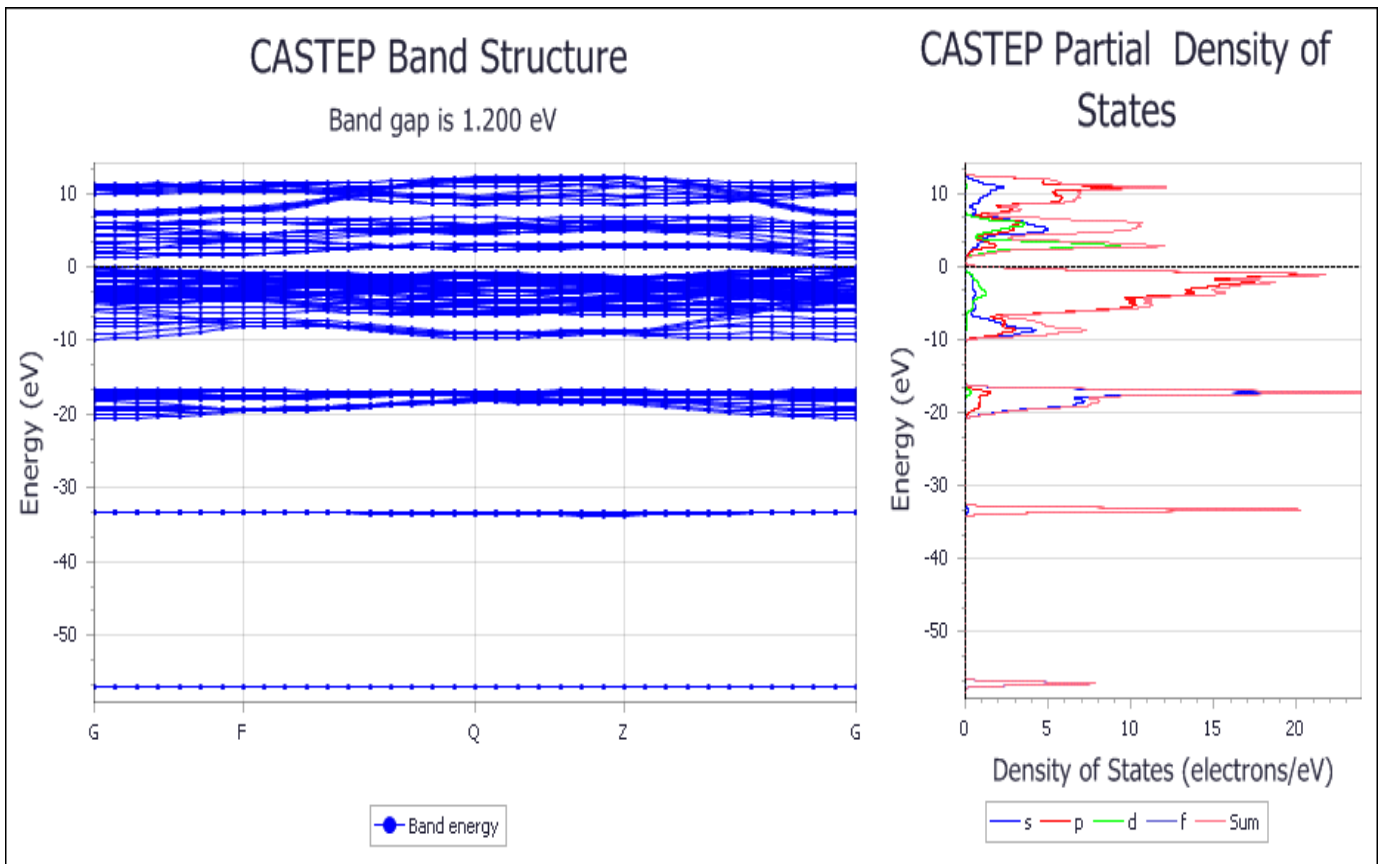
Le pic [-34,-32] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 20 e/ev

Le troisième pic [-19.5,-16] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on constate une faible contribution des états du Ti-3d . La hauteur de pic est 23.5 e/ev

Le quatrième pic [-10,0] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 21.5e/ev

La bande de conduction [1,12] eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$. La hauteur de pic est 12e/ev



La Figure (III.10) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(75%)

Pour la Figure (III.11) pour le TiO_2 dopé par Ge(87.5%)

O16TiGe_7 , la région de la bande de valence [-57.5,0] eV nous constatons aussi 4 pics

Premier pic [-57.5,-56] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 3.99 e/ev

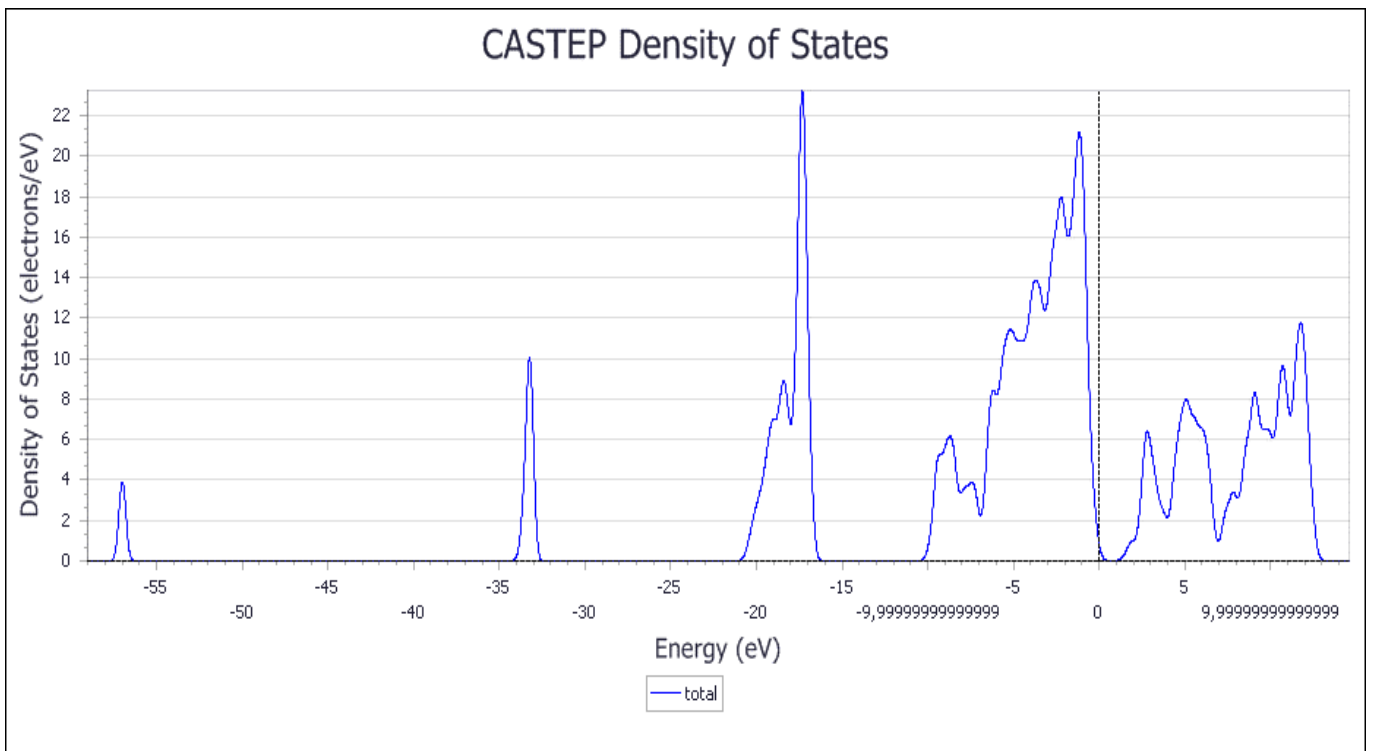
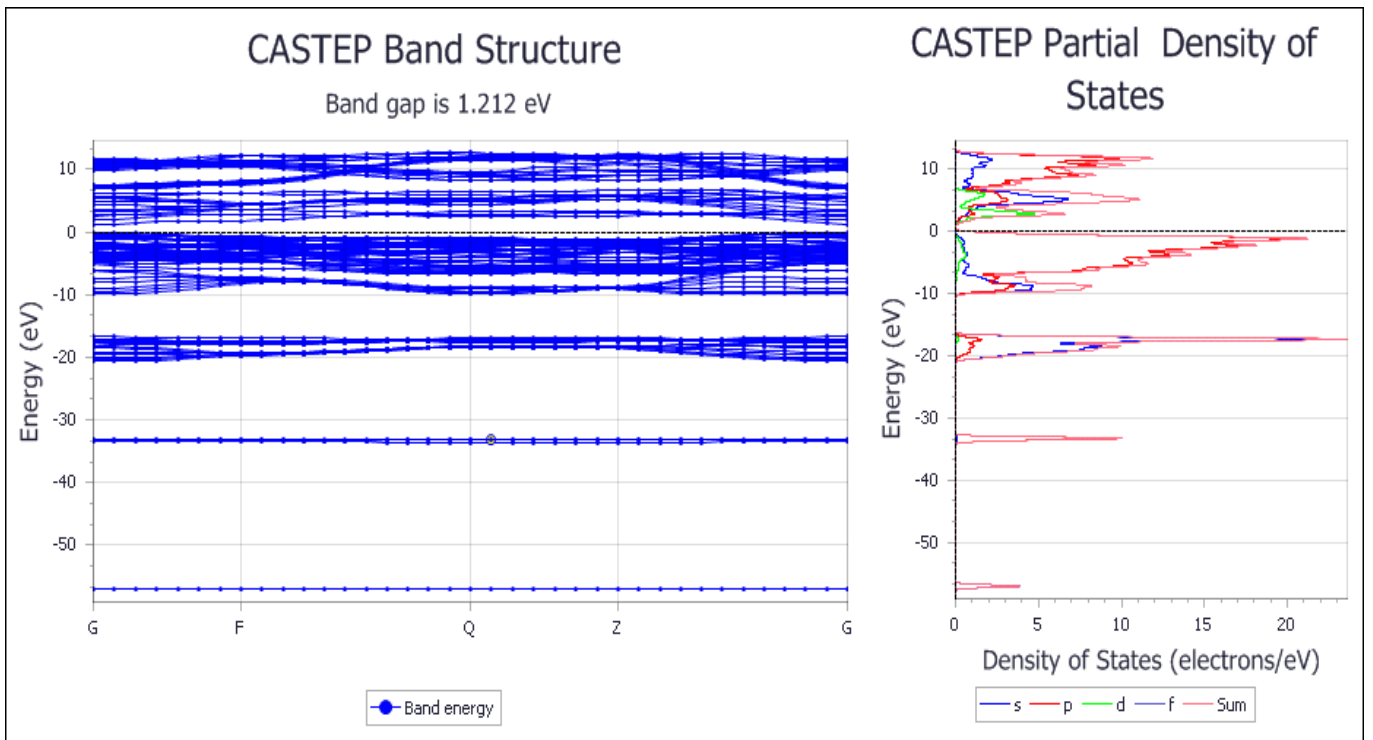
Le pic [-34,-32] état du O-2p et Ge-4p la hauteur de pic est 10 e/ev

Le troisième pic [-19.5,-16] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note une faible contribution des états du Ti-3d . La hauteur de pic est 23 e/ev

Le quatrième pic [-10,0] état O-2p et Ge-4p . Dans cet intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Ti-3d . la hauteur de pic est 21e/ev

La bande de conduction [1,10.5] eV une mixture de faible contribution des états

O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^2$. La hauteur de pic est 12e/ev



La Figure (III.11) : les 3 figures représentent respectivement la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques partielle et totale du composé TiO_2 dopé par Ge(87.5%)

Nous pouvons conclure des figures précédentes, qui représentent TDOS, PDOS et les structures des bandes de dopage de TiO_2 par Ge, que :

1- Pour la région de la bande de valence [-57.5,0] eV, les hauteurs du premiers et du deuxième pic diminuent en augmentant la concentration du dopage et la hauteur du quatrième pic augmente aussi la base ce dernier pic est devenue plus large

	Hauteur du premier pic (e/ev)	Hauteur du deuxième pic (e/ev)	Hauteur du troisième pic (e/ev)	Hauteur du quatrième pic (e/ev)	L'énergie de gap (ev)
12.5%	28	73.33	30	23.33	1.735
25%	23.33	61.66	26	21	1.478
37.5%	20	51.66	25	21.66	1.338
50%	15.66	40	25.66	22	1.202
62.5%	11.9	30	24	22	1.211
75%	8	20	23.5	21.5	1.2
87.5%	3.99	10	23	21	1.212

Tableau III.1 : la variation des hauteurs des pics de TDOS et les énergies de gap en fonction de la concentration de dopage

Le dopage a diminué la séparation bande de valence/bande de conduction en créant des niveaux dans la bande interdite: le chemin à parcourir par l'électron devient alors plus court et il est possible de travailler dans le domaine visible.

2- Pour la bande de conduction >1 eV, nous remarquons toujours une mixture de faible contribution des états O: $2s^2 2p^4$ et Ti : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10}4S^2 4P^2$

L'intervalle de cette bande augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage.

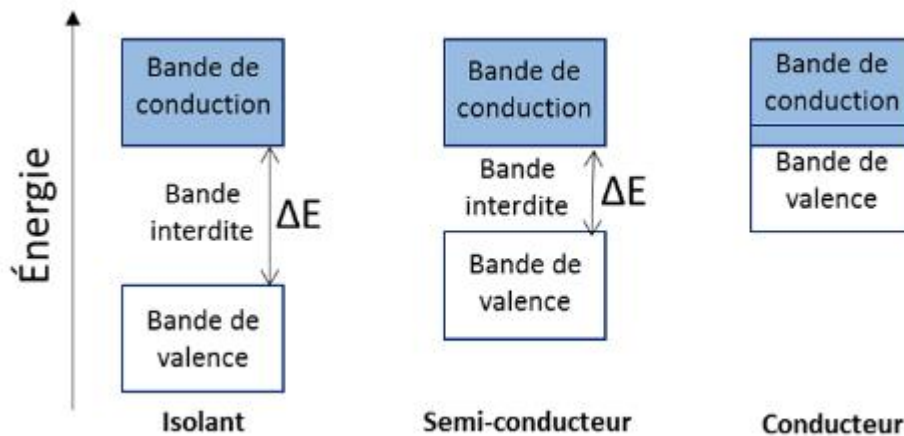


Figure (III.12). Illustration de la théorie des bandes des isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

La qualification d'un matériau d'isolant, de semi-conducteur ou de conducteur repose sur une étude approfondie de ses propriétés électriques. Par cela, nous entendons le comportement d'un matériau suite à l'application d'un champ électrique extérieur. Une telle réponse dépend d'une propriété intrinsèque majeure du matériau: la bande interdite (*bandgap* en anglais). Cette dernière constitue la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction. Les électrons se trouvent initialement dans la bande de valence et la capacité conductrice du matériau est conditionnée par la facilité de transit de ces électrons vers la bande de conduction. Pour les conducteurs, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent : les électrons transitent instantanément entre les deux bandes et peuvent circuler dans le solide : la conductivité est bonne. Plus la bande interdite est large, plus le matériau acquiert un caractère isolant (bande interdite de l'ordre de 5 - 6 eV). Dans le cas d'un semi-conducteur, la bande interdite est plus faible que celle d'un isolant (entre 0,5 et 4 eV) : considéré isolant au départ, il peut devenir conducteur si une énergie suffisante est apportée (sous forme de chaleur, de rayonnement...) pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Un semi-conducteur photo-activé doit absorber un rayonnement d'énergie au moins équivalente à sa bande interdite afin de provoquer le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cela entraîne la formation d'un trou à la place de l'électron dans la bande de valence : une paire électron/trou est créée. Ces porteurs de charge peuvent se déplacer au sein du semi-conducteur et participer à une réaction chimique. Ils peuvent aussi se recombiner : plus la recombinaison est tardive, plus la paire électron/trou a une durée de vie longue et plus le semi-conducteur est actif.

III .2.2. Les résultats de dopage :

Les résultats donnés par castep sont :

Tableau III.2 : Les résultats de dopage

Dopage	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875
Energie de gap	1.735	1.478	1.338	1.202	1.211	1.2	1.212
Volume (\AA^3) ³	253.319	250.702	248.101	245.53	242.968	240.063	236.863

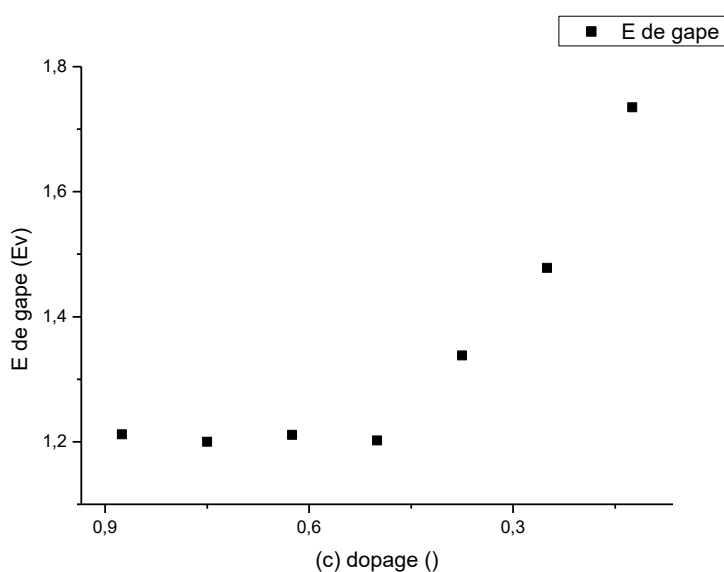


Figure (III.13) : La variation d'énergie de gape en fonction de la concentration du dopage

III.3. Propriétés optiques :

L'interaction d'un photon avec un électron se fait comme toute interaction, avec conservation de l'énergie de vecteur d'onde. Dans le cas d'un semi-conducteur direct, l'énergie de photon correspond à celle de l'énergie de l'électron. Dans cette section les propriétés optiques fondamentales du (TiO₂) dope (Ge) sont présentées et discutées.

❖ L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est l'un des paramètres optiques les plus importants dans matériaux. Généralement, il dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente. Lorsque

l'onde électromagnétique perd son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction n et la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction k . Les deux paramètres sont donnés par les expressions suivantes [6]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2}$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}$$
(III.3)

III.3.1. L'indice de réfraction du dioxyde de titane à l'état pur :

La figure III-14, représente les spectres des indices de réfraction $n(\omega)$ de nos composés.

À pression nulle, les indices de réfraction $n(0)$ sont 2.47 , pour le composé TiO_2 à l'état pur . La fonction atteint de valeur maximale qui correspond au pic situé à l'énergie égale à 3.5 eV.

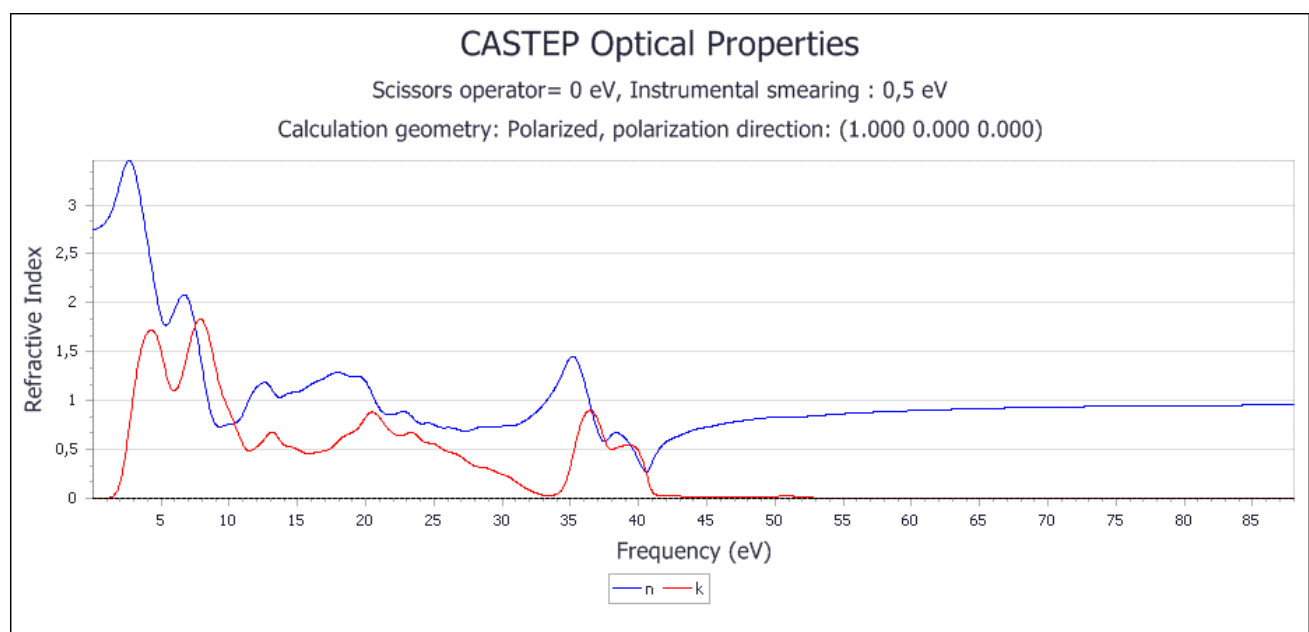


Figure III-14 : L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour le composé TiO_2

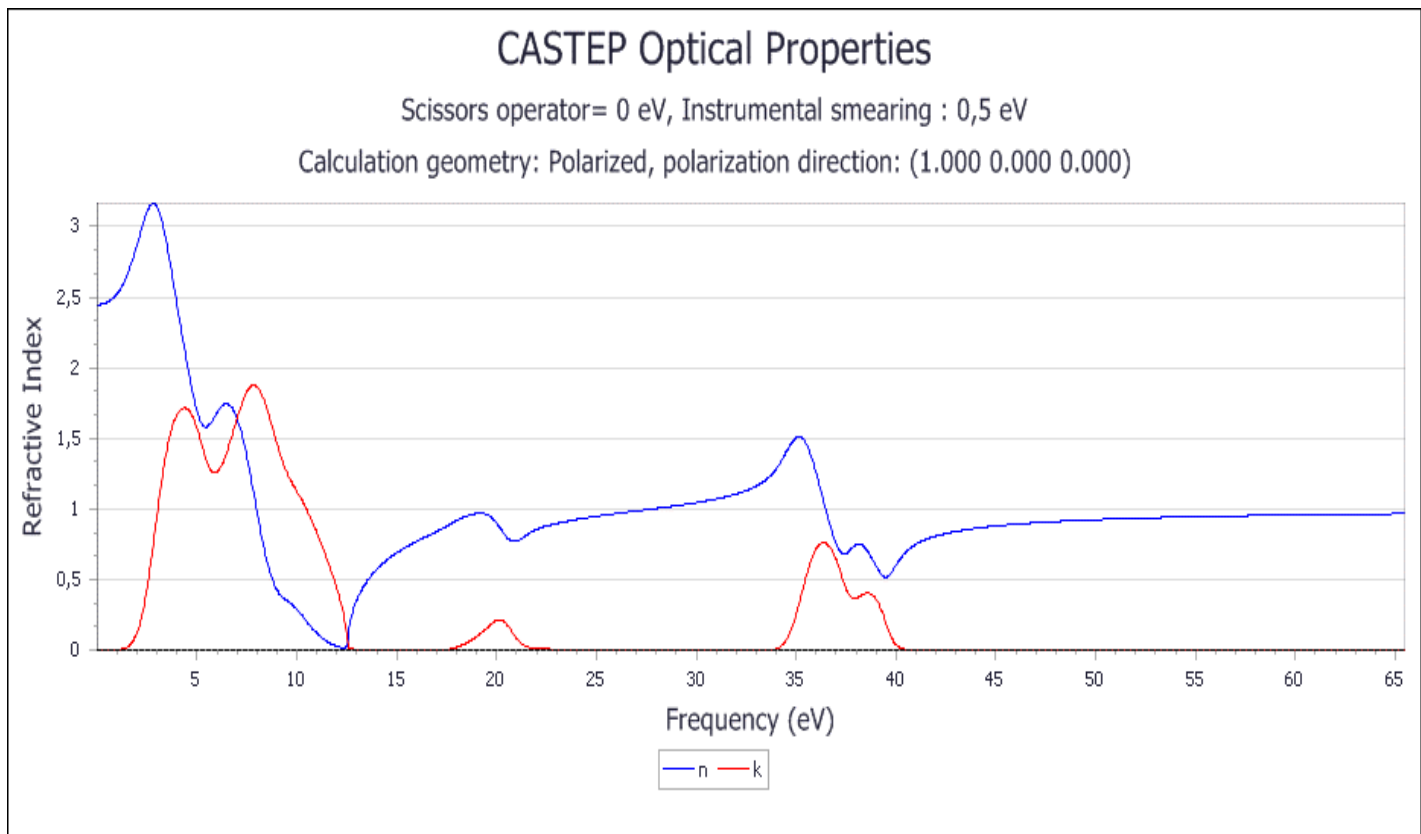
III.3.2. L'indice de réfraction du dioxyde de titane dopé par Ge :

La figure III-15, représente les spectres des indices de réfraction $n(\omega)$ de nos composés.

À pression nulle, les indices de réfraction $n(0)$ sont 2.416 , 2.385 , 2.3 , 2.25 , 2.2 , 2.14 , 2.05 , pour les composés $\text{O}_{16}\text{Ti}_7\text{Ge}$, $\text{O}_{16}\text{Ti}_6\text{Ge}_2$, $\text{O}_{16}\text{Ti}_5\text{Ge}_3$, $\text{O}_{16}\text{Ti}_4\text{Ge}_4$, $\text{O}_{16}\text{Ti}_3\text{Ge}_5$, $\text{O}_{16}\text{Ti}_2\text{Ge}_6$,

$O_{16}TiGe_7$ respectivement. Le spectre de d'indice de réfraction augmente avec l'évolution de l'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire. Les fonctions atteignent des valeurs maximales qui correspondent à des pics situés à des énergies égales à 3.16 eV , 3 eV , 2.9 eV , 2.7 eV , 2.6 eV , 2.4 eV , 2.2 eV pour les composés $O_{16}Ti_7Ge$, $O_{16}Ti_6Ge_2$, $O_{16}Ti_5Ge_3$, $O_{16}Ti_4Ge_4$, $O_{16}Ti_3Ge_5$, $O_{16}Ti_2Ge_6$, $O_{16}TiGe_7$ respectivement.

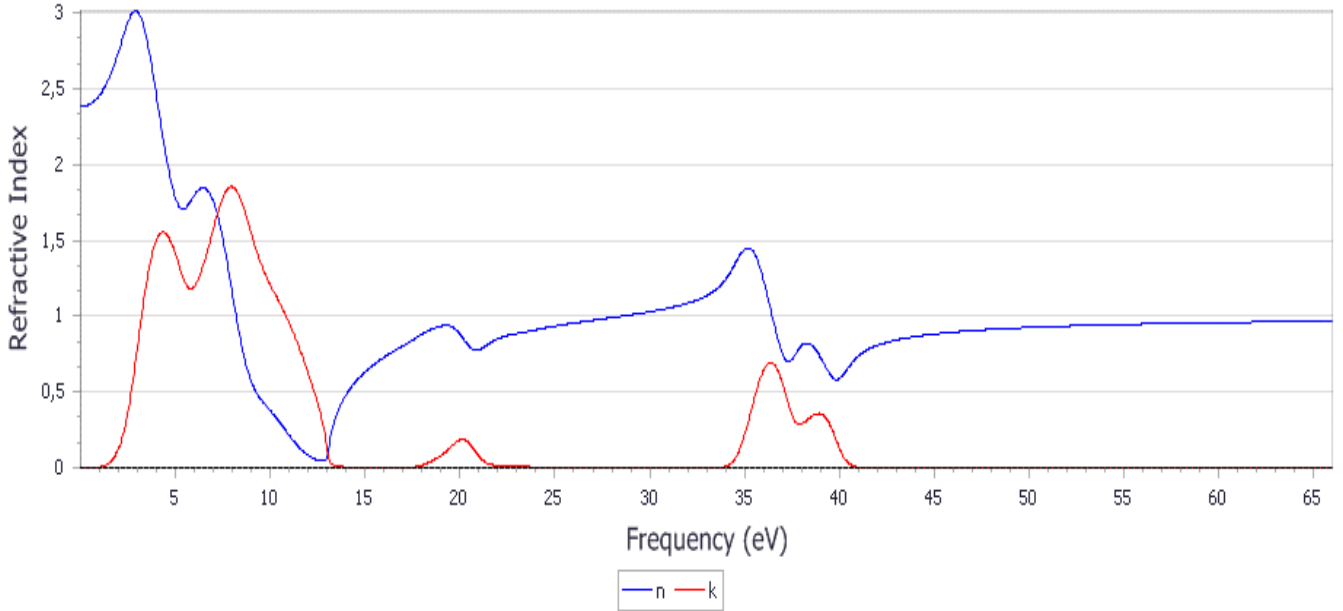
Nous constatons que avec l'augmentation de la concentration du dopage les indices de réfraction diminuent et les énergies diminuent, ce que montre que l'absorbance du TiO_2 dopé par le Gr s'améliore avec l'augmentation de la concentration du dopage.



CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

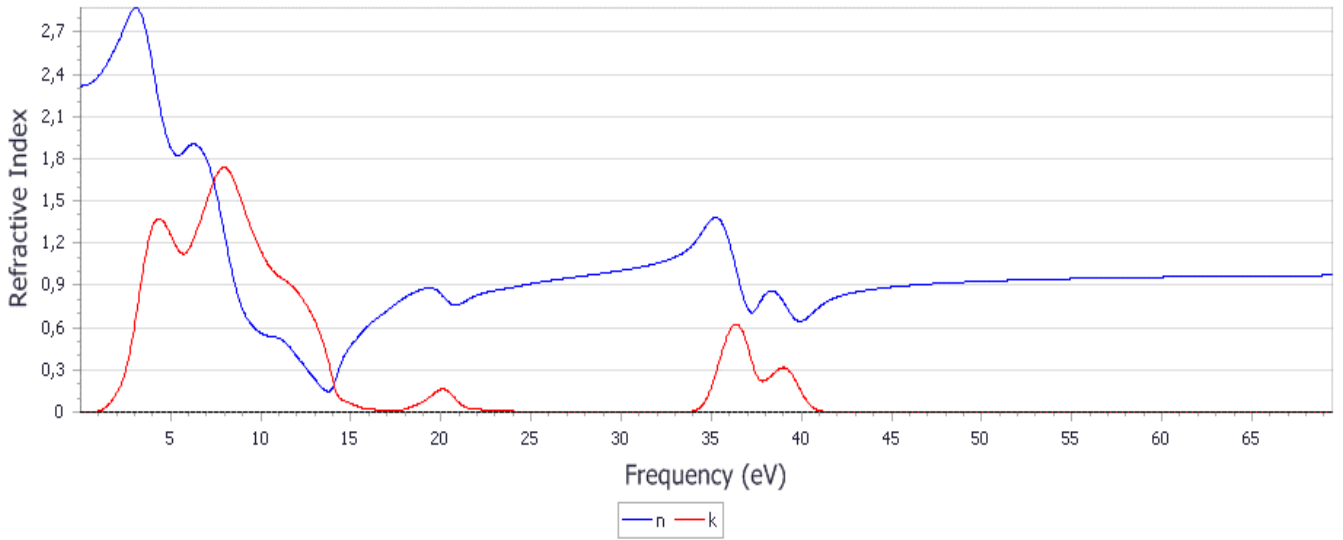
Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)



CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

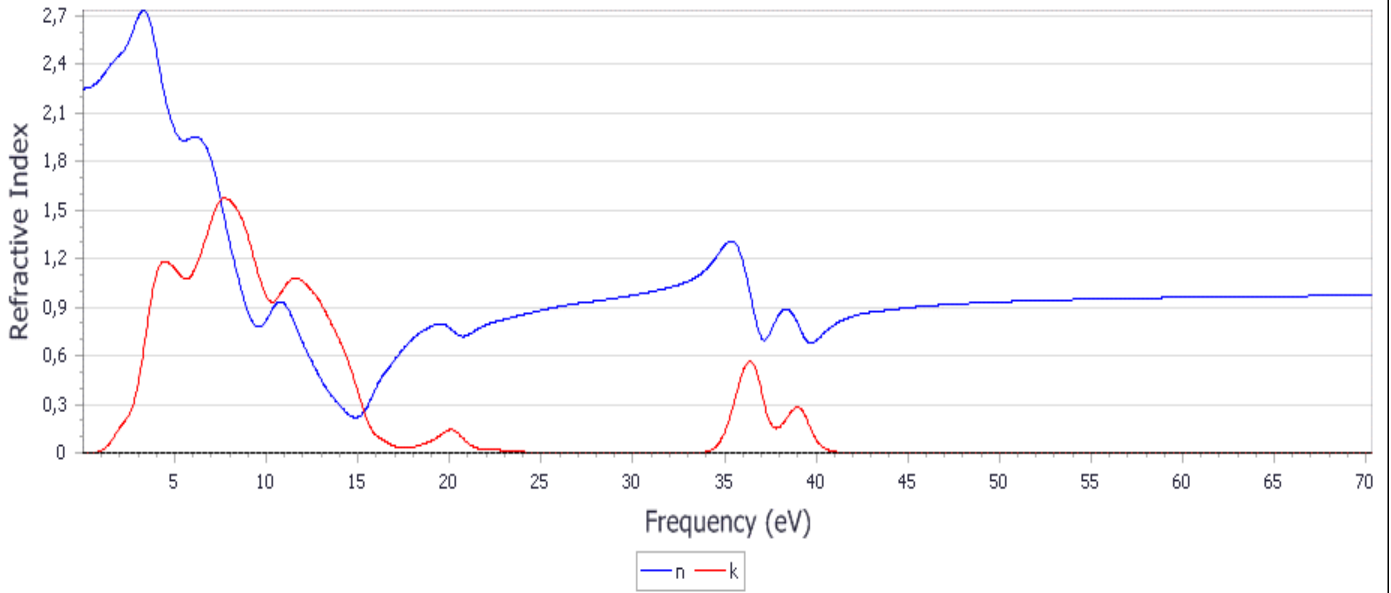
Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)



CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

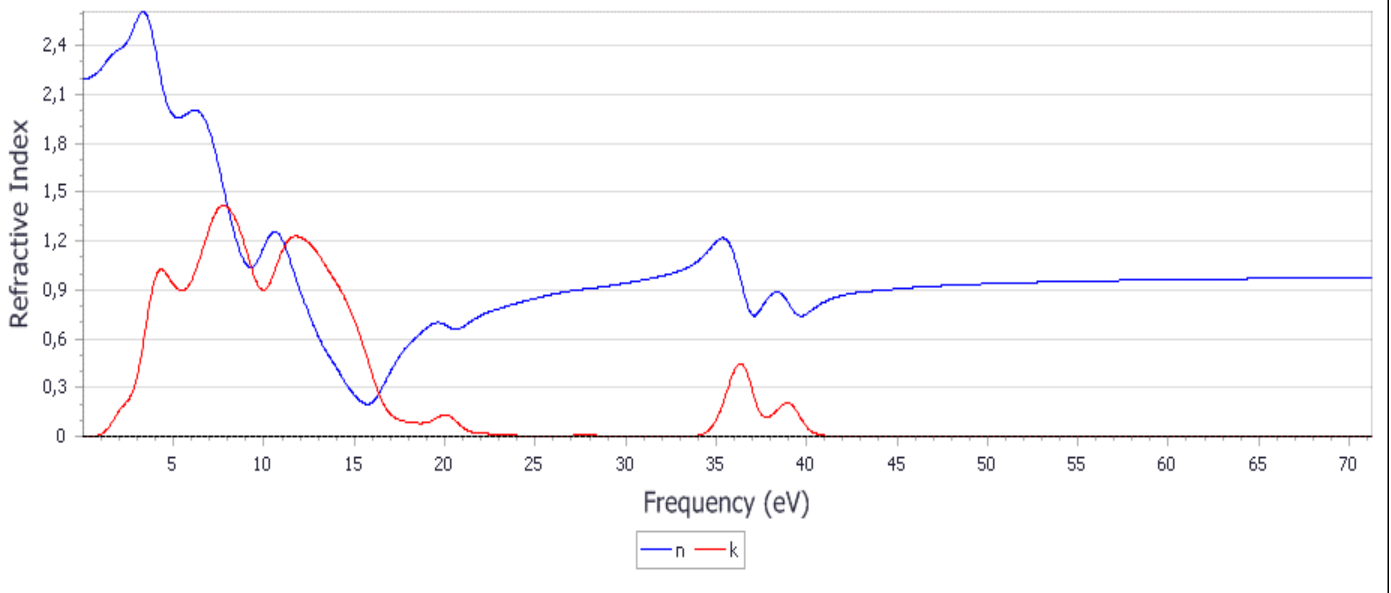
Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)



CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)



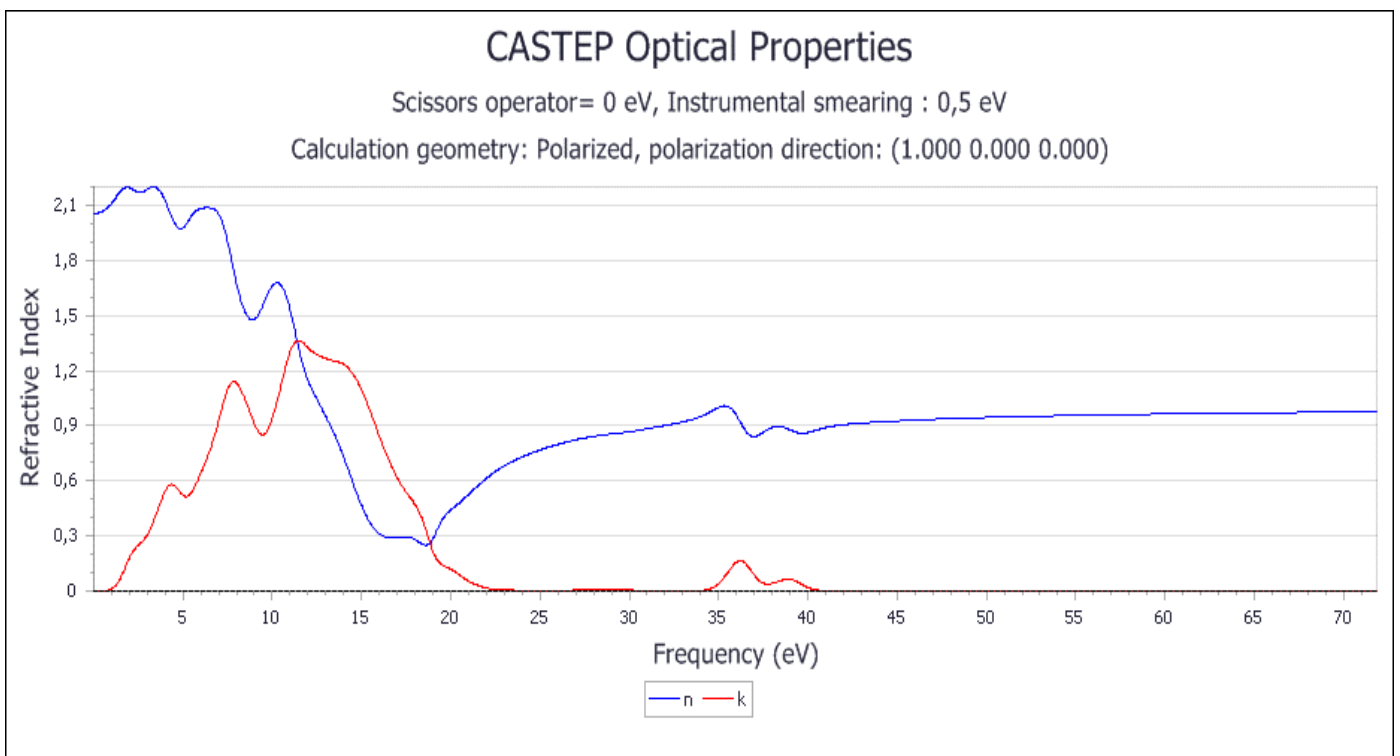
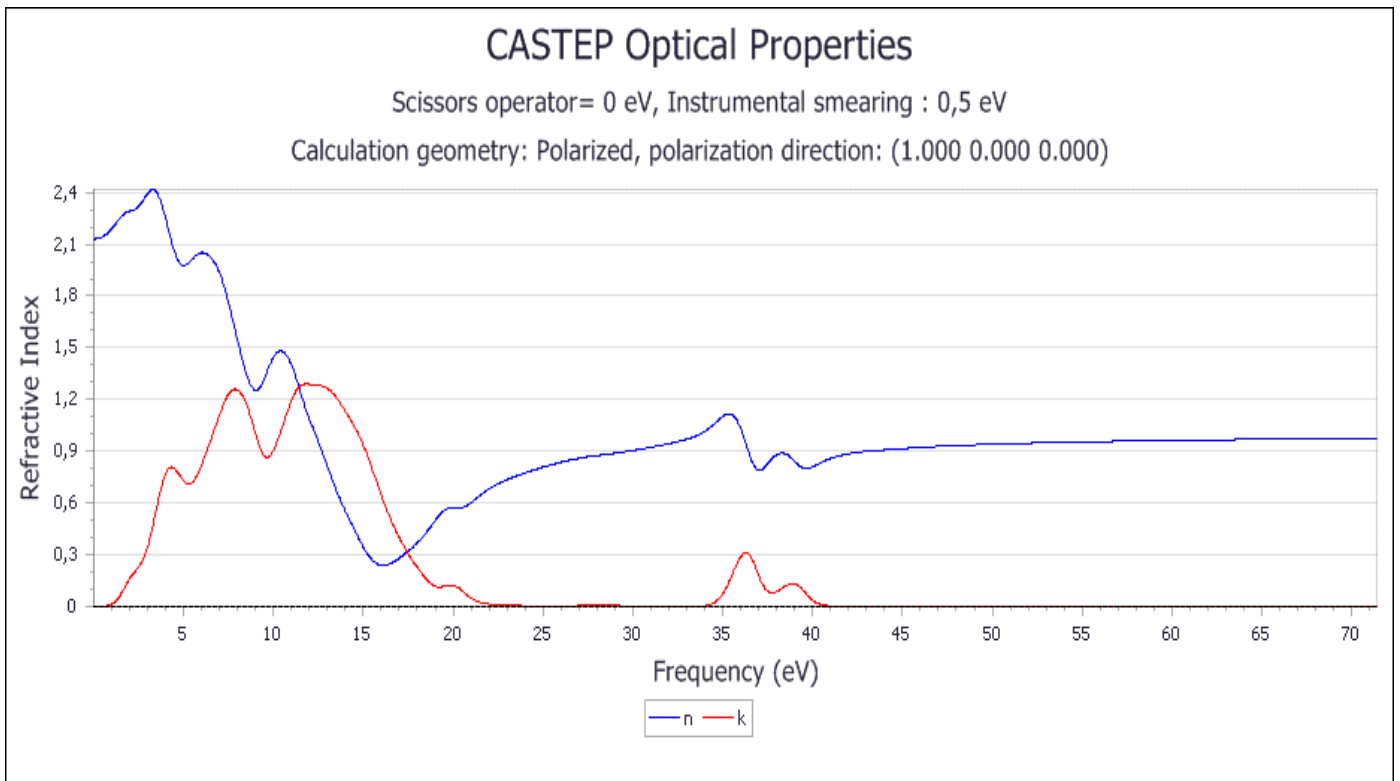


Figure III-15: les sept figures précédentes représentent les indices de réfraction et les coefficients d'extinction calculés pour le composé TiO₂ dopé par le Ge respectivement pour les concentrations 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%, 87.5%.

❖ Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante[15] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

III.3.3. L'absorption TiO₂ à l'état pur :

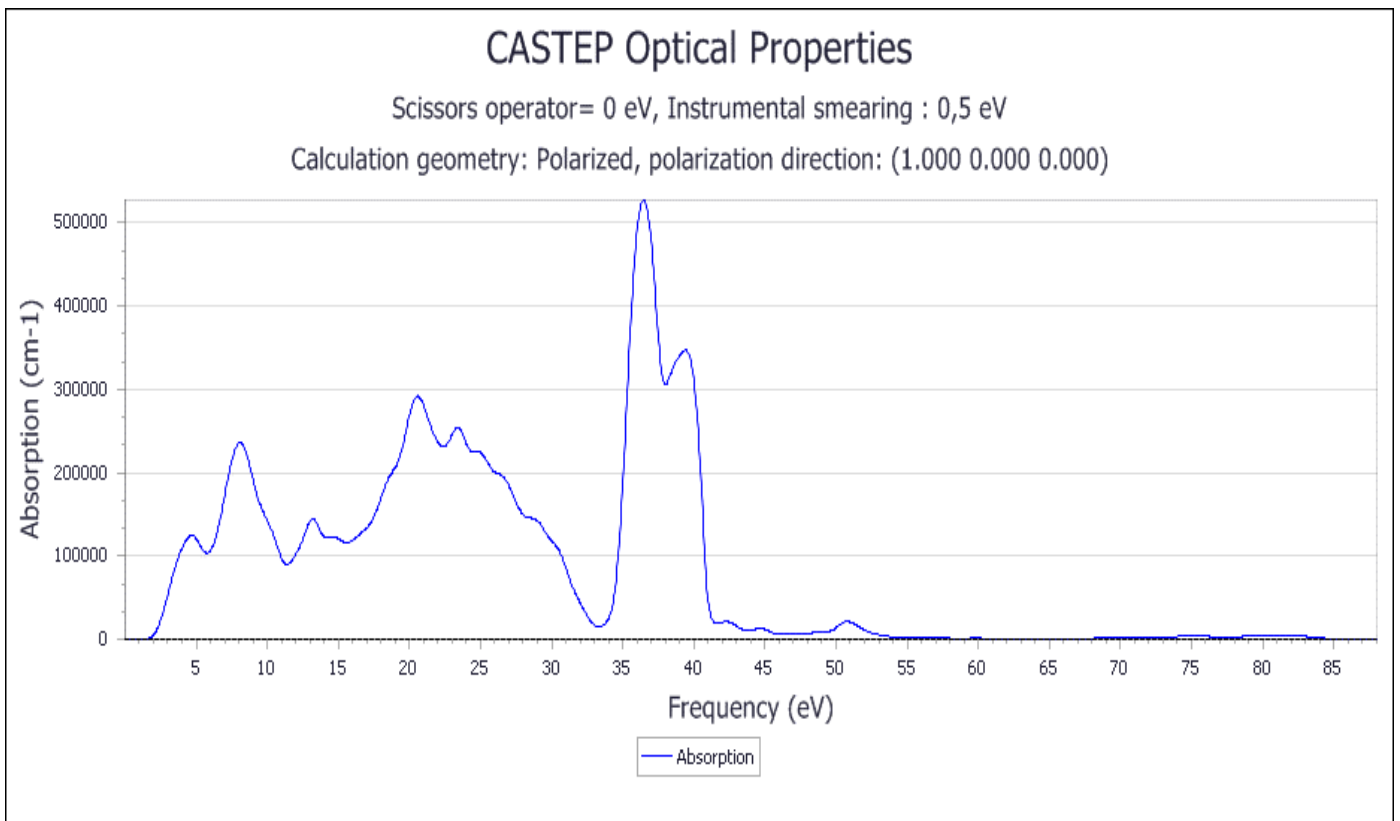


Figure III-16 : La courbe d'absorption calculée pour le composé TiO₂ à l'état pur

La figure (III-16), montre que l'absorption commence pour notre composé à environ 1.8eV pour

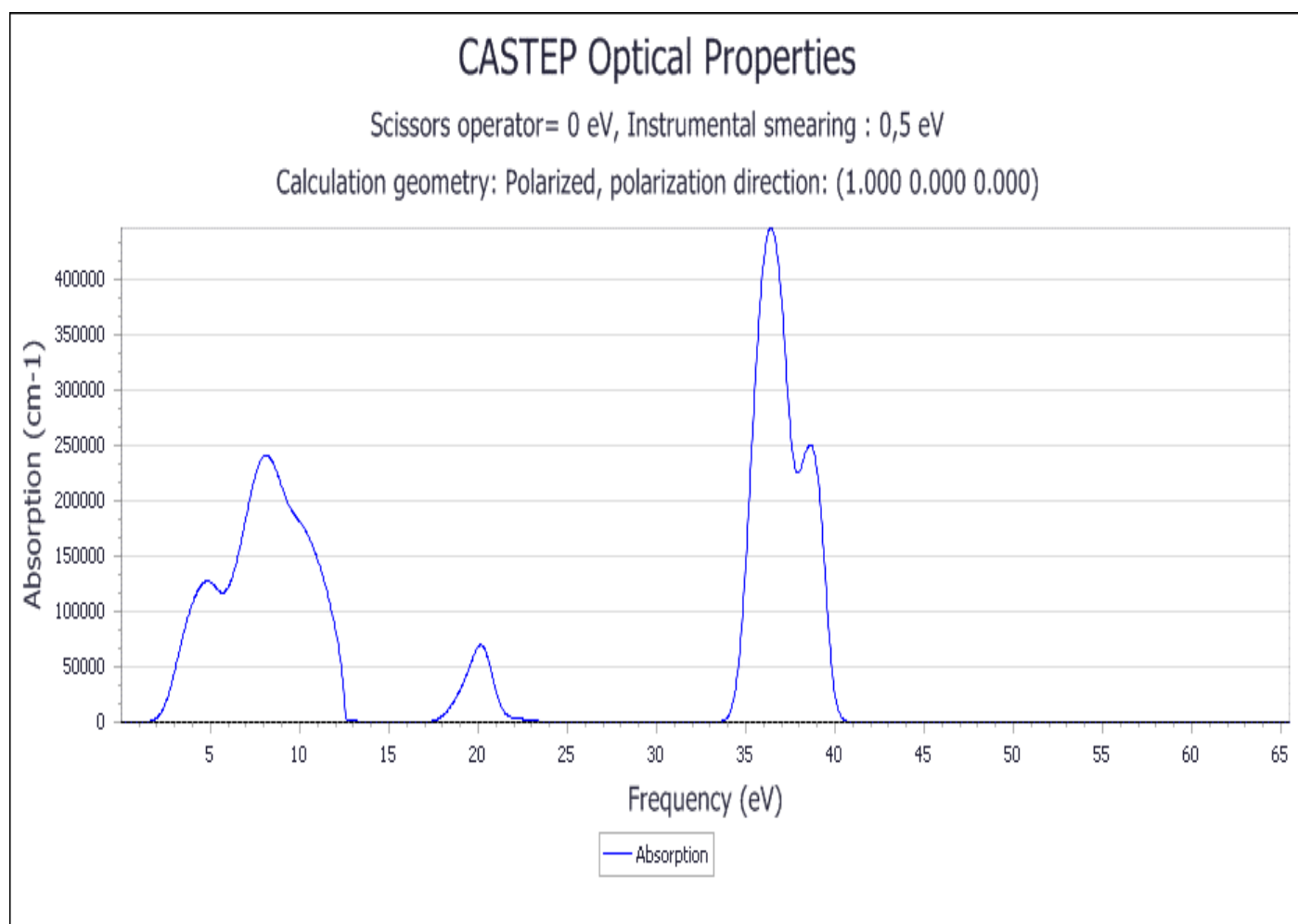
Le TiO₂ .cette valeur correspond au gap indirecte TiO₂(1.87 eV)

L'absorption devient maximale pour une énergie de 36 eV e pour le composé TiO₂ .

III.3.4. L'absorption TiO2 dopé Ge :

La figure (III-17), montre que l'absorption commence pour notre composés à environ 1.8 eV , 1.5 ev , 1.34 ev , 1.2 ev ,1.1 ev , 1.2 ev , 1.2 ev pour les composés $O_{16}Ti_7Ge$, $O_{16}Ti_6Ge_2$, $O_{16}Ti_5Ge_3$, $O_{16}Ti_4Ge_4$, $O_{16}Ti_3Ge_5$, $O_{16}Ti_2Ge_6$, $O_{16}TiGe_7$ respectivement.

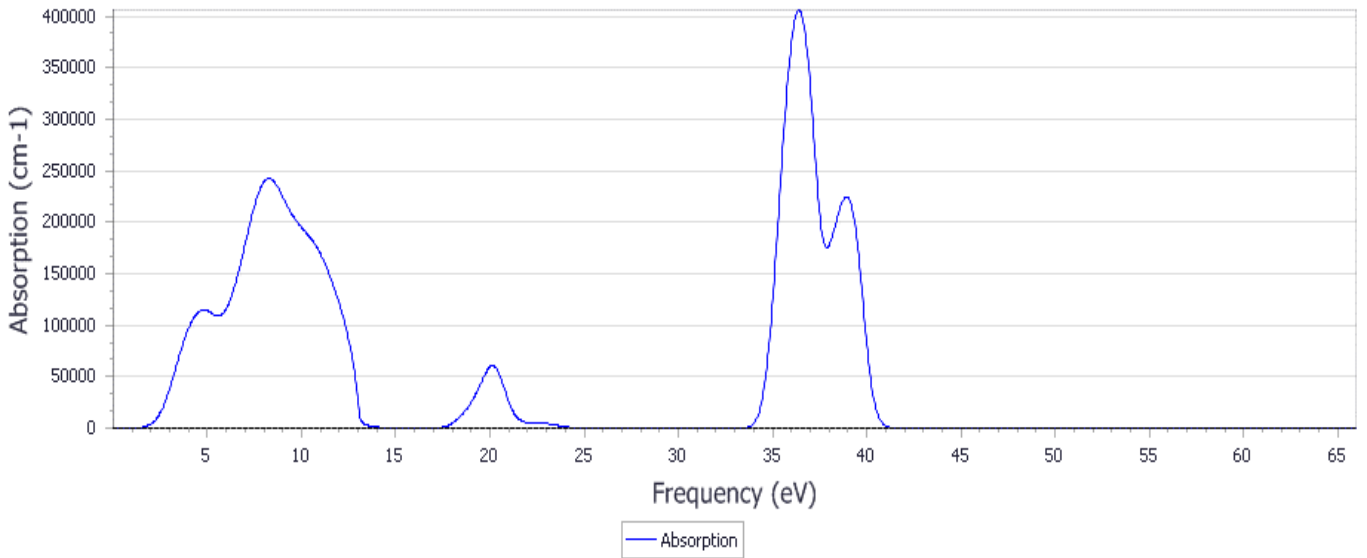
Ces valeurs correspondent aux gaps indirectes 1.73 eV , 1.47 eV, 1.33 eV , 1.202 eV ,1.211 eV , 1.2 ev , 1.21 ev pour les composés $O_{16}Ti_7Ge$, $O_{16}Ti_6Ge_2$, $O_{16}Ti_5Ge_3$, $O_{16}Ti_4Ge_4$, $O_{16}Ti_3Ge_5$, $O_{16}Ti_2Ge_6$, $O_{16}TiGe_7$ respectivement. qui représentent les seuils de la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. D'après la figure III-17, l'absorption de la lumière est importante dans le domaine des rayonnements ultraviolet pour nos matériaux. L'absorption devient maximale pour les énergies de 35.5 eV et 36 eV ,36 eV ,36 eV, 35.5 eV, 13 eV,14 eV pour les composés $O_{16}Ti_7Ge$, $O_{16}Ti_6Ge_2$, $O_{16}Ti_5Ge_3$, $O_{16}Ti_4Ge_4$, $O_{16}Ti_3Ge_5$, $O_{16}Ti_2Ge_6$, $O_{16}TiGe_7$ respectivement.



CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

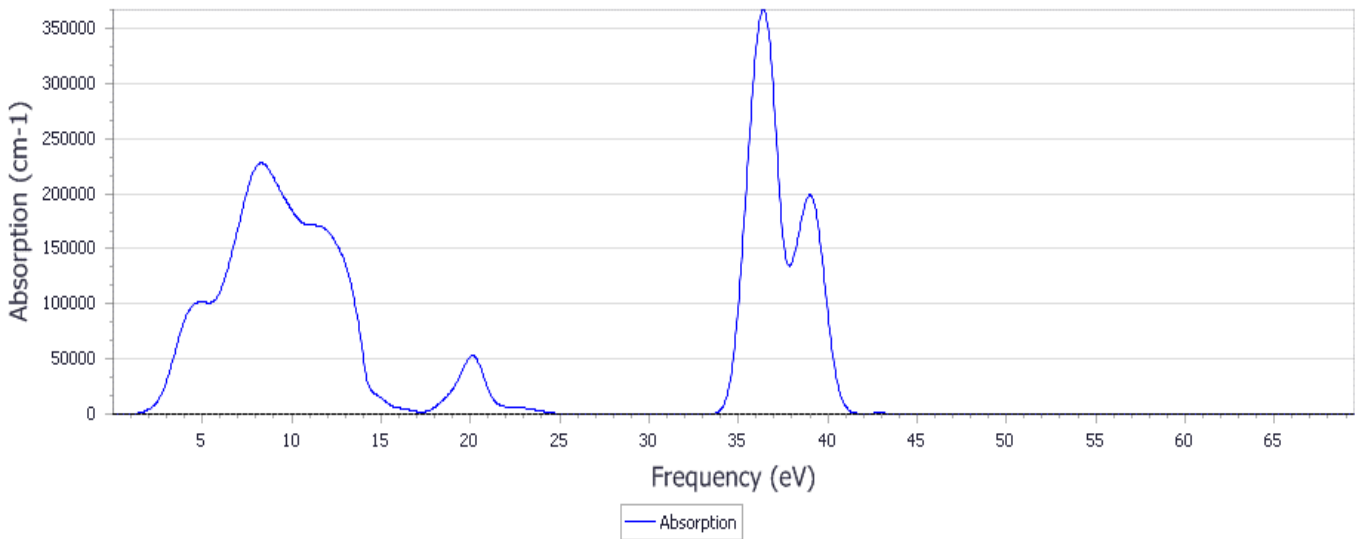
Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)

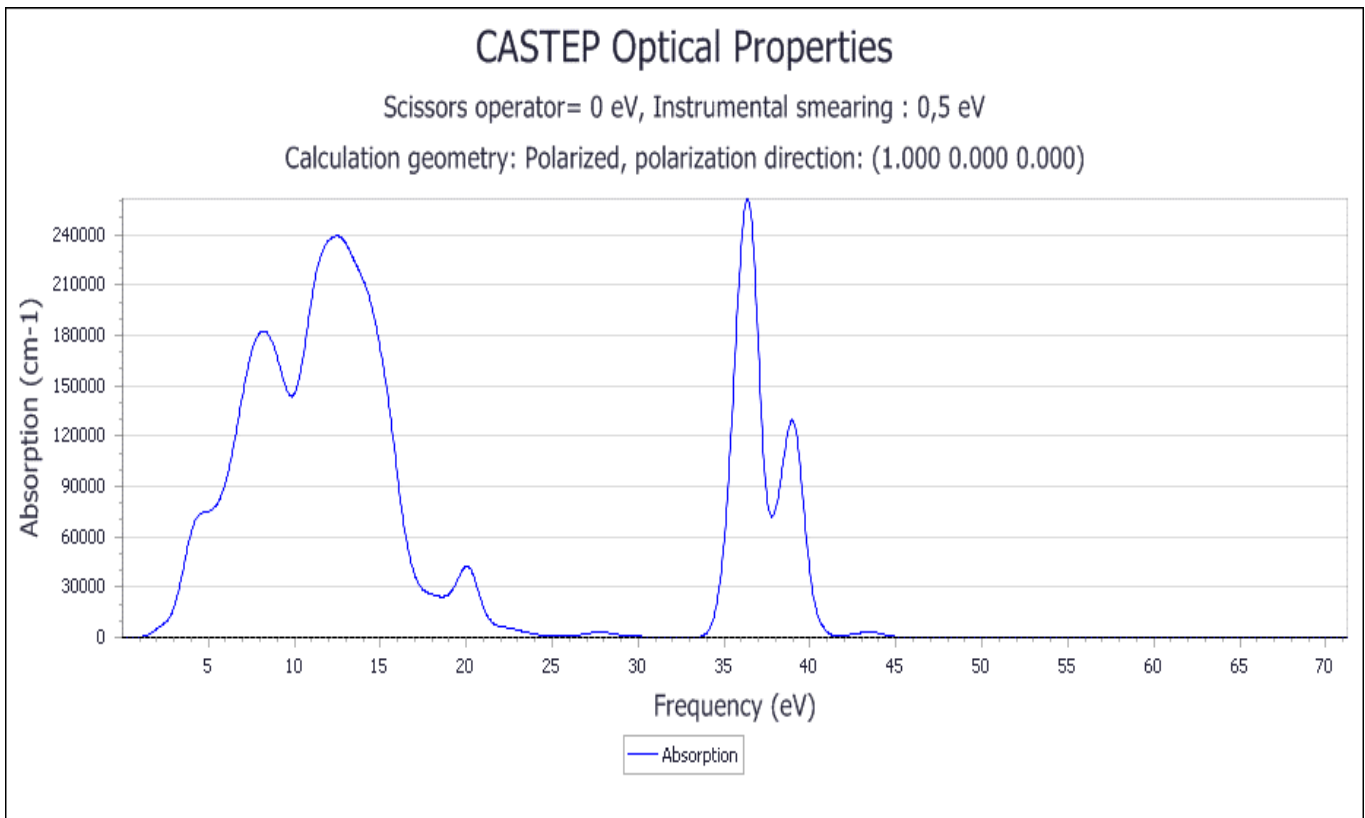
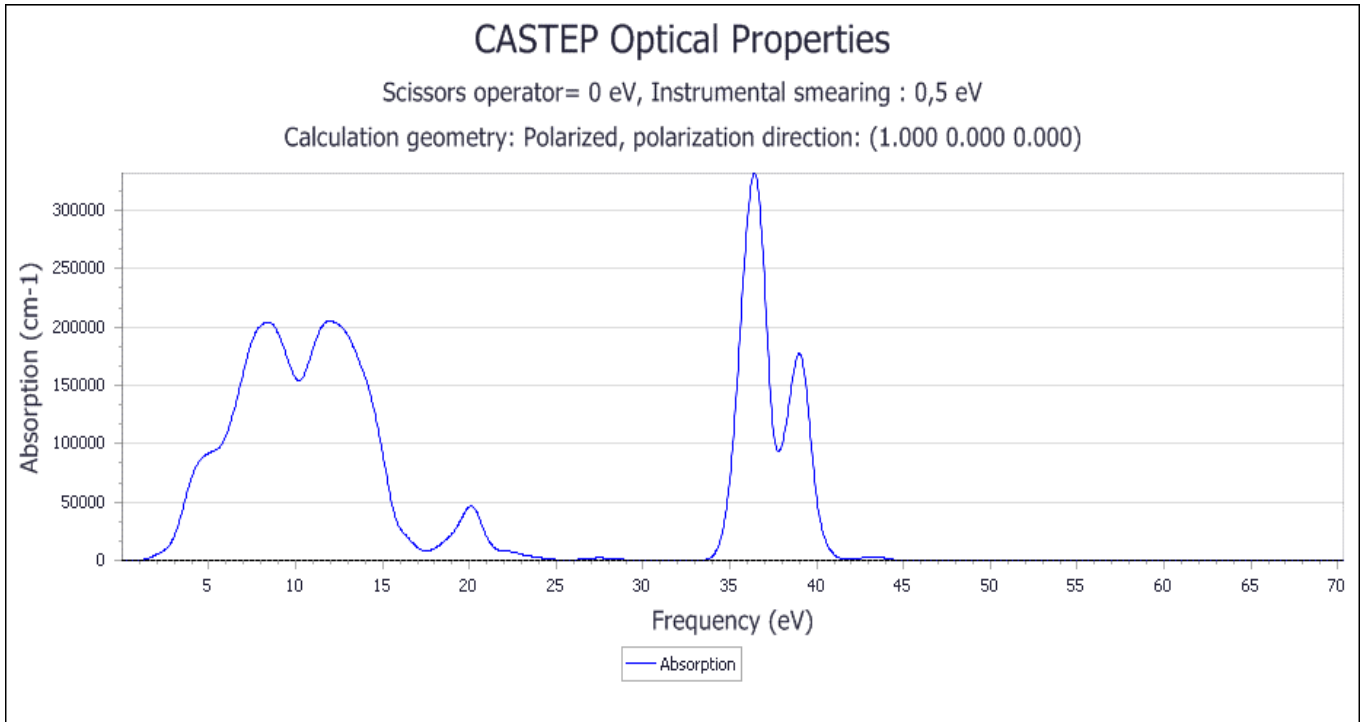


CASTEP Optical Properties

Scissors operator= 0 eV, Instrumental smearing : 0,5 eV

Calculation geometry: Polarized, polarization direction: (1.000 0.000 0.000)





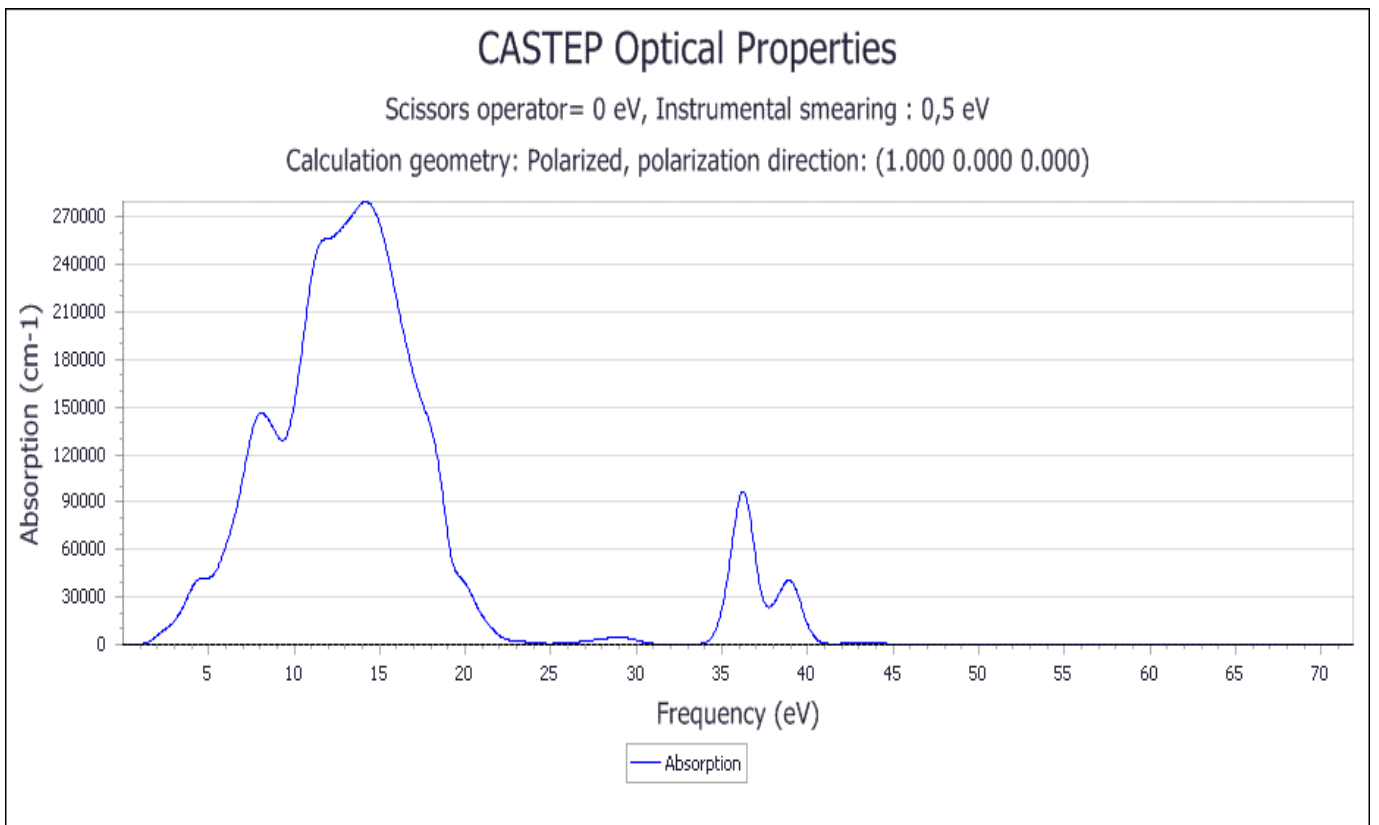
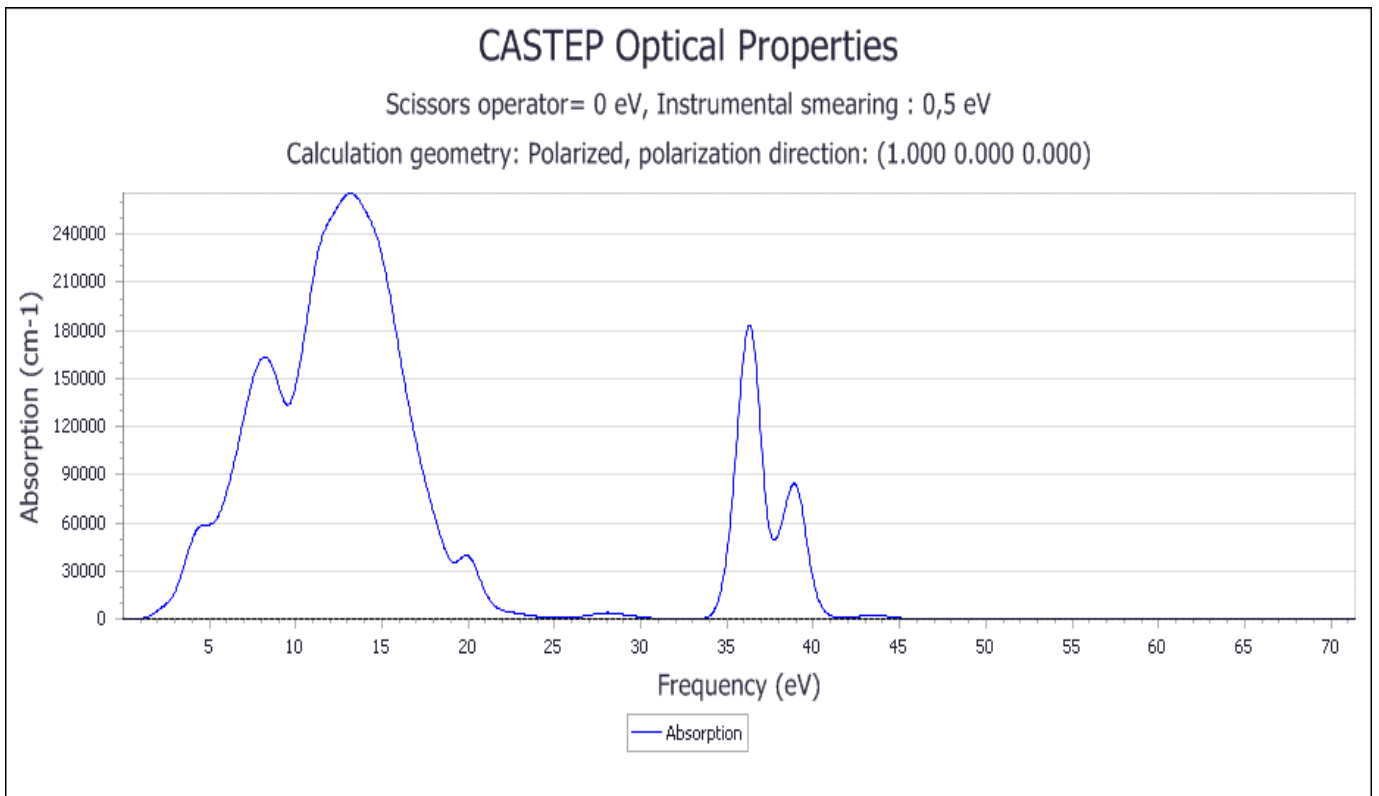


Figure III-17: les sept figures précédentes représentent les courbes d'absorption calculées pour le composé TiO₂ dopé par le Ge respectivement pour les concentrations 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%, 87.5

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

En conclusion, le dioxyde de titane est une céramique semi-conductrice peu onéreuse, absorbant les UV, abondante et inerte chimiquement. En effet, il est très largement utilisé dans l'industrie électronique. Il se cristallise dans les trois structures : Le rutile (tetragonal), L'anatase (tetragonal), et La brookite (orthorhombique).

Dans ce travail, et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane pur (TiO_2), ainsi que nous avons mis en évidence l'influence de dopage par le germanium avec différentes concentrations sur ces propriétés.

Au cours de la première partie de ce mémoire, nous avons mis au point une préparation de dioxyde de titane dopé au germanium, nous avons calculé par l'approximation GGA-PBE les propriétés structurales tels que le volume d'équilibre, les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée pour les trois phases. Par la suite, nous avons déterminé les propriétés électroniques tels que la densité d'état (DOS), les densités de charge et finalement, nous avons étudié les propriétés optiques de TiO_2 pour la phase rutile qui est la plus active. Les résultats trouvés pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec l'expérience et d'autres méthodes théoriques disponibles.

L'élément dopant (germanium) est introduit également sous forme de métal dans l'enceinte. Dans ce matériau dopé, la bande interdite initiale de rutile (1,7 eV) est réduite vers une valeur voisine de 1,2 eV, ce qui constitue un progrès pour l'application du TiO_2 dans le domaine solaire.

Concernant les propriétés optiques, le TiO_2 pur présente une absorbance importante dans le domaine des UV.

Pour les propriétés optiques, l'absorbance du dioxyde de titane augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration du dopant (Ge), dans le domaine du visible entre [400 et 800] nm. Donc le dopage du dioxyde de titane par le Ge montre bien que les propriétés électroniques et optiques sont améliorées.

En conclusion, ce travail a clairement démontré l'influence du dopage par le Ge sur l'amélioration des propriétés électroniques et optiques du TiO_2 .

Références :

- [1]. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, Physique des solides. 2012: EDP sciences.
- [2]. Vanderbilt, D. and R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. Physical Review B, 1993. 48(7): p. 4442.
- [3]. Feynman, R.P., Forces in molecules. Physical Review, 1939. 56(4): p. 340.
- [4]. Inorganic Materials (USSR) (see: Izv.Akad.Nauk,Neorg.Mater.) (1994), 30(9), 1056-1058
- [5]. ZENASNI, M., Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des solutions solides $Pb_{1-x}Ce_xY$ (Y= S, Se, Te). 2018.
- [6]. Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, Structural and optical properties of paraelectric $SrTiO_3$. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. 12(14): p. 3325