



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ Abbès LAGHROUR DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Sciences de la Matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

Étude Théorique de l'Amélioration Photocatalytique des *Blends* Dopés

Réalisé par :

Iman GUEBLAOUI et Ouidad KEZIZ

Dirigé par : Dr. D. BEDGHIOU

Soutenance prévue le 18/06/2023

Devant le jury composé de :

Pr. A. MESSAI

Pr. A. BOUMAZA

Dr. H. LAMRAOUI

Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela

Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela

Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela

Président

Corapporteur

Examineur

Promotion Juin 2023

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents, ABDE ALLAH et KHADIDJA aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenue tout au long de ce travail.

A notre enseignante pour le soutien, les encouragements et conseil durant toute l'année.

Mes frères ALLA RAFIK MOUHAMED et son fils TAHA, HICHAM et ses enfant ROMI ET LOULOU et mes sœurs RAYANE HANANE SOUMIA.

A mon binôme IMAN avec qui j'ai partagé tous les bons et les mauvais mauvais moments qui resteront de magnifiques souvenirs.

A toute ma famille,

mes amis AYA ASSIA AZIZA HINDE MANEL et à tous ceux qui ont contribué. A ceux qui ont été incompris on leur dit courage.

OUIDAD KEZIZ

Je dédie ce modeste travail à :

La lumière de mes yeux et le bonheur de ma vie à mes chers parents SAHRAOUI et HADDA pour leur, soutiens durant le long chemin de mes études, qui ont toujours été là pour moi, et qui ont beaucoup sacrifié pour que j'atteins ce niveau, qu'ils trouvent ici tous mes profonds remerciements, et j'espère qu'ils sont fiers de leur fille et que dieu, vous bénisse pour moi.

A Mes chers frères MOUHAMED, HOUCINE YACINE SALAH FARES LOTFI et Mes perles sœurs SALIMA RACHIDA KHADIDJA ET HASSNA pour le courage, la force et l'énergie positive, les conseils et la joie qu'ils m'ont apportée.

Je n'oublie pas TATA SALIHA, qui m'a soutenu dans la période récente et mes neveux et surtout ISAAC

A mon binôme OUIDAD avec qui j'ai partagé tous les bons et les mauvais moments qui resteront des magnifiques souvenirs.

Mes camarades RANIA ASIA AZIZA MARWA MANEL DJOUHAINA HADIL NOUMIDIA ...

A ma famille et tout le personnel de l'université. GUEBLAOUI IMAN

Remerciement

Derrière ce travail se cache la présence, le support et l'ouverture d'esprit de mon encadreur DJOHRA BEDGHIOU, à qui je dois énormément remercie. J'ai particulièrement apprécié ses encouragements, ses conseils et la liberté qu'il m'a accordée dans la poursuite de mon travail.

Je suis aussi très reconnaissante pour m'avoir sensibilisé à l'importance de la communication scientifique. Je remercie vivement le Professeur Amel MESSAI qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et le Docteur Hanane LAMRAOUI pour sa participation de présider ce jury. Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Nomenclature	vii
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I	3
État de l'Art sur le Dioxyde de Titane(TiO ₂)	3
I. Introduction	4
I.2.Propriétés Générales de Dioxyde de Titane	5
I .2.1. Propriétés Structurales et Thermodynamiques de TiO₂	5
a.Structure Anatase	5
b.Structure Rutile	6
c.Stucture Brookite	6
I.2.2. Propriétés Electroniques	8
a.Théorie des Bandes	8
b.La Structure de Bande	9
I.2.3 Propriétés Photocatalytiques	11
I.2.4. Propriétés Optiques	13
a. Spectere d'absorbtion	14
I.3.Dopage	15
I.3.1.Dopage de Semi-conducteurs	17
a.Dopage de Type n	17
b.Dopage de Type p	17
I.3.2.Dopage Cationique avec les Métaux	17
I.3.3.Dopage Anionique avec des Non Metaux	18
I.3.4.Co-Dopage de TiO₂	18
I.4.Blends	20
I.4.1 Amélioration des Propriétés du TiO₂ par la Formation d'hétérojonctions	20
a. Différents Types D'hétérojonctions	20
b.Hétérojonction n p	21
I.4.2.Hétérojonction Anatase Rutile	22
I.5 Conclusion	24

II. Introduction.....	35
II.1. Équation de Schrödinger	36
II .1.1.Introduction	36
II .1.2.Construction de L'équation de Schrödinger	36
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	38
II.2.1. Grand Hamiltonien	38
II.3. Approximations des électrons Indépendants	40
II .3.1.Approximation de Hartree (1928)	40
II.3.2. Approche de Hartree-Fock (1930).....	41
II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	42
II.4.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	42
II.4.2.L'approximation de la Densité Locale (LDA)	43
II.4.3.L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	44
II.5.Fonctionnelle Hybride	45
II.6. Méthode de Pseudo-Potentiels	45
II .6.1. Théorème de Bloch.....	45
II.6.2.Approximation du Cœur Gel	46
II.6.3.Le Pseudo-Potentiel.....	47
II.7. La Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	48
II.7. 1 .La méthode des ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)	48
III.1. Introduction	57
III.2. Outils numériques	58
III.2.1. Materials Studio.....	58
III.2.2. Origin.....	59
III.3. Méthodes de calcul	60
III.3.1. Procédure de dopage	60
(a) en cas de dopage substitutionnel :	60
(b) en cas de dopage interstitiel :	60
III.3.2. Concentration de dopage	62
(a) en cas de dopage substitutionnel de Ti par Zn:	62
(b) en cas de dopage substitutionnel de O par Li:	62
(c) en cas de dopage interstitiel :	62
III.3.3. Simulation des Propriétés Optiques.....	63
III.3.4. Simulation des Propriétés Electroniques.....	63

III.4. Résultats et Interprétations	64
III.4.1. Propriétés Optiques	64
III.4.1. Propriétés Electroniques.....	67
III.5. Conclusion.....	70
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES GÉNÉRALES.....	72
Bibliographie	
Annexe	77
Résumé	

Nomenclature

TiO₂ : Le dioxyde de titane

UV : l'ultraviolet

SC : Semi-Conducteur

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

E_g : Gap

TDOS: Total Density of States

PDOS: Partial Density of States

HF: Hartree-Fock

DFT: Density Functional Theory

LDA : Approximation de la Densité Locale

GGA : Approximation de Gradient Généralisé

HSE : La fonctionnelle hybride

HSE06 : Fonctionnelle de Heyd, Scuseria et Ernzerhof 06

PP: Pseudopotentiels

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package

PAW : la méthode des ondes planes augmentées

APW : La méthode des ondes Planes Augmentées

MT: Muffin-Tin

FP-LAPW: Full-Potential-LAPW

PBE : Perdew, Burke et Ernzerhof

LSDA : l'approximation de la densité de spin loca

Lise des Tableaux

Tableau I.1:Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	6
Tableau I.2:Indice de réfraction et valeur du gap énergétique des phases de	13
Tableau III.1 Pourcentages atomiques et massiques des dopants Li, Zn et Ce	63

Lise des Figures

Figure I. 1:Structure de l'Anatase (a) et du Rutile (b) et la Brookite	7
Figure I.2:Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi	8
Figure I.3:La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect	9
Figure I.4:Orbitales moléculaires de TiO ₂ (a) anatase (b) rutile	10
Figure I.5:Structure de bande de rutile(a), anatase (b) et brookite (c).....	11
Figure I.6:Densités d'états décomposées en moment total et cinétique pour les trois polymorphes cristallins (TiO ₂) rutile , anatase et brookite Calculé avec la fonctionnelle HSE06 XC. Les contributions de (Ti _{3d}) , O _{2s} et O _{2p} aux densités locales d'états sont représentées)	11
Figure I. 7:Schéma de la photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de (TiO ₂)	13
Figure I.8:Réflectance du dioxyde de titane	14
Figure I.9:Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV	15
Figure I.10:Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO.....	16
Figure I. 11: Spectres de transmissions des couches minces TiO ₂ pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7% Mass. Ag.....	18
Figure I. 12:Fonctions diélectriques de TiO ₂ pur et du TiO ₂ dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce): (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.....	19
Figure I. 13:Coefficient d'absorption du TiO ₂ pur et du TiO ₂ dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce)	19
Figure I.14:Représentations schématiques des hétérojonctions de type I, II et III	21
Figure I. 15:Représentation schématique d'une hétérojonction n-p.....	22
Figure I. 16:Mécanismes de transferts des charges dans une hétérojonction anatase rutile (a) sous irradiation UV (b) sous irradiation visible	23
Figure II.1: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.....	47
Figure II.2: Potentiel "Muffin-Tin" (MT).....	49

Figure III.1. Maille élémentaire du (a) *blend* pur ($Ti_{22}O_{44}$), (b) *blend* dopé avec lithium ($Ti_{22}O_{44-x}Li_x$), (c) *blend* dopé avec zinc ($Ti_{22-x}O_{44}Zn_x$), (d) *blend* dopé avec cérium ($Ti_{22}O_{44}Ce_x$).....61

Figures III.2 Spectres d'absorption des *blends* dopés avec (a) Li, (b) Zn et (c) Ce en fonction du pourcentage atomique.....66

Figure III.3 Évolution du gap calculé avec GGA et GGA+U des *blends* ($Ti_{22}O_{44-x}Li_x$), ($Ti_{22-x}O_{44}Zn_x$) et ($Ti_{22}O_{44}Ce_x$) en fonction de la concentration atomique de dopage.....67

Figure III.4 Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques partielles (à droite) de (a) *blend* pur ($Ti_{22}O_{44}$), (b) *blend* dopé avec zinc ($Ti_{22-x}O_{44}Zn_x$), (c) *blend* dopé avec lithium ($Ti_{22}O_{44-x}Li_x$), (d) *blend* dopé avec cérium ($Ti_{22}O_{44}Ce_x$).....69

Figure III.5 Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques partielles (à droite) via GGA+U ($U = 5$ eV) de (a) *blend* pur ($Ti_{22}O_{44}$), (b) *blend* dopé avec zinc ($Ti_{22-x}O_{44}Zn_x$), (c) *blend* dopé avec lithium ($Ti_{22}O_{44-x}Li_x$), (d) *blend* dopé avec cérium ($Ti_{22}O_{44}Ce_x$).....77

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des meilleurs photocatalyseurs, c'est un matériau non toxique avec une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, le TiO_2 possède d'excellentes propriétés physiques et chimiques, ce qui lui a valu un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. De ce fait, il est utilisé dans différents domaines d'applications tels que la photocatalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques etc. [1]

En effet, le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur qui présente le plus grand nombre d'avantages pour l'application photocatalytique, à savoir l'inertie chimique, l'abondance, la transparence, le bas coût et la valeur de la bande interdite la plus convenable. Pourtant, son énergie de gap reste restreinte aux basses longueurs d'onde, plus précisément au domaine des UV-A-, ce qui limite l'efficacité de ce matériau sous lumière solaire. Etacheri *et al.* présentent dans leur revue de 2015 les différentes théories et expériences d'amélioration des propriétés du TiO_2 synthétisé par différentes techniques dans le domaine du visible [2].

Parmi les procédures d'amélioration de l'activité du TiO_2 dans le domaine du visible, le dopage non métallique au lithium est une solution intéressante. En effet, sa stabilité, sa faible énergie d'ionisation et sa taille font du lithium un candidat adéquat pour l'incorporation dans la maille du TiO_2 . De plus, les niveaux créés par l'introduction de cet élément dans la bande interdite du semiconducteur limite le taux de recombinaison des paires électron-trou, facilite le transfert de charges en surface et déplace l'absorption du matériau dans le visible [3]. Plusieurs dopants sont cités dans la littérature, parmi lesquels on s'intéresse précisément au zinc et cérium. La présente étude s'intéresse précisément à l'amélioration de la photoactivité de TiO_2 via les blends dopés au lithium, zinc et cérium.

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux. Ainsi, la simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques est actuellement un domaine de recherche extrêmement actif. La plupart des progrès récents dans ce domaine est due à la réussite de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de ce mémoire est l'étude modélisatrice, basé sur la DFT par le biais du code CASTEP, des propriétés optiques et électroniques des *blends* anatase-rutile dopés avec Li, Zn et Ce.

Le présent manuscrit comporte trois chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur le dioxyde de titane telles que : ses propriétés structurelles, électroniques, et optiques, ainsi que les grandes lignes du dopage et des *blends* . Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés optiques et électroniques de nos composés.

Bibliographie

- [1] U. Diebold, " The Surface Science of Titanium Dioxide. ", science reports 48 (2003).
- [2] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 25, pp. 1–29, 2015.
- [3] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis," New J. Chem., vol. 40, pp. 3000–3009, 2016.
-

Chapitre I

État de l'Art sur le Dioxyde de Titane (TiO₂)

I. Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) est utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses décennies [1], comme pigment de peintures ou d'émaux [2,3], dans les produits cosmétiques tels que les crèmes solaires ou les dentifrices, dans les produits pharmaceutiques [3], mais également dans l'industrie alimentaire en tant que colorant [4]. Le dioxyde de titane est aussi utilisé dans de nombreuses applications liées à ses propriétés photocatalytiques [5]. De nouvelles applications émergentes sont liées au comportement des particules de taille nanométrique [6]. Dans toutes ces applications, la nature chimique du dioxyde de titane est considérée comme non toxique. C'est aussi un composé peu cher puisque la technologie industrielle de synthèse du dioxyde de titane à partir de ressources minérales se fait relativement simplement par voies chimiques [7].

D'autre part, la photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application, en particulier au Japon. La plupart d'entre eux utilisent des matériaux à base de dioxyde de titane (TiO_2). Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière, et les données énergétiques et thermodynamiques qui régissent les réactions d'oxydo-réduction photo-induites sont précisées. La photocatalyse présente un grand nombre d'avantages pour la dégradation [8,9], et dans le cas de systèmes bien dimensionnés, la minéralisation de polluants dans l'air ou dans l'eau [10]. En effet, les surfaces photocatalytiques sont en plein développement, avec les vitrages autonettoyants et les matériaux de construction (bétons, ciments, céramiques, carrelages, peintures, vernis...) aux propriétés dépolluantes (abattement des NO_x , des COV), désinfectantes (destruction des micro-organismes), autonettoyantes et antibuée [11,12,13,14].

Dans ce contexte, les chercheurs mettent à profit les propriétés photo-catalytiques du dioxyde de titane en l'intégrant à des systèmes de production d'énergie, notamment dans les cellules photo-électrochimiques. Les recherches avaient commencé avec Fujishima et Honda qui avaient mis au point en 1972 la première cellule photo-électrochimique réalisant la photo-électrolyse de l'eau à la surface du TiO_2 irradié par les UV. Contrairement à la cellule photovoltaïque qui convertit l'énergie solaire directement en énergie électrique qui doit être utilisée immédiatement, la photo-électrolyse de l'eau utilise le rayonnement solaire pour produire de manière propre du dihydrogène utilisable plus tard dans des piles à combustibles. Les réactions impliquées dans la photo-électrolyse de l'eau ne nécessitent pas des valeurs de bandes interdites très élevées : 2 eV sont largement suffisants pour réaliser cette opération.

En effet, il se trouve que le dioxyde de titane photo-activé présente un ensemble de propriétés uniques, qui fait l'objet de débats contemporains, de sorte qu'elles pourraient porteuses de grands espoirs pour l'exploitation de l'énergie solaire. Dans ce chapitre-ci, nous présentons un aperçu général sur la photocatalyse, la théorie de bandes, le dopage et les *blends* afin de décrire de façon approfondie les propriétés électroniques et optiques du dioxyde de titane.

I.2. Propriétés Générales de Dioxyde de Titane

I .2.1. Propriétés Structurales et Thermodynamiques de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ se trouve dans la nature principalement sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite [15]. Les trois phases cristallines sont toutes constituées d'octaèdres d'oxygène autour d'atome de titane soit une maille de formule TiO₆ mais avec une organisation différente d'une phase à l'autre [16].

a. Structure Anatase

Le mot anatase dérive du grec « ana » = étiré – « anatisis » = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés) [17]. L'anatase possède une structure cristalline de symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial *I41/amd* (Figure I.1) [18]. L'anatase est de groupe de symétrie *C4h* [19,20], il comprend huit molécules par maille. Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistants, et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane [20]. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,3785$ nm et $c = 0,9514$ nm [21]. Cependant la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [22]. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement à celles de la formation du rutile et du brookite [23]. Deux atomes de Ti sont situés en $[0, 0, 0]$ et $[0, 1/2, 1/4]$ et 4 atomes d'oxygène en $[0, 0, u]$, $[0, 0, -u]$, $[0, 1/2, u+1/4]$ et $[1/2, 0, -u+3/4]$ en coordonnées cristallines. La maille conventionnelle est quadratique simple et n'est pas primitive, donc les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire $[1/2, 1/2, 1/2]$. La maille primitive est quadratique à base centrée les coordonnées des vecteurs de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont : $a = [1/2, -1/2, 1/2]$, $b = [1/2, 1/2, 1/2]$, $c = [-1/2, -1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines.

b. Structure Rutile

La phase rutile a une structure cristalline de symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial $P42/mnm$ (Figure I.1) [18], d'un groupe de symétrie $D4h$, il comprend deux molécules par maille [20]. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,4593$ nm et $c = 0,2959$ nm [21]. A haute température, c'est la structure la plus stable de TiO_2 [24]. Dans cette phase, 2 atomes de Ti en $[0, 0, 0]$ et $[1/2, 1/2, 1/2]$ et 4 atomes d'oxygène en $[u, u, 0]$, $[-u, -u, 0]$, $[u+1/2, 1/2-u, 1/2]$ et $[1/2-u, u+1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines.

c. Structure Brookite

La Brookite fut décrite par le minéralogiste français Armand Levy (1795-1841) en 1825 et voué au minéralogiste anglais Henry-James Brooke (1771-1857) [25]. La Brookite a une structure cristalline de symétrie orthorhombique, décrite par le groupe spatial $Pbca$ (Figure I.1) [18], d'un groupe de symétrie $D2h$, il comprend huit molécules par maille [26]. Ses paramètres de maille sont : $a = 0,54558$ nm, $b = 0,91819$ nm et $c = 0,51429$ nm [21]. Cette structure est plus complexe que les deux autres phases, plus abondantes (anatase et rutile) [27]. C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile [28], elle est également métastable [29,30]. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction $[001]$, et celles-ci en couches parallèles $[100]$ [11]. La couleur est brun foncé au noir verdâtre ; Transparence : les cristaux sont sombres [31,32].

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 [33]

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
Couleur	Bleu	Bleu à créme	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
Dureté (échelles de Mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
La liaison Ti-O ₂ (Å)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti-Ti (Å)	/	2.96	/
La structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a=b=3.784 c=9.514	a=b=4.549 c=2.959	a=9.184 ,b=5,447 c=5 .145

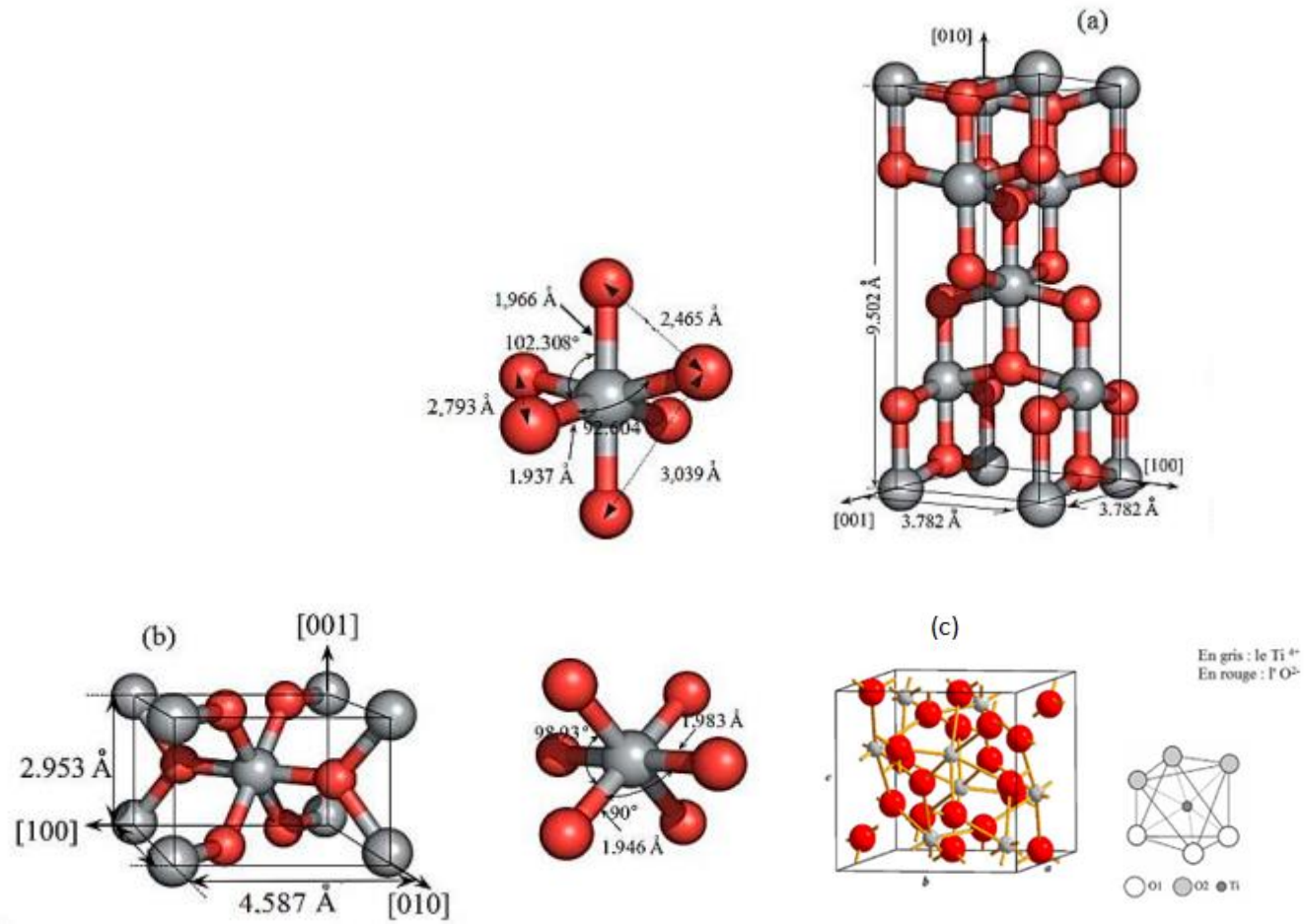


Figure I. 1: Structure de l'Anatase (a) Rutile (b) et la Brookite (c)[34-38,39,40]

I.2.2. Propriétés Electroniques

a. Théorie des Bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites [41]. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Cette modélisation explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux [42].

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées [43]. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [44]. Il existe trois types de matériaux : métal, semi-conducteur et isolant. Figure I.2.

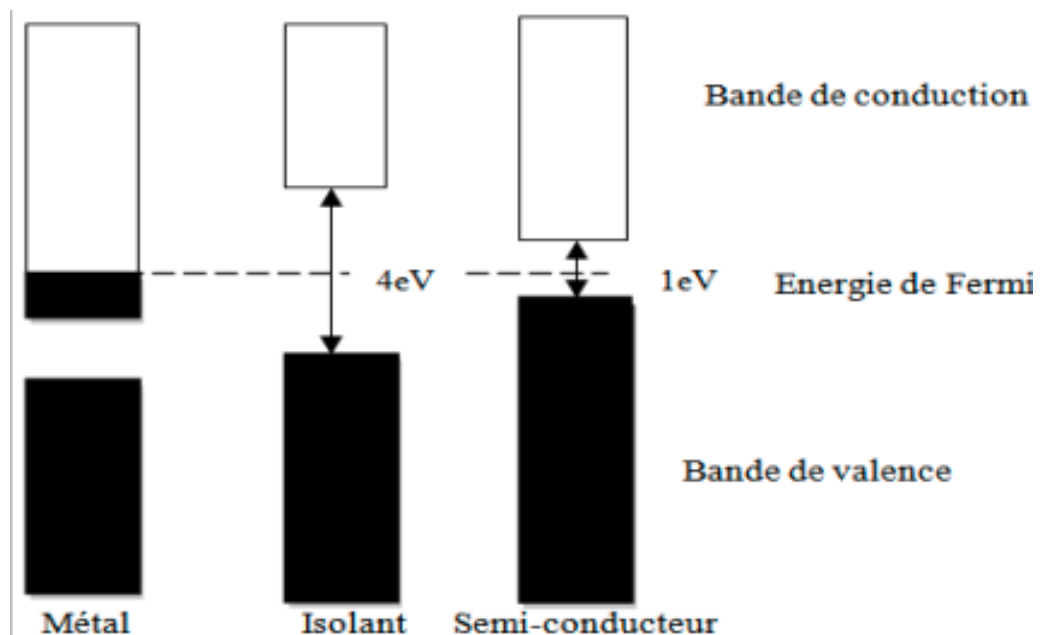


Figure I.2: Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi [45]

b. Structure de Bande

L'état électronique des solides (isolant, conducteur, semi-conducteur et autres) est déterminé à partir de la structure de bande, en analysant la répartition de bandes ainsi que la position de niveau de Fermi [46]. Dans l'étude des semi-conducteurs, un point important de la structure de bande est la largeur de la bande interdite (gap) [46]. La figure I.5 donne les structures de bandes électroniques des trois phases de TiO_2 .

Le dioxyde de titane peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n [47] à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite [48] légèrement supérieure à 3 eV [49]. Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) peuvent correspondre au même vecteur d'onde (k) dans la zone de Brillouin. Figure I.3

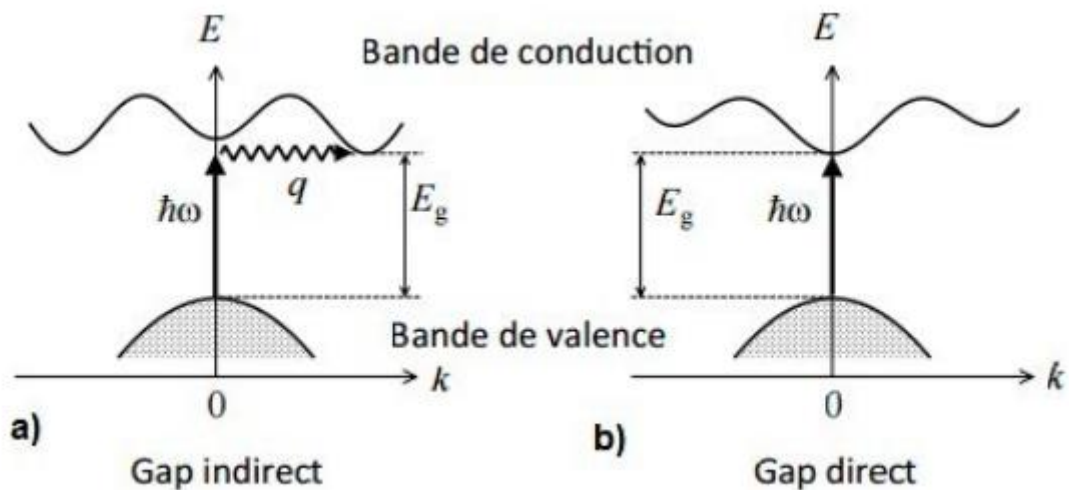


Figure I.3: La structure des bandes d'énergie : gap direct et gap indirect [50]

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène (d'où la notation π), tandis que le bas de sa bande de conduction est formé en grande partie par les orbitales 3d des atomes de titane (d'où la notation d) [51]. Figure I.5.

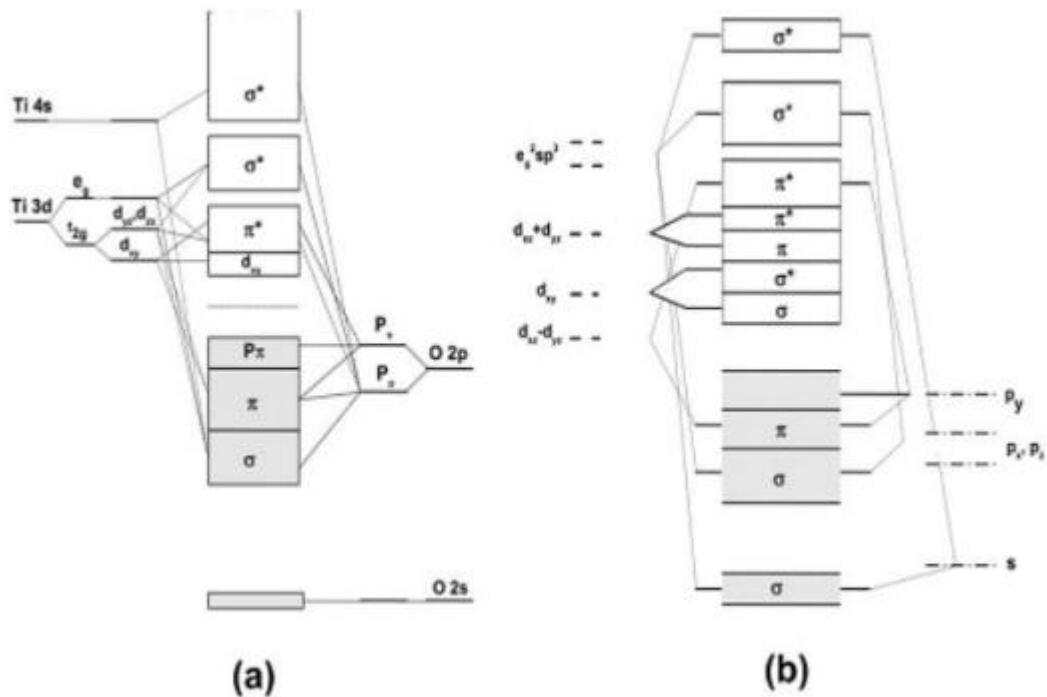


Figure I.4: Orbitales moléculaires de TiO₂ (a) anatase (b) rutile [52,53]

c. Densité d'état (DOS)

La densité d'état totale (TDOS) permet d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. On obtient ainsi les densités d'état partielles (PDOS) qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. En générale la densité d'état permet de comprendre la structure électronique d'un composé. [54] Figure I.6.

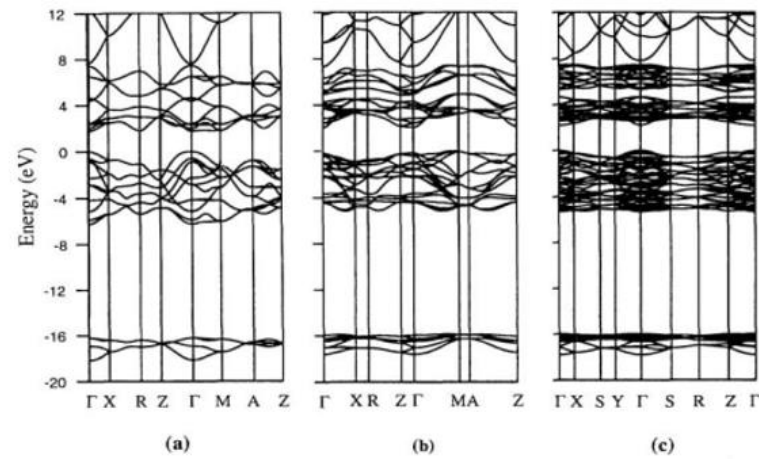


Figure I.5: Structure de bande de rutile (a), anatase (b) et brookite (c)[55]

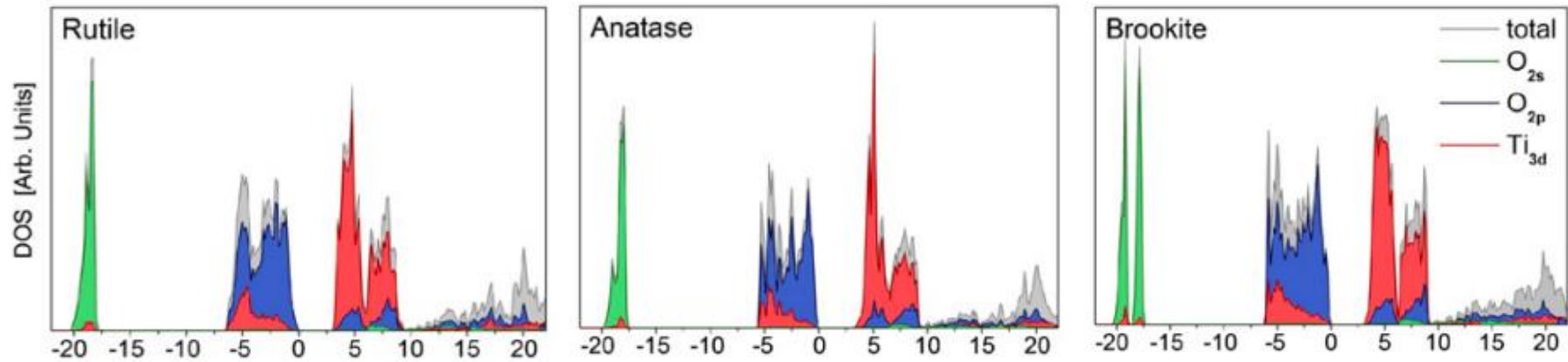
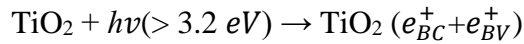


Figure I.6: Densités d'états décomposées en moment total et cinétique pour les trois polymorphes cristallins [TiO₂] rutile, anatase et brookite Calculé avec la fonctionnelle HSE06 XC. Les contributions de [Ti_{3d}], O_{2s} et O_{2p} aux densités locales d'états sont représentées) [56]

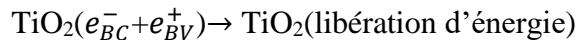
I.2.3 Propriétés Photocatalytiques

La photocatalyse est basée sur l'absorption d'un rayonnement lumineux dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu \geq E_g$). Cette irradiation permet de créer des paires électron-trou où les électrons passent à la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence selon la réaction suivant (cas de TiO_2) [57,58 ,59]:



Le transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du photocatalyseur est l'étape critique dans un processus photocatalytique durant lequel plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu [60]:

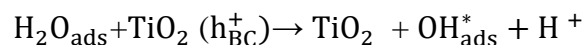
- En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, les charges peuvent [61]
- Se recombiner entre elles au sein du matériau sans réagir avec les espèces adsorbées, suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons). En considérant que la durée de vie des paires électron-trou est de quelques nanosecondes.

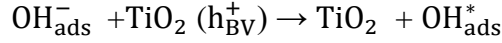


Cette réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène pour empêcher la recombinaison des électrons excités qui assurent le processus photocatalytique [62,63].

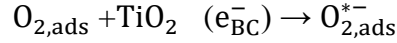
- Etre piégées sous forme de sites de défaut TiO^{3+} et O^- en surface du photocatalyseur.
- En présence des porteurs de charges, ces derniers peuvent, migrer à la surface du catalyseur et participer à des réactions d'oxydation en présence des trous (photo-oxydation) et/ ou des réactions de réduction en présence des électrons (photo-réduction) [64] :

-Les trous quant à eux réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$) et les anions hydroxyles (OH_{ads}^-) adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles (OH_{ads}^*) qui sont des oxydants très puissants selon les réactions d'oxydation suivants [65]:





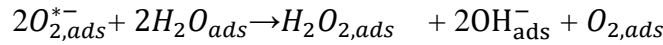
- Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons pour réduire les molécules d'oxygène adsorbées et former des radicaux super oxydes $\text{O}_{2,\text{ads}}^{*-}$ capables de participer à des réactions d'oxydation selon l'équation suivant [66]:



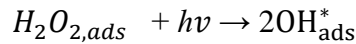
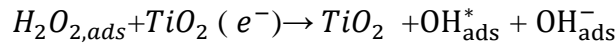
Cette réaction plutôt lente peut limiter les processus de la recombinaison des charges [67].

Les radicaux super oxydes $\text{O}_{2,\text{ads}}^{*-}$ peuvent réagir avec l'eau pour former des éléments comme

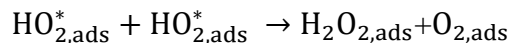
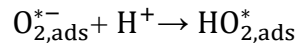
$\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}}$, OH_{ads}^- , et $\text{O}_{2,\text{ads}}$ suivant la réaction :



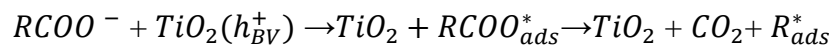
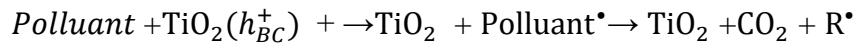
$\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}}$ peut réagir à son tour avec des électrons selon l'équation suivant:



Les radicaux super oxydes $\text{O}_{2,\text{ads}}^{*-}$ formés selon la réaction 5 peuvent alors réagir avec H^+ pour former le radical hydroperoxyde ($\text{HO}_{2,\text{ads}}^*$) en produisant $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}}$ selon les réactions :

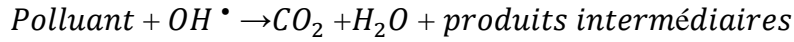


Selon ses potentiels d'oxydoréduction, certains composés organiques (polluant) peuvent également réagir avec les trous, suivant la réaction de photo-kolbe [68] comme dans le cas d'un groupement carboxyliques qui se décarboxyle pour générer un radical cation et CO_2 :



Les radicaux hydroxydes formés peuvent oxyder la grande majorité des molécules organiques adsorbées à la surface du semi-conducteur pour former des intermédiaires qui

réagiront eux-mêmes jusqu'à la minéralisation totale en formant des produits de dégradation tels que CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



Après le rejet de H_2O et CO_2 ces derniers sont désorbés de la surface du catalyseur pour régénérer les sites actifs.

On peut conclure que l'efficacité de ce processus dépend généralement de la recombinaison trou-électron [69] Figure I.7.

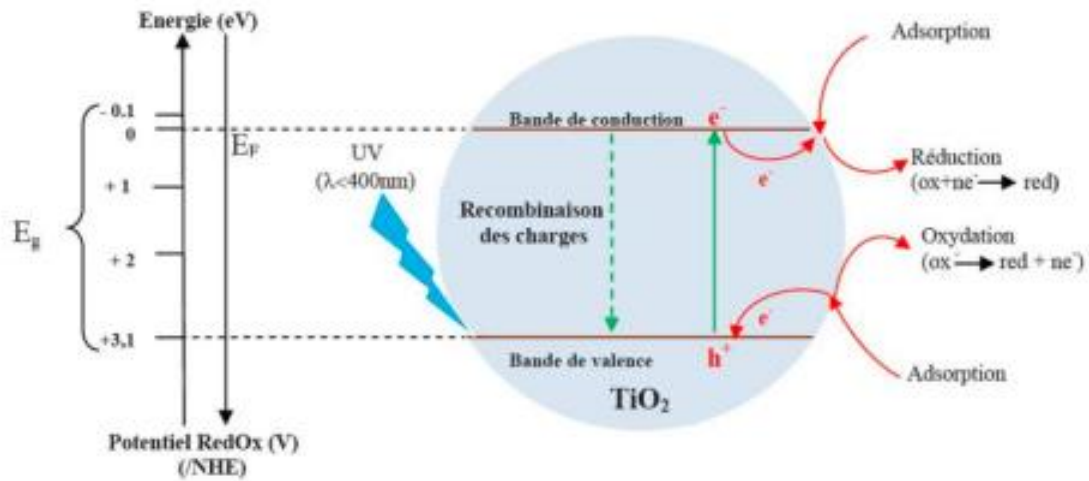


Figure I. 7. Schéma de la photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de [TiO2] [70]

I.2.4. Propriétés Optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (Tab 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 [71].

Tableau I.1: Indice de réfraction [72] et valeur du gap énergétique des phases de TiO_2 [73]

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (Figure I.8), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche [74].

Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques [71].

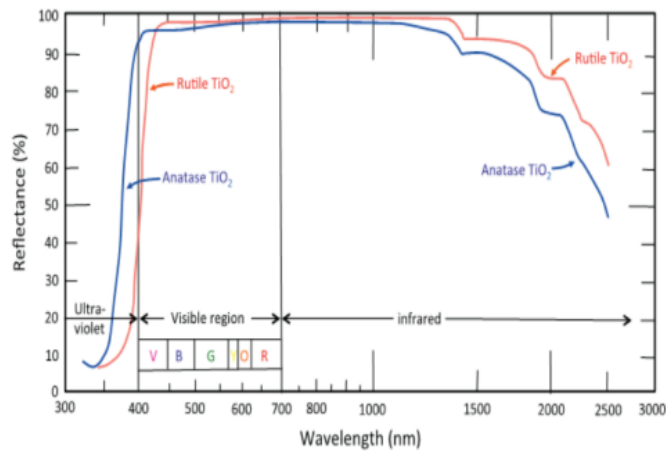


Figure I.8: Réflectance du dioxyde de titane [71]

a. Spectre d'Absorption

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 [75]. La Figure I.9 illustre l'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

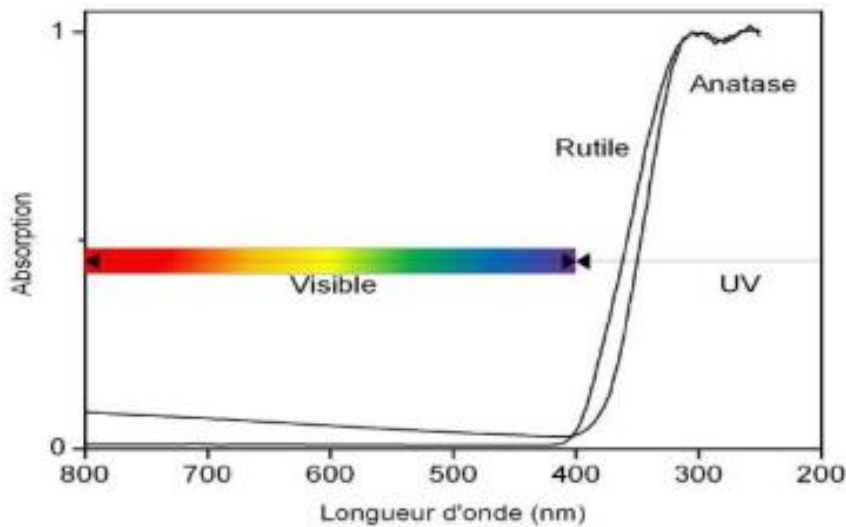


Figure I.9: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [76]

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice ($n \sim 2,66$), plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$), et de celui de la brookite ($n \sim 2,58$). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [76,77].

I.3. Dopage

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 , de la technique et des conditions de préparation.

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 gazeux et liquides [78].

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible

grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » Figure I.10 (en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [79] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO_2

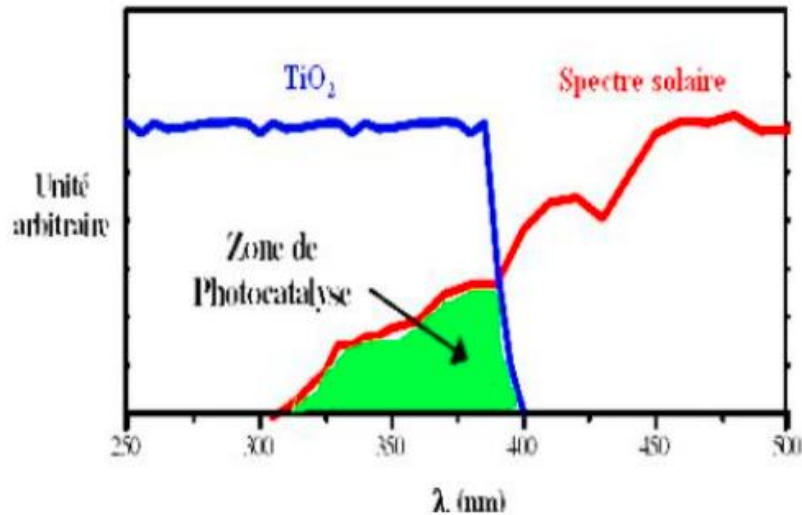


Figure I.10: Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO_2 [80]

L'objectif principal du dopage est d'induire un décalage bathochromique, c'est-à-dire une diminution de la bande interdite ou l'introduction d'états intra-bande interdite, ce qui entraîne plus d'absorption de la lumière visible. L'utilisation de métaux de transition appropriés comme dopants améliore les performances du TiO_2 [81]. Le TiO_2 a été dopé avec de nombreux métaux de transition [82].

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau : par diffusion et par implantation ionique et autres méthodes. Le dioxyde de titane peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques, et avec des non métaux [83].

La synthèse par voie sol-gel et le choix des paramètres pour les différentes étapes permettent le contrôle de la structure cristalline, de la taille des cristallites, de la porosité et de la surface spécifique afin améliorer les propriétés photo-électrocatalytiques du TiO_2 . Cependant, pour améliorer l'absorption des photons dans le visible et ralentir la recombinaison des paires électron-

trou, un dopage, un co-dopage ou la création d'une hétérojonction s'avère nécessaire. Pour l'amélioration de l'absorption dans le visible, le dopage ou co-dopage du TiO₂ par voie sol-gel par l'azote [84,85], le carbone [85,86], le fer ou encore les lanthanides [87,89] ont montré leur efficacité. Un dopage au nickel [90] ou au fer [91] montre aussi un ralentissement de la recombinaison des paires électron-trou.

I.3.1. Dopage de Semi-conducteurs

Il existe deux types de dopage de type n et de type p

a. Dopage de Type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons [92]. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction.

b. Dopage de Type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés accepteurs. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semi-conducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [93].

I.3.2. Dopage Cationique avec les Métaux

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes modifications apportées au TiO₂ [94, 95]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III), Zirconium, Cérium, Manganèse, Chrome, Cobalt, Tungstène, Argent, etc... [96]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite et augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [96, 97]. Figure I.11

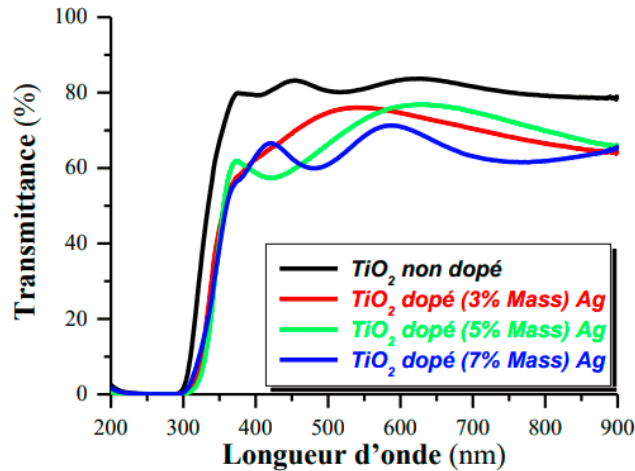


Figure I. 11: Spectres de transmissions des couches minces TiO₂ pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7% Mass. Ag. [98]

I.3.3. Dopage Anionique avec des non Métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et *al.* [96, 99] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al en 2001 [100], qui ont rapporté l'activité photo catalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible.

Lors du dopage anionique, les ions O₂⁻ sont remplacés par des atomes non métalliques [101]. L'insertion des hétéroatomes tels que : B, C, N, O, F, S, Cl, et Br [102,103] a largement été étudiée dans la littérature [104,105]. Le point commun entre ces différents dopants est leur pouvoir de diminuer la largeur de la bande interdite en introduisant des niveaux localisés proches de la BC ou la BV [106, 96].

I.3.4. Co-Dopage de TiO₂

Le co-dopage de TiO₂ peut être utilisé comme un moyen efficace d'améliorer la séparation des charges. Vasiliu *et al.* [107] ont rapporté que le TiO₂ dopé au Fe et Eu présentait un décalage vers le rouge dans son spectre d'absorption et une photoactivité élevée pour les réactions de dégradation et d'oxydation catalytique du styrène et du phénol, respectivement, lorsqu'il était exposé à la lumière visible.

Du TiO_2 codopé Cu/N a été préparé par la méthode sol-gel, afin d'étudier son efficacité pour éliminer les composés hydrocarbonés polyaromatiques (le phénanthrène comme composé modèle). La DRX indique que tous les échantillons ont la structure de la phase anatase et que la taille des cristallites diminuait avec le dopage. Les études de photocatalyse ont révélé une excellente efficacité pour éliminer le composé phénanthrène d'une solution aqueuse. Il présentait une photo dégradation maximale de 96 % en 120 minutes d'irradiation sous lumière visible. De plus, l'activités photocatalytique la plus élevée est celle de TiO_2 codopé Cu/N par rapport à TiO_2 pur [108]. Figure I.12-13

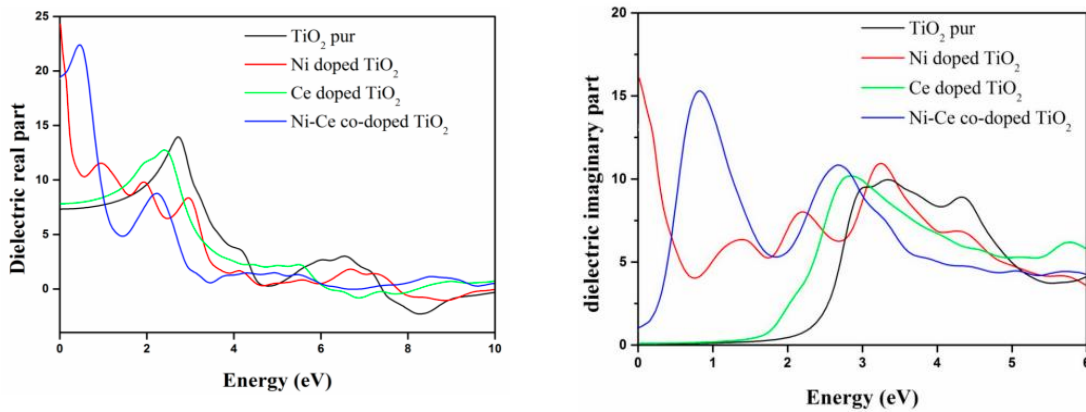


Figure I. 12: Fonctions diélectriques de TiO_2 pur et du TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce): (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.[109]

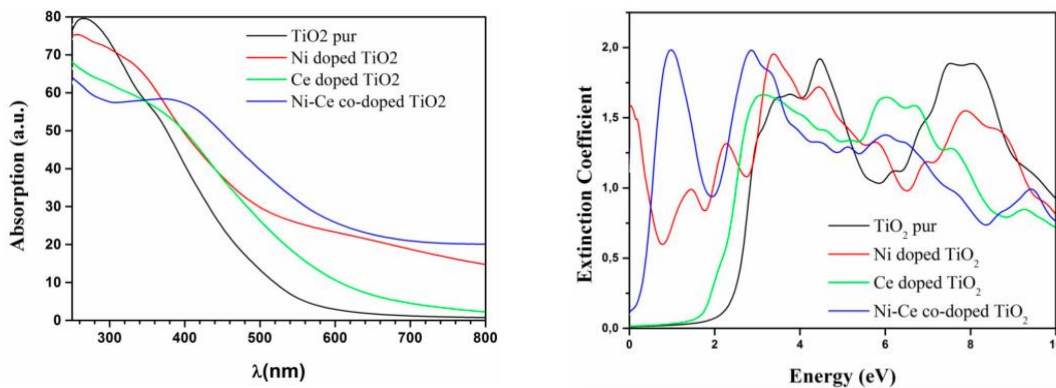


Figure I. 13: Coefficient d'absorption du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé au nickel (Ni) et / ou au cérium (Ce) [109]

I.4.Blends

Il est rapporté que la combinaison des phases anatase et rutile de TiO_2 présente des performances photocatalytiques plus élevées dans la décomposition de divers polluants organiques que celle de la phase anatase ou rutile pure en raison du transfert d'électrons du rutile vers l'anatase TiO_2 pendant la photo-excitation, ce qui inhibe la recombinaison de charge de l'anatase, conduisant à une séparation plus efficace des paires électron-trou photogénérées et à une plus grande activité photocatalytique [110,111,112]. Parmi les matériaux TiO_2 rapportés, le Degussa P25- TiO_2 commercial (87% anatase et 13% phase rutile) est souvent utilisé comme photocatalyseur modèle de référence en raison de son activité photocatalytique supérieure [113]. À ce jour, diverses méthodes de synthèse ont été utilisées pour synthétiser la phase mixte de rutile et d'anatase. Par exemple, Liu *et al.* ont préparé une nanostructure hétérogène anatase/rutile par la technique d'assemblage couche par couche, qui présentait une meilleure activité photocatalytique pour décomposer l'acétaldéhyde gazeux que l'anatase d'origine ou les nanomatériaux rutiles [114].

I.4.1 Amélioration des Propriétés du TiO_2 par la Formation d'hétérojonctions

a. Différents Types D'hétérojonctions

Les hétérojonctions dites classiques ou traditionnelles sont, dans un premier temps, présentées dans cette partie, puis nous présenterons l'hétérojonction particulière n/p[115].

a.1. L'hétérojonction de Type I,

Les bandes du semi-conducteur 1 (SC1) englobent celles du semi-conducteur 2 (SC2), c'est-à-dire que la bande de conduction du semi-conducteur 1 (BC_1) est supérieure à celle du semi-conducteur 2 (BC_2) et la bande de valence du semi-conducteur 1 (BV_1) est inférieure à celle du semi-conducteur 2 (BV_2). Autrement dit, le SC1 a une bande interdite plus grande que le SC2. Cela entraîne un transfert des électrons de la BC_1 vers la BC_2 et des trous de la BV_1 vers la BV_2 . Une accumulation de charges se produit donc dans le semi-conducteur 2 ce qui ne permet pas de ralentir la recombinaison des charges car l'oxydation et la réduction se font à la surface d'un même semi-conducteur [115].

a.2.L'hétérojonction de Type II

C'est la configuration la plus avantageuse pour diminuer la recombinaison des charges. De par les positions des bandes des semi-conducteurs 1 et 2, les électrons sont déplacés de la BC_1 vers la BC_2 tandis que les trous circulent dans le sens inverse de la BV_2 vers la BV_1 . Dans ce cas la séparation des charges est efficace, et les lieux d'oxydation et de réduction sont répartis sur les deux semi-conducteurs.[115].

c.3. L'hétérojonction de Type III

Est un cas particulier du type II dans lequel il n'y a plus de chevauchement des bandes interdites. De ce fait, ce type III est aussi appelé type II décalé. Les électrons et les trous circulent donc de la même façon que dans le type II mais de manière plus prononcée. Ces hétérojonctions sont utilisées pour fabriquer des détecteurs infrarouges [116,117]. Figure I.14

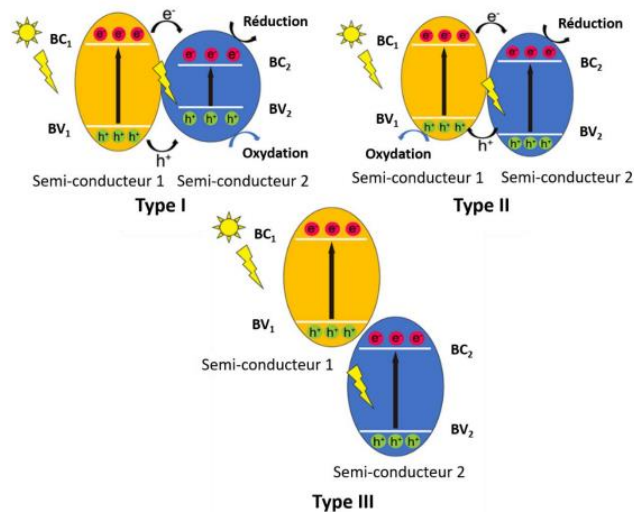


Figure I.14: Représentations schématiques des hétérojonctions de type I, II et III [118]

b. Hétérojonction n | p

La jonction entre un semi-conducteur de type p (SC-p) et un semi-conducteur de type n (SC-n) crée une hétérojonction n | p comparable au type II vu précédemment. de leur mise en contact, les niveaux de Fermi des semi-conducteurs vont s'aligner générant un champ électrique interne et une circulation des charges. Le niveau de Fermi du SC-p étant plus bas de par son

caractère « dopé p » que celui du SC-n, lors de l'irradiation par les photons, la bande de conduction du SC-p est alors supérieure à celle du SC-n. De fait, les électrons circulent de la BC-p vers la BC-n et les trous font le chemin inverse de la BV-n vers la BV-p [115] (Figure I. 15)

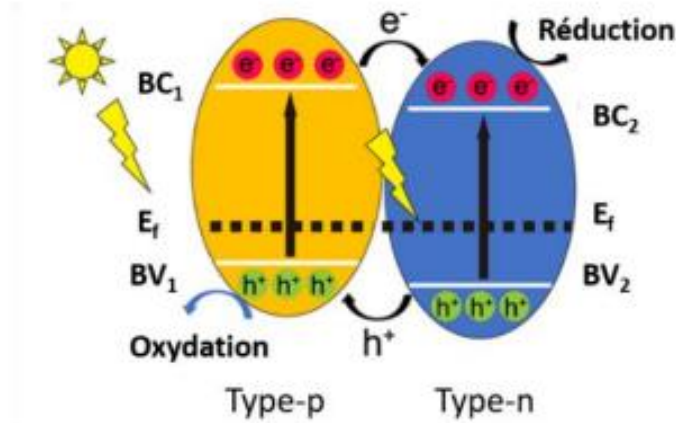


Figure I. 15: Représentation schématique d'une hétérojonction n-p [118]

De la même manière que pour le type II, cette configuration permet de ralentir la recombinaison des paires électron-trou.

I.4.2. Hétérojonction Anatase | Rutile

Lors d'un mélange de phases anatase/rutile, il se crée une hétérojonction intrinsèque améliorant les propriétés photo-électrocatalytiques. Cette amélioration serait en partie due à un ralentissement de la recombinaison des paires électron-trou mais aujourd'hui ce mécanisme est encore en débat mettant en balance plusieurs hypothèses possibles. [115]

La phase anatase et la phase rutile ne possédant pas les mêmes bandes interdites, les phases ne réagissent donc pas de la même manière sous l'effet de la lumière. Selon la source de lumière, le ralentissement de la recombinaison des charges peut être expliqué de deux manières

- Sous irradiation avec de la lumière UV (Figure I.a.15), la phase anatase ayant une bande interdite plus large (3,2 eV) va être excitée et comme sa bande de conduction (BC_A) est plus élevée que celle de la phase rutile (BC_R), un électron de la BC_A va être transféré vers la BC_R [119,120]
- Sous irradiation avec de la lumière visible (Figure I.16), cette fois la phase rutile ayant une bande interdite plus faible (3 eV) va être excitée, les électrons de la BC_R vont être dirigés vers les sites de piégeage du réseau de la phase anatase [121,122] .

La proportion de la lumière visible étant largement supérieure à celle de la lumière UV dans le spectre solaire, nous pouvons penser que la deuxième explication semble la plus probable sous irradiation solaire [115].

Les facteurs morphologiques (dimensionnalité, face exposée...) ainsi que la proportion des phases anatase/rutile sont aussi des critères qui permettent d'envisager une amélioration des propriétés photo-électrocatalytiques dans un mélange de phases anatase/rutile.

L'exposition des facettes (110) et (101) respectivement des nanoparticules de rutile et d'anatase a montré une amélioration de l'activité photocatalytique pour le TiO₂ comparé au TiO₂ P₂₅ Degussa (poudre commerciale de référence) qui ne présente aucune face préférentiellement exposée de par sa forme pulvérulente [123]

Dans leurs travaux, Cao *et al.* ont synthétisé des hétérojonctions d'anatase | rutile de TiO₂ 2D1D sous forme de films et de nanotubes. Dans cette étude ils comparent deux configurations : film de rutile|nanotubes d'anatase (RA) et film d'anatase|nanotubes de rutile (AR) ; les auteurs jouent donc à la fois sur la dimension des matériaux et l'exposition des phases pour améliorer les propriétés du TiO₂. Ils démontrent que le choix de la phase cristalline exposée est primordial et dans leur cas la configuration AR est largement bénéfique comparativement à celle de RA[124] Figure I.6 .

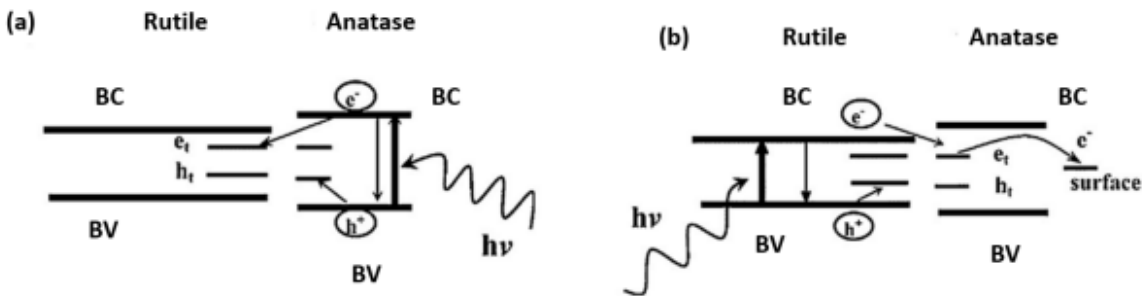


Figure I. 16: Mécanismes de transferts des charges dans une hétérojonction anatase | rutile (a) sous irradiation UV (b) sous irradiation visible [125]

Au contraire, Sutiono *et al.* montrent qu'une irradiation de la phase anatase est préférable mais leur matériau est une hétérojonction sous la forme de nanotubes de rutilés recouverts par des

nanoparticules d'anatase [126] . Ces études prouvent que la morphologie et la dimensionnalité des matériaux sont des facteurs influençant leurs performances photo-électrocatalytiques.

I.5 Conclusion

À l'heure actuelle, la plupart des applications photocatalytiques utilisent le dioxyde de titane comme semi-conducteur et on peut considérer que le domaine spectral concerné par la photocatalyse est majoritairement l'UV ($\lambda < 384$ nm) et une petite partie du visible (380 à 400 nm) (3) : le dioxyde de titane de structure anatase, catalyseur le plus utilisé en photocatalyse, absorbe environ 4 % des photons solaires. Cependant, les recherches actuelles ont pour objectif de développer des catalyseurs actifs à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm afin d'utiliser un nombre plus important de photons situés dans le visible.

Pour améliorer l'efficacité du dioxyde de titane en photocatalyse, plusieurs méthodes ont été mises au point. Parmi celles-ci, la technique la plus connue est le « dopage ». Un matériau est dopé lorsqu'un élément étranger est introduit au sein de sa maille. Les objectifs du dopage pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane sont :

- soit de diminuer 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 ;
- soit d'augmenter la durée de vie d'une paire électron/trou. Par cela, nous entendons séparer l'électron et le trou sur une durée plus longue, donc donner lieu à plus de réactions d'oxydation.

Par ailleurs, une hétérojonction est une jonction entre deux semi-conducteurs ou entre un semi-conducteur et un métal qui va permettre de ralentir la recombinaison des paires électron-trou tout en étendant l'absorption de la lumière dans le domaine du visible.

En conclusion, de nombreux challenges demeurent pour optimiser l'efficacité et la stabilité sous rayonnement visible du dioxyde de titane dopé d'un côté, et de ses *blends* d'autre côté ; ce qui permettrait une meilleure utilisation du spectre solaire et donc une limitation du coût énergétique de la technologie. A l'avenir, l'un des points clés pour le développement de cette technique est le dopage des *blends* à base de dioxyde de titane.

Bibliographie

- [1]. F.H. Froes, Titanium physical metallurgy processing and applications, ASM International® Materials Park, Ohio 44073-0002, First printing, (2015), ISBN-13: 978-1-62708-079-8.
- [2]. S. Haya, Elaboration d'un nanomatériau méso poreux de type nanorods à base de dioxyde de titane (TiO₂) et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba (2009).
- [3]. Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface science reports, 48(5-8), 53-229.
- [4]. Lamri. N, « Elimination du Colorant Organique Orange II en solution Aqueuse, par voie Photochimique et par Adsorption », mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2010),43.
- [5]. Liqiang, J. et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 1773–1787 (2006).
- [6]. Haddadi. F etRezgui.S. 2015. Effets des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'activité enzymatique de l'asparaginase. Mémoire de master, Université Abderrahmane-Mira, Bejaia. pp: 21-22.
- [7]. S. Gazaout, S. Djebabra, Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2018).
- [8]. FRAOUCENE Henia « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube », Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [9]. MOHAMED CHERIF BENACHOUR « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », Mémoire De Magister, Université MENTOURI CONSTANTINE (2011)
- [10]. S. Bourgeois, P. L. Seigneur and M. Perdereau, Surface science, 328 (1995) 105.
- [11]. Tracy L.Thompson and John T. Yates, Jr., Chemical Reviews 2006, 106, 4428-4453.
- [12]. J. Rancourt, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)
- [13]. P.-C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, Appl Environ Microbiol 65, 4094 (1999).
- [14]. A. Mills, r. Davies, and D. Worsley, Chem Soc Rev 22, 417 (1993).
- [15]. P.Simon, « Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure _électronique», Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI (2011)

- [16]. T.Kodom, «Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physicochimiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol-gel», Mémoire de Magister, Université de Poitiers (2009).
- [17]. A. Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté-Français, (2017).
- [18]. Y. Messai, Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices à large bande interdite pour l'étude de leurs propriétés photophysique, photochimique et antibactérienne, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2018).
- [19]. J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T. Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *J. Catal.*, 163 (1996) 409-417.
- [20].] H. Dehdouh, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [21]. A. Mohamed, A.E. Houssine, F. Nejmaa, B. Ibrahim, Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO₂ phases using mBJ approximation, 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA), Beni Mellal, Marocco, 2020, 1-5
- [22]. M. Aounallah, Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (2016).
- [23]. H. Berger, H. Tang, F. Levy, Growth and raman spectroscopic characterization of TiO₂ anatase single crystals, *J. Crystal. Growth.*, 130 (1993) 108-112.
- [24]. M. Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode Sol-Gel, Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine.
- [25]. Armand Levy, *An. of Phil.* 1825 p.140. 1997
- [26]. X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Prdraza, Local order in titania polymorphs, *Inter. J. Hydrog. Energy.*, 26 (2001) 1279-1287.
- [27]. C. Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [28]. M. Rezaee, S.M.M. Khoie, mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO₂ powder, *J. Alloys. Compd.*, 507 (2010) 484–488.
- [29]. H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y. Li, Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels, *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 8209–8216.

- [30]. V. Štengl, D. Králová, Photoactivity of brookite–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 794–801.
- [31]. D. Adnan, Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel, Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine (2005).
- [32]. <http://www.dakotamatrix.com/products/6483/brookite>.
- [33]. H. Heine, et al, "Pigments, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition. VCH publishers. Weinheim. Vol. A20 (1992) P. 243.
- [34]. U. Diebold, *Surface science reports*, 48 (2003) 53
- [35]. A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 108 (1997) 1.
- [36]. J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T. Slabiak, *Journal of Catalysis*, 163 (2) (1996) 409.
- [37]. Z. Pintier, these de doctorat, Université de Lyon (2002)
- [38]. B. R. Milićević, thèse de doctorat, Université de Belgrade (2017).
- [39]. G. Qing, Z. C. Yao, M. Z. Bo, R. Z. Feng, F. H. Jun, Y. X. Ming, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 32 (1) (2016) 28.
- [40]. M. Abdelmalek HALLIL, Thèse de doctorat, Université Paris sud XI (2007).
- [41]. C. CAYRON, « Etude théorique et expérimentale de diodes lasers, pour horloges Rubidium et Césium, refroidissement d'atomes et capteurs inertiels », Université Pierre et Marie Curie - Paris. Thèse de Doctorat, 2011.
- [42]. Henri Alloul, *Physique des électrons dans les solides, structures de bandes*, Paris, Editions de l'école polytechnique, 2007, 353 p
- [43]. Jean-Francis Marucco, *Chimie des solides*, Paris, EDP Sciences, 2004, 565 p
- [44]. Gerald Burns, *Solid State Physics*, New York, Academic Press, 1985, 755 p
- [45]. Arnaud Dessombz, Thèse de doctorat. Université de Paris XI U.F.R. scientifique d'Orsay, Orsay, 2008
- [46]. MOKRANE, S. (2020). Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites (Doctoral dissertation). [18] J. G. I. of T. Calvin R. King, "Introduction to Microelectronics Theory," 2005.
- [47]. V. Jouenne, Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2013).

- [48]. M. Hamandi, *Élaboration et caractérisation d'oxydes de titane de morphologie contrôlée : application à la photodégradation de polluants organiques*, Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2017).
- [49]. R. Amraoui, *Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium*, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2019).
- [50]. Naaz, F., Dubey, H. K., Kumari, C., & Lahiri, P. (2020). Structural and magnetic properties of MgFe₂O₄ nanopowder synthesized via co-precipitation route. *SN Applied Sciences*, 2(5), 1-8.
- [51]. Th. Beuvier, *Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂(B) nanométrique pour accumulateur lithium-ion*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2009).
- [52]. B. Jiang, J.M. Zuo, N. Jiang, M. O'Keefe, J.C.H. Spence, Charge density and chemical bonding in rutile, TiO₂, *Acta Cryst.*, A59 (4) (2003) 341-350.
- [53]. P.I. Sorantin, K. Schwarz, Chemical bonding in rutile-type compounds, *Inorg. Chem.*, 31 (4) (1992) 567–576.
- [54]. M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [55]. Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023.
- [56]. Lucovsky G 2001 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 155
- [57]. J. M. Herrmann, *Sci. China Chem.* 53, 1831 (2010).
- [58]. D. Chebli, *Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé d'oxydation Avancée et Un Traitement Biologique*, PhD Thesis, 2018.
- [59]. S. C. Ameta et al., *J. Indian Chem. Soc.* 76, 281 (1999).
- [60]. C. A. Emilio et al., *Langmuir* 22, 3606 (2006).
- [61]. T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. C* 111, 5259 (2007).
- [62]. A. Piscopo, *Chimie Solaire et Traitements Photocatalytiques Des Eaux Polluées: Applications Aux Traitements Sélectifs et Exemple d'utilisation de Catalyseurs Supportés*, PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2002.
- [63]. Y. Inel and A. N. Ökte, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 96, 175 (1996).
- [64]. P. D. Cozzoli et al., *Mater. Sci. Eng. C* 23, 707 (2003).
- [65]. S. Yamazaki, S. Matsunaga, and K. Hori, *Water Res.* 35, 1022 (2001).

- [66]. M. I. Litter, in Environ. Photochem. Part II (Springer, 2005), pp. 325–366.
- [67]. H. Gerischer and A. Heller, J. Phys. Chem. 95, 5261 (1991).
- [68]. B. Kraeutler, C. D. Jaeger, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100, 4903 (1978).
- [69]. C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 25, 494 (1991).
- [70]. J.F. Marucco, B. Poumellec, Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature, J. Phys. Chem. Solids., 46 (1985) 709- 71
- [71]. Azouani, R., Tieng, S., Michau, A., Hassouni, K., Chhor, K., Bocquet, J.-F, Vignes, J.-L., Kanaev, A. Elaboration of doped and composite nano-TiO₂, Chem. Eng. Trans. 2009, 17, 981-986
- [72]. W. Göpel, J.A. Anderson, D. Franckei, M.J. Aehnig, K. Phillips, J.A. Schäffer, G. Rocker, Surface defects of TiO₂ (110): A combined XPS, XAES AND ELS study, Surf. Sci., 139 (1984) 333-346.
- [73]. C. Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [74]. M. Rezaee, S.M.M. Khoie, Mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO₂ powder, J. Alloys. Compd., 507 (2010) 484–488.
- [75]. C. M. LEROY, Films mesoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopes Eu III de la localisation des ions EuIII à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (France), (2009) p.18.
- [76]. S. PARDIS, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, (2011) p.17.18.
- [77]. B. THOMAS, Des nanotitanates de soude aux dioxydes de titane : électrode négative à base nanométrique TiO₂(B) pour batterie lithium-ion, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2009) p.17.
- [78]. M. Aounallah, « Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel », mémoire de master en physique, univ- Larbi Tebessi (2016).
- [79]. Y.Benkhetta, « Elaboration and caractérisations of thinlayers of Zinc Oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications», thèse de doctorat, Physique des Couches Minces, soutenue le 14/03/2019, Université de Biskra de Med Khider, Biskra(2018).
- [80]. <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/handle/123456789/9403/ABB6781.pdf> page42

- [81]. "Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems." *Desalination* 202, no. 1-3 (2007): 199-206.
- [82]. "Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide." *Chemistry of Materials* 17, no. 6 (2005): 1548-1552.
- [83]. S. Gazaout et S. Djebabra, Etude photo catalytique des poudre nanométriques de TiO₂ pures et dopées par Ag préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi ben M'Hidi, Oum El Bouaghi (2018).
- [84]. Jagadale, T. C. et al. N-doped TiO₂ nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method. *J. Phys. Chem. C* 112, 14595–14602 (2008).
- [85]. Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q. & Yang, D. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2741–2746 (2007).
- [86]. Mai, L., Huang, C., Wang, D., Zhang, Z. & Wang, Y. Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films. *Appl. Surf. Sci.* 255, 9285–9289 (2009).
- [87]. Sibin, C. P., Kumar, S. R., Mukundan, P. & Warriar, K. G. K. Structural modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide. *Chem. Mater.* 14, 2876–2881 (2002).
- [88]. Fan, C., Xue, P. & Sun, Y. Preparation of Nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity. *J. Rare Earths* 24, 309–313 (2006).
- [89]. Sharma, S. D. et al. Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 314, 40–46 (2006).
- [90]. Ranjit, K. T. & Viswanathan, B. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108, 79–84 (1997).
- [91]. Luu, C. L., Nguyen, Q. T. & Ho, S. T. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 1, (2010).
- [92]. S.Yaici, B.J ait, « Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dopée Ag, et nano composites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques. », mémoire de master en physique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia (2016).
- [93]. Z. Daas, « Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂ », mémoire de magister en physique, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [94]. X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, Wavelength Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension over Iron (III)doped TiO₂ Nanopowders under UV and Visible Light Irradiation, *Journal of Phys. Chem. B* 110, p. 6804-6809 (2006), <https://doi.org/10.1021/jp060082z>

[95]. J.F. Zhu, Z.G. Deng, F. Chen, J.L. Zhang, J. Zhang, H.Chen, M.Anpo, J. Huang, L. Zhang, Hydrothermal doping method for preparation of Cr^{3+} - TiO_2 photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr^{3+} , *Journal of Appl. Catal B: environmental*.62 p. 329-335 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.013>.

[96]. R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de Doctorat, Université Paris-nord, Paris XIII (2009).

[97]. Z. Daas, Contribution à l'étude des propriétés de films TiO_2 , Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2010).

[98]. <http://dspace.univ-tebessa.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/2248/Classeur1.pdf>

Page 52

[100]. H. Faouzi, Etude des propriétés physiques de couches minces de TiO_2 élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014)

[101]. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Journal of Science*, 293(5528): p. 269 – 271 (2001).

[102]. S. Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2015).

[103]. C. M. Tehand, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (5):1648-1660 (2011).

[104]. C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys. Compd.*, 509 (2011) 1648–1660.

[105]. R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, Nitrogen-doped titanium dioxide as visiblelight-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9824–9852.

[106] F.H. Froes, Titanium physical metallurgy processing and applications, ASM International® Materials Park, Ohio 44073-0002, First printing, (2015), ISBN-13: 978-1-62708-079-8.

[107]. Vasiliu, F., Diamandescu, L., Macovei, D., Teodorescu, C. M., Tarabasanu-Mihaila, D., Vlaicu, A. M., & Parvulescu, V. (2009). Fe-and Eu-doped TiO_2 photocatalytical materials prepared by high energy ball milling. *Topics in Catalysis*, 52(6), 544-556.

[108]. Zhao, Z., Omer, A. A., Qin, Z., Osman, S., Xia, L., & Singh, R. P. (2020). Cu/N-codoped TiO_2 prepared by the sol-gel method for phenanthrene removal under visible light 29 irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 17530-17540.

- [109]. <https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/3148/1/THESE%20AMRAOUI%20Doctorat%20LMD%202019.pdf> Page 91,93
- [110]. Fu, W.; Li, G.; Wang, Y.; Zeng, S.; Yan, Z.; Wang, J.; Xin, S.; Zhang, L.; Wu, S.; Zhang, Z. Facile formation of mesoporous structured mixed-phase (anatase/rutile) TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2018, 54, 58–61.
- [111]. Hua, J.Y.; Zhang, S.S.; Cao, Y.H.; Wang, H.J.; Yua, H.; Peng, F. A novel highly active anatase/rutile TiO₂ photocatalyst with hydrogenated heterophase interface structures for photoelectrochemical water splitting into hydrogen. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 10823–10832.
- [112]. Tiwari, A.; Mondal, I.; Ghosh, S.; Chattopadhyay, N.; Pal, U. Fabrication of mixed phase TiO₂ heterojunction nanorods and its enhanced photoactivities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 15260–15268.
- [113]. Luo, Z.; Poyraz, A.S.; Kuo, C.-H.; Miao, R.; Meng, Y.T.; Chen, S.-Y.; Jiang, T.; Wenos, C.; Suib, S.L. Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity. *Chem. Mater.* 2015, 67, 6–27.
- [114]. Liu, Z.; Zhang, X.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D.A.; Murakami, T.; Fujishima, A. Anatase TiO₂ Nanoparticles on Rutile TiO₂ Nanorods: A Heterogeneous Nanostructure via Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* 2007, 23, 10916–10919.
- [115]. <https://hal.science/tel-04037066/document>
- [116]. Gérard, L. Structures de semi-conducteurs II-IV à alignement de bandes de type UU pour le photovoltaïque. (2014).
- [117]. Marschall, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.* 24, 2421–2440 (2014).
- [118]. Djurišić, A. B., He, Y. & Ng, A. M. C. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Mater.* 8, (2020).
- [119]. Shen, S., Wang, X., Chen, T., Feng, Z. & Li, C. Transfer of photoinduced electrons in anatase-rutile TiO₂ determined by time-resolved mid-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 118, 12661–12668 (2014).
- [120]. Cho, H.-W., Liao, K.-L., Yang, J.-S. & Wu, J.-J. Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film. *Appl. Surf. Sci.* 440, 125–132 (2018)

- [121]. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B* 107, 4545–4549 (2003).
- [122]. Scanlon, D. O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* 12, 798–801 (2013).
- [123]. He, J. et al. Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Molecules* 24, 2996 (2019).
- [124]. Cao, F. et al. Enhanced Photoelectrochemical Performance from Rationally Designed Anatase/Rutile TiO₂ Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 12239–12245 (2016).
- [125]. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Appl. Surf. Sci.* 391, 124–148 (2017).
- [126]. Sutiono, H. et al. Facile synthesis of [101]-oriented rutile TiO₂ nanorod array on FTO substrate with a tunable anatase-rutile heterojunction for efficient solar water splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 5963–5971 (2016).

Chapitre II

Initiation à la Chimie Théorique

II. Introduction

La meilleure manière d'aborder les problèmes de la chimie moderne est de retracer l'historique du chemin suivi par la théorie quantique. Ce chemin a commencé avec la publication de l'hypothèse du quantum de Planck en 1900 qui stipule que l'énergie ne pouvait être émise ou absorbée que par quanta discret d'énergie. Cinq ans plus tard, Albert Einstein utilise l'idée des quanta pour expliquer l'effet photoélectrique. En 1924, Louis de Broglie essaya d'étendre le dualisme entre description ondulatoire et description corpusculaire aux particules élémentaires de la matière [1]. Au début de 1926 Erwin Schrödinger réussit à déduire pour l'atome d'hydrogène les valeurs énergétiques des états stationnaires en tant que valeurs propres de son hamiltonien [2-8]. Ce formalisme a donné des valeurs correctes pour l'atome d'hydrogène laissant les systèmes plus complexes (atomes lourds) comme paradoxe. En conséquence, l'objectif primordial de la chimie théorique non relativiste est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel [9,11].

Dans ce contexte, la méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps utilisant le principe variationnel pour approximer la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental stationnaire [12,14]. La méthode suppose habituellement que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme d'un déterminant de Slater lorsque les particules sont des fermions, ou bien par un permanent pour le cas de bosons. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte [15,16]. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Ce chapitre reprend brièvement les éléments théoriques nécessaires aux développements et applications entrepris durant le mémoire. Nous commençons par une simple description de ce que l'on entend par équation de Schrödinger et fonction d'onde polyélectronique dans ce contexte, avant de présenter une première méthode, la méthode Hartree-Fock, qui sert bien souvent de référence pour des modèles approchés plus évolués, souvent appelés post-Hartree-Fock. Ces méthodes sont dites corrélées car elles introduisent une nouvelle notion, la corrélation électronique, absente du modèle Hartree-Fock en raison du potentiel de champ moyen utilisé pour

calculer l'énergie du système. Nous décrirons également la méthode basée sur la densité électronique (Density Functional Theory – DFT). L'approche des ondes planes et celle des pseudopotentiels seront aussi décrites brièvement.

II.1. Équation de Schrödinger

II .1.1. Introduction

L'équation de Schrödinger joue un rôle fondamental en mécanique quantique non relativiste, le même rôle que l'équation newtonienne en mécanique classique par exemple, elle décrit l'évolution temporelle et spatiale de l'état d'un objet quantique représenté par la fonction d'onde [17,18].

II .1.2. Construction de L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, trouvée par le physicien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation d'onde qui généralise l'approche de De Broglie ci-dessus aux particules massives nonrelativistes soumises à une force dérivant d'une énergie potentielle.

Le physicien autrichien Erwin Schrödinger utilisa les résultats de De Broglie pour établir une équation régissant l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde d'un système physique [19].

Pour obtenir l'équation de Schrödinger prenons la formule de l'onde plane de De Broglie :

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

Ou ω : est la pulsation et k : est un vecteur d'onde

Dans la suite il sera plus intéressant de considérer la pulsation ω et le nombre d'onde k , qui d'après les postulats ci-dessus, sont liés à la particule classique par :

$$E = \hbar\omega \quad (2.2)$$

$$\vec{P} = \hbar\vec{k} \quad (2.3)$$

Alors :

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (2.4)$$

Lorsqu'on dérive l'onde par rapport au temps, il devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} E \psi_0 e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)} = -\frac{i}{\hbar} E \psi(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

$$E \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

Alors :

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.7)$$

\hat{E} : l'opérateur d'énergie

En dérivant l'onde par rapport au l'espace, il vient :

$$\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \vec{p} A e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)} = \frac{i}{\hbar} \vec{p} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

D'où L'opérateur hamiltonien du système pour une particule libre s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (2.9)$$

En utilisant cet opérateur, on peut simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (2.10)$$

Lorsque la particule est plongée dans un potentiel scalaire $V(r)$ (par exemple le potentiel d'un oscillateur harmonique) d'après la mécanique classique, l'énergie totale du système s'écrit comme suit :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (2.11)$$

Avec cette nouvelle valeur d'énergie et à partir de l'énergie (I-11) et l'opérateur d'impulsion, l'équation de Schrödinger devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = [-\hbar^2 \Delta + V(\mathbf{r})] \psi(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

L'énergie totale ce n'est que l'opérateur Hamiltonien du système :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

II.2.1. Grand Hamiltonien

Un solide est constitué d'un très grand nombre d'atomes qui eux-mêmes sont constitués d'un noyau central lourd chargé positivement (protons + neutrons), d'un nuage d'électrons de cœur chargé négativement et très fortement lié au noyau et de Z électrons faiblement couplés au noyau, appelés électrons de valence. Le solide peut donc être vu comme un réseau d'ions positifs immergés dans un gaz d'électrons de valence. Le système est alors décrit par le grand Hamiltonien [20].

$$H = H_{el} + H_{ions} + H_{el-ions} \quad (2.15)$$

Avec

$$H_{el} = -\sum_i \hbar^2 \frac{\nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.16)$$

$$H_{ions} = -\sum_{\alpha} \hbar^2 \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.17)$$

$$H_{el-ions} = -\sum_{i,\alpha} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (2.18)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_j}^2 + \partial_{z_k}^2$. Les vecteurs $\vec{R}_{\alpha}, \vec{r}_{i,j}$ font référence aux positions des ions et des électrons de valence respectivement.

Le premier terme dans H_{el} correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence de masse m , le second terme est le potentiel Coulombien répulsif entre ces électrons de valence de charge $-e$. Le premier terme dans H_{ions} correspond à l'énergie cinétique des ions de masse M

tandis que le second terme est le potentiel Coulombien répulsif entre ces ions de charge $+Ze$. Enfin le terme $H_{el-ions}$ correspond au potentiel Coulombien attractif entre les électrons de valence et les ions [20].

Les degrés de liberté internes des ions ne doivent pas jouer de rôle important et les corrections relativistes doivent être négligeables. Et parce que $M \sim 10^4 m$, cela signifie que les électrons de valence se déplacent beaucoup plus rapidement que les ions.

Les calculs basés sur le grand Hamiltonien sont très rares, la raison principale est que leur équation de Schrödinger est très difficile à résoudre. La grande majorité des calculs des fonctions d'ondes moléculaires est basée sur la séparation de la dynamique des électrons de la dynamique des ions, cette approximation appelée l'approximation de Born-Oppenheimer développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer qui suppose que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux et donc seul le mouvement électronique doit être pris en compte, tandis que les coordonnées nucléaires sont fixes. Elle n'est valable que dans la limite $M \gg m$ [20].

La fonction d'onde qui décrit le système complet s'écrit comme le produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi_{(r,R)} = \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.19)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose également que la fonction d'onde $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H_{el} + H_{el-ions}) \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.20)$$

en partant de l'équation de Schrödinger pour le système global :

$$H \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.21)$$

On trouve :

$$(H_{el} + H_{el-ions} + H_{ions}) \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{ions}(\vec{R}) = E \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.22)$$

En utilisant l'équation (2.20), nous obtenons :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) = E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.23)$$

Nous multiplions maintenant par $\psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})$ à gauche de chacun des deux membres de cette équation et nous intégrons sur les positions de l'ensemble des électrons :

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} \psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \\ = \int d\vec{r} \psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

ce qui donne en utilisant la relation de fermeture :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions}) \int d\vec{r} \psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.25)$$

ce qui donne l'équation de Schrödinger pour les ions dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{ions}(\vec{R}) = E\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.26)$$

Et Comme le mouvement nucléaire n'est pas pris en compte dans cette équation, il est également possible de négliger l'énergie potentielle entre les noyaux [21], donc :

$$E = T^e + V^{pot} + E^{ee} \quad (2.27)$$

où T^e , V^{pot} sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons respectivement, tandis que E^{ee} représente l'interaction entre les électrons, ce dernier terme est le plus compliqué à traiter et posera les plus gros problèmes pour trouver une solution.

II.3. Approximations des électrons Indépendants

II .3.1. Approximation de Hartree (1928)

La façon la plus simple de résoudre l'équation à plusieurs électrons est de réécrire l'équation (II.28) comme une équation à une particule pour un électron se déplaçant dans un potentiel moyen de tous les électrons, comme proposé par Hartree. Cette approximation néglige les corrélations et les électrons considérés sans spin [22].

La fonction d'onde globale ψ à n électrons est donnée comme un produit de n fonctions d'onde ϕ_i mono-électroniques à un seul électron :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (2.28)$$

Les $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ sont les fonctions d'ondes des électrons indépendants.

Pour chaque fonction $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ on aura une équation de Schrödinger contenant un potentiel moyen $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des électrons-noyaux [23,24] et potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons $V_{ee}(\vec{r})$.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.29)$$

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = - \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (2.30)$$

$\rho_i(\vec{r}')$ est la densité de charge électronique.

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j(\vec{r}')|^2 \quad (2.31)$$

La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique puisqu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système multi électronique doit changer de signe lors de la permutation de deux électrons quelconques.

II.3.2. Approche de Hartree-Fock (1930)

Fock et Slater ont proposé une autre fonction d'onde qui tient en compte l'antisymétrisation, en écrivant la fonction sous la forme d'un déterminant dit de Slater [25, 26-28].

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots \dots \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

$\sqrt{N_e!}$ Est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin

$\Psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ Est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction Ψ_e donnée par l'équation (2.32) mène aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.33)$$

V_x : est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\mathbf{V}_x(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \phi_i^*(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})\phi_i^*(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.34)$$

La différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange entre un électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' . L'énergie de Hartree Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons [21], externe, de Hartree et d'échange :

$$\mathbf{E}^{\text{HF}} = \mathbf{E}_{\text{cin}} + \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{H}} + \mathbf{E}_x \quad (2.35)$$

Le déterminant de Slater prend en compte l'effet d'échange et néglige l'effet de corrélation produit par la répulsion coulombienne entre deux électrons, pour cela on peut écrire :

$$\mathbf{E}_{\text{corr}} = \mathbf{E}_{\text{exact}} - \mathbf{E}^{\text{HF}} \quad (2.36)$$

Plusieurs méthodes ont été développées pour tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [29,30].

II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité trouve ses racines conceptuelles dans le modèle de Thomas-Fermi d'un gaz d'électrons uniforme [31,32] et l'approximation d'échange local de Slater [33]. Une preuve formelle de l'exactitude du modèle de Thomas-Fermi a été fournie par les théorèmes de Hohenberg-Kohn [34].

La DFT est très populaire pour les calculs dans la physique de l'état solide depuis les années 1970. Dans de nombreux cas, la DFT avec l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) donnent des résultats tout à fait satisfaisants, pour les calculs de l'état solide, par rapport aux données expérimentales, et d'autres méthodes de résolution du problème de la mécanique quantique à plusieurs corps.

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [35] ont présenté en 1964 la théorie moderne de la DFT des systèmes à plusieurs corps où la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théorèmes simples, mais extrêmement importants, connus sous le nom de théorèmes de Hohenberg-Kohn.

Nous présentons ici ces deux théorèmes comme indiqué dans le livre *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, publié par Martin [36].

- **Théorème 1.** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé uniquement, à l'exception d'une constante, par la densité de particules à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Puisque le potentiel et par conséquent le Hamiltonien sont déterminés, la fonction d'onde à plusieurs corps peut être déterminée pour l'état fondamental ainsi que pour tous les états excités. Par conséquent, il est alors conclu de ce théorème que toutes les propriétés du système sont complètement déterminées étant donné seulement la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. [37].

- **Théorème 2.** Une fonction universelle pour l'énergie $E[n]$ en termes de densité $n(\mathbf{r})$ peut être définie, valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour tout $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte à l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonction, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise la fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. De ce théorème, il résulte que les fonctions $E[n]$ permettent de déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental [37]. En fait, cette fonctionnalité peut être considérée comme

$$\mathbf{E}[n] = \mathbf{F}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \mathbf{E}_{\text{II}} \quad (2.37)$$

Où E_{II} est l'énergie d'interaction des noyaux, et $F[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité incluant toutes les énergies internes (cinétique, $T[n]$ et potentiel, $E_{\text{int}}[n]$) du système d'électrons en interaction [37] :

$$\mathbf{F}[n] = \mathbf{T}[n] + \mathbf{E}_{\text{int}}[n] \quad (2.38)$$

II.4.2. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation [38], elle est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, elle est basée sur l'idée d'un gaz homogène d'électrons, introduite par Kohn et Sham (1965) [39], l'hypothèse est de pouvoir approximer la fonctionnelle d'échange corrélation EXC sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

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

$$\epsilon_{XC}(n) = \epsilon_X + \epsilon_C(n) \quad (2.40)$$

L'échange peut être calculé analytiquement et la corrélation n'a pas une expression analytique, elle peut être obtenue avec la méthode Monte et Carlo. En tenant compte du spin c'est l'approximation de la densité de spin local (LSDA), la densité de charge est décomposée en deux termes :

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \uparrow + n(\mathbf{r}) \downarrow \quad (2.41)$$

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

$$E_{XC}^{LSDA}(n \uparrow, n \downarrow) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow) d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

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

II.4.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour cette raison la densité électronique $\rho(r)$ et son gradient $\nabla\rho(r)$ ont été introduit dans les calculs conduisant à l'approximation du Gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), GGA peut fournir des résultats améliorés par rapport à la approximations LDA [40,41]. La fonctionnelle d'échange corrélation s'écrit comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{XC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (3.43)$$

Où : $E_x[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ est la fonctionne d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang [41,42] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [43,44].

II.5. Fonctionnelle Hybride

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, méta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ». [45,46]

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.[47]

La fonctionnelle hybride HSE (fonctionnelle de Heyd, Scuseria et Enzerhof [48,49]) est ainsi capable, sans aucun paramètre dépendant du système, de prédire des paramètres structuraux, des gaps d'énergie, des propriétés magnétiques et des densités d'états en bon accord avec les observations expérimentales pour les oxydes (surtout à éléments f) :

TiO₂, CeO₂, Ce₂O₃, UO₂, PuO₂ et Pu₂O₃.

C'est ainsi que les calculs que nous allons développer dans la suite de ce travail sont basés sur la fonctionnelle hybride HSE qui s'écrit :

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (2.44)$$

où α est le paramètre de mélange et ω est un paramètre ajustable contrôlant l'intervalle de courte portée. Les valeurs standards ($\alpha = 1/4$) et ($\omega = 0,2$) (généralement appelé HSE06) ont été montrées pour donner des bons résultats pour la plupart des systèmes.

II.6. Méthode de Pseudo-Potentiels

II .6.1. Théorème de Bloch

La fonction d'onde a été proposée par Bloch en 1928. La fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est appelée onde de Bloch, sa particularité réside dans le fait que son amplitude est la même que la périodicité du réseau [50].

Le théorème de Bloch utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La

fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal [51] :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{K} + \vec{G}} + \exp[i(\vec{K} + \vec{G})\cdot\vec{r}] \quad (2.46)$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{K} + \vec{G}} + \exp[i(\vec{K} + \vec{G})\cdot\vec{r}] \quad (2.47)$$

Où \vec{k} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{k} est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie [51].

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c-à-d, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{k} [51].

II.6.2. Approximation du Cœur Gel

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui le maintiennent ensemble. Ces liaisons sont principalement formées d'électrons de valence, car le cœur, situé autour du noyau, est presque inerte, car ils sont peu sensibles aux changements de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. On peut donc considérer que la configuration des électrons du cœur d'un solide est équivalente à celle des atomes isolés : c'est l'approximation du cœur gelé [52].

II.6.3. Pseudo-Potentiel

Un pseudo potentiel est un outil puissant qui permet de modéliser l'ensemble (noyau + tous les électrons), tel que les électrons de valence dans cette méthode sont composés du potentiel du noyau et des électrons de cœur, donc généralement elle utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. L'efficacité de cette méthode a été démontrée à partir de l'étude de plusieurs types de matériaux ; elle est basée sur des résultats raisonnables et rapides pour la simulation des matériaux [53].

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\psi_{ps}(r)$ (figure II.1). L'égalité $\psi_{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi_{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [52].

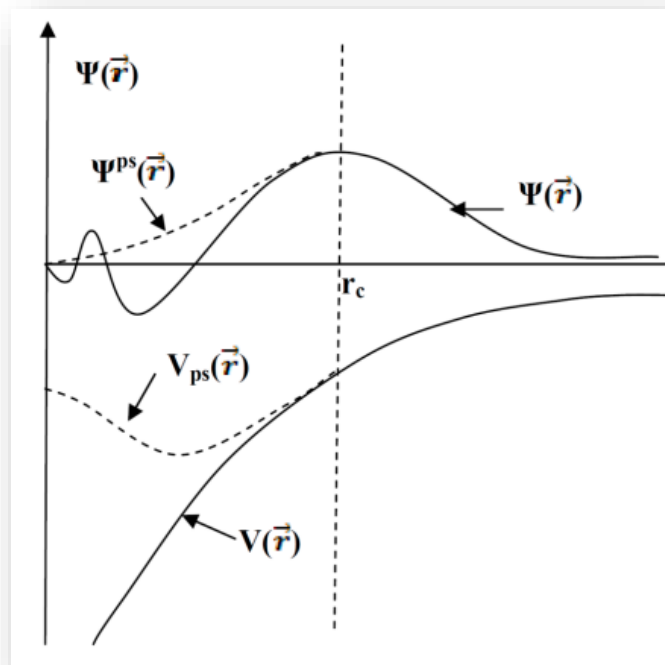


Figure II.1: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [52]

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues présentent l'avantage d'être représentées par un très petit nombre d'ondes planes dans l'espace de Fourier, ce qui réduira fortement les calculs

numériques. Les potentiels subissent un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de sorte que la fonction de pseudo-onde et la fonction d'onde de valence aient la même énergie propre. Les interactions entre les électrons de valence et les ions comprennent les interactions de Coulomb entre les électrons de valence et les noyaux protégés par les électrons du noyau, la répulsion de la valence du noyau et les phénomènes liés aux échanges provoqués par le principe de Pauli.

Le rayon r_c est le rayon délimitant la région du cœur, plus le rayon est grand, plus le pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel sont lisses [52].

II.7. La Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés des solides et leurs points communs est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul. Elle serait présentée dans les paragraphes suivantes :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [54], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [55,56] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [57]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [58] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \sum_K V_k e^{ikr} & r > R_{M.T} \end{cases} \quad (2.48)$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential-LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière

II.7.1. Méthode des ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)

En 1937, Slater a élaboré la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave.APW) [59,60], qui consiste à séparer l'espace cristallin en deux régions (figure II.2)

- Région I : des sphères (S) muffin-Tin (MT) de rayon R_α centré sur chaque site atomique.
- Région II : des zones hors sphères, appelés régions interstitielles I , se situent entre les atomes.

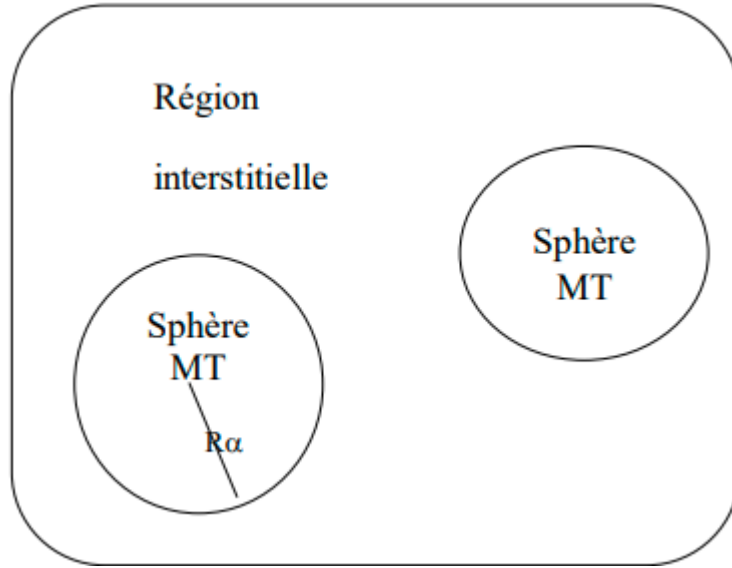


Figure II.2: Potentiel "Muffin-Tin" (MT) [61]

A l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (S), la fonction d'onde ϕ_S est définie par :

$$\phi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_\alpha \quad (2.49)$$

\vec{r} : La position à l'intérieur des sphères (S).

$Y_{lm}(\vec{r})$: Des harmoniques sphériques.

A_{lm} : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$U_l(r, E_l)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger, donnée par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r, E_l) = 0 \quad (2.50)$$

Avec $V(r)$: est le potentiel Muffin Tin.

Pour la région interstitielle (I), une onde plane est défini par :

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \quad (2.51)$$

Où

Ω : est le volume de cellule unitaire (sphère muffin tin).

$C_{\mathbf{G}}$: est un coefficient de développement en onde plane.

\vec{G} : est un vecteur de réseau réciproque.

On note que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, pour un potentiel sphérique, la solution est une fonction radiale [59] et E_I est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde $\phi(r)$ aux limites des sphères Muffin Tin, les coefficients A_{lm} de la fonction radiale $\phi(\vec{r})$ doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes $\phi_I(\vec{r})$.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_1(R_{\alpha})}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{\alpha}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad \text{II.52}$$

La présence de la fonction $u_1(R_{\alpha})$ au dénominateur de l'équation précédente crée une certaine complexité de calculs. En effet, la valeur de $u_1(R_{\alpha})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées par Koelling [60] et par Anderson [62] à la méthode des ondes planes augmentées (PAW).

II.8. Conclusion

En conclusion, la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire, celle-là fait toujours appel

à la chimie théorique. L'objectif de la chimie théorique non relativiste est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel. Autrement dit, la chimie théorique actuelle est incapable de décrire exactement la quasi-totalité des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, c'est pour cette raison qu'elle doit se contenter d'une solution approchée. De nos jours, le nombre des approximations en la matière est illimité, ce qui rend le choix d'une approximation optimale pour un tel système étape fastidieuse et compliquée. A base de ce que nous venons de voir au cours de ce chapitre, les outils de modélisation basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité associée aux ondes planes et aux pseudopotentiels semblent être une bonne échappatoire.

Bibliographie

- [1]. Heisenberg, W. (1971). *Physique et Philosophie*. Albin Michel. [Hinojosa-Romero et al., 2017] Hinojosa-Romero, D., Rodriguez, I., Valladares, A., Valladares, R. M., and Valladares, A. (2017). Possible superconductivity in bismuth (111) bilayers. its electronic and vibrational properties from first principles. *MRS Advances*, 3. DOI : 10.1557/adv.2018.119.
- [2]. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* 79 (1926) 361.
- [3]. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* 79 (1926) 489.
- [4]. E. Schrödinger, Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem. *Ann. der Physik* 79 (1926) 734
- [5]. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* 80 (1926) 437.
- [6]. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* 81 (1926) 109.
- [7]. E. Schrödinger, Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. *Naturwiss.* 14 (1926) 664.
- [8].] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [9]. Jean-Louis Basdevant, *Introduction à la physique quantique - Cours, exercices & problèmes corrigés*, Paris, Vuibert, 2012, 324 p
- [10]. Richard Feynman, Robert Leighton, Matthew Sands, *Le cours de physique de Feynman - Mécanique quantique*, Paris, Dunod, 2014, 560 p
- [11]. Bernard Vidal, *Chimie quantique : De l'atome à la théorie de Hückel*, Paris, Elsevier Masson, 1997, 351 p
- [12]. Sylvain Chabbal, *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse, Toulouse, 2010
- [13]. V. Z. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik.* 61 (1930) 126.
- [14]. Attila Szabo et Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York, Dover Publications Inc, (1982), 480 p
- [15]. L.H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [16]. E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* 48 (1928)
- [17]. Briggs, J. S. and Rost, J. M. (2001). On the derivation of the time-dependent equation of schrödinger. *Foundations of Physics*, 31 :693–712.

- [18]. Cresser, J. (2005). Interference and Diffraction and Wave Mechanics, chapter 6. The Schrödinger Wave Equation. Macquarie University, Australia, <https://physics.mq.edu.au/jcresser/Phys201.html>.
- [19]. E. Schrödinger, "The non relativistic equation of the de Broglie waves," *Ann. Physik* 79(1926)361-376.
- [20]. répieux, A. (2019). Introduction à la Physique de la Matière Condensée : Propriétés électroniques. Dunod, Paris
- [21]. Göttl, F. (2014). Density Functional Theory as a Key Approach in Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis, volume 7, pages 405–420.
- [22]. D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cam. Phil. Soc.* 24 (1928) 89.
- [23]. D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, no. 3, 426 (1928).
- [24]. J. C. Slater and J. C. Phillips, *Phys. Today*, vol. 27, no. 12, 49 (1974).
- [25]. C. Frayret, Thèse de Doctorat, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Bordeaux 1, France (2004).
- [26]. J. C. Slater, Note on Hartree's method, *Phys. Rev.*, vol. 35, no. 2, 210 (1930).
- [27]. M. Dewar, *Molecular orbital theory of organic chemistry 1969*, Accessed: Nov. 20, (2020).
- [28]. V. Fock, *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, 126 (1930).
- [29]. J. N. Harvey, DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. In: *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I. Structure and Bonding*, vol 112. Springer, Berlin, Heidelberg (2004).
- [30]. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, 1993 (1991).
- [31]. Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [32]. FERMI, E. (1927) Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* (vol. 6, No. 32, pp. 602-607).
- [33]. Slater, J. C. (1953). A generalized self-consistent field method. *Physical Review*, 91(3), 528.

- [34]. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [35]. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [36]. Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, April 2004.
- [37]. W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [38]. Sassi aouadi Doctorat en sciences «calcul ab initio des propriété structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-Và base de phosphore» Université badjimokhtarannaba2009
- [39]. Richard, N. (2002). Actinides et terres rares sous pression : Approche pseudopotentiel. Technical Report CEA-R-6003, Commissariat à l’Energie Atomique - France.
- [40]. J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and 761 correlation: A look backward and forward,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 172, no. 762 1–2, pp. 1-6, 1991.
- [41]. J. P. Perdew et al., “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: 764 Applications of the generalized gradient approximation for exchange and 765 correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, p. 4978, 1993.
- [42]. S. Mamoun, “Thèse de Doctorat,” LORRAINE, 2013.
- [43]. J. P. Perdew, “*Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868; erratum JP Perdew, K. 772 Burke, M. Ernzerhof,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, p. 6, 1997.
- [44]. A. D. Becke and E. R. Johnson, “A simple effective potential for exchange,” 774 *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 22, 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [45]. J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. 786 Angyán, “Screened hybrid density functionals applied to solids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 787 124, no. 15, 2006.
- [46]. D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, “Merits and limits of the modified Becke789 Johnson exchange potential,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, 790 no. 19, pp. 1- 10, 2011.
- [47]. Grisolia, M. (2010). Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes. PhD thesis, Université de Toulouse, Franc
- [48]. J. Heyd, G. E. Scuseria et M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207.

- [49]. J. Heyd, G. E. Scuseria et M. Ernzerhof, Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. J. Chem. Phys. 124 (2006) 219906.
- [50]. K. Karch and F. Bechstedt, Phys. Rev. B. 56, 7404 (1997)
- [51]. Benhamida Mohamed, Doctorat en sciences, « Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions », Université Sétif 1-Sétif, 2014
- [52]. Lebga Noudjoud, « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le $\beta-SiC$ », Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011
- [53]. JUN Cheng « Intégration monolithique de matériaux III-V » ; Ecole centrale de Lyon ,2011.
- [54].] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [55]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [56]. J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [57]. T.L. Loucks, New York (1967).
- [58]. D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [59]. http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1201
- [60]. J. C. Slater, "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave 795 Method "The research reported in this paper has been assisted by the National 796 Science Foundation and the Office of Naval Research, as well as by the Army, Navy, 797 and Air Force.," vol. 1, P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1964, pp. 35-58.
- [61]. D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial 799 solution in an augmented plane wave method: application to copper," J. Phys. F Met. 800 Phys., vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [62]. O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," Phys. Rev. B, vol. 12, no. 802 8, p. 3060, 1975.

Chapitre III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Une hétérojonction est une interface entre deux matériaux semiconducteurs ayant des propriétés différentes, qui fournit des avantages intéressants pour les applications optiques et photocatalytiques. La photocatalyse à hétérojonction permet une absorption optimale de la lumière, ce qui améliore les performances photocatalytiques. Elle permet aussi d'augmenter significativement la mobilité des électrons, ce qui permet une efficacité plus élevée que celle observée avec des matériaux monocristallins. De plus, les hétérojonctions peuvent faciliter le transfert des charges produites par la réaction, ce qui en fait un système idéal pour des applications à haut rendement.

En outre, le dopage des hétérojonctions peut améliorer la photocatalyse de plusieurs manières. Tout d'abord, le dopage permet d'augmenter la concentration de porteurs de charge dans l'hétérojonction, ce qui augmente la probabilité de capture des électrons et des trous et donc, d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Ensuite, le dopage peut modifier la structure électronique et la bande interdite de l'hétérojonction, permettant ainsi d'optimiser la séparation et le transport des charges, et ainsi d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Enfin, le dopage peut améliorer la stabilité de l'hétérojonction en augmentant sa résistance à la corrosion et à la dégradation. Ainsi, l'amélioration du dopage des hétérojonctions peut contribuer à l'amélioration globale de la photocatalyse, offrant subséquemment des avantages dans de nombreuses applications telles que la purification de l'eau, la production d'hydrogène, la dégradation de polluants atmosphériques, etc.

Récemment, la communauté scientifique a démontré l'importance du dopage dans l'amélioration de la photocatalyse des *blends*, en modifiant leurs propriétés optiques et électroniques, ainsi que la création de défauts de surface, permettant d'augmenter l'efficacité de la production de radicaux libres lors de la réaction. En effet, Hamrouni *et al.* [1] ont montré que l'ajout d'argent augmentait la surface spécifique du *blend* et la capacité de transfert de charge, ce qui conduisait à une amélioration significative de l'activité photocatalytique. Les *blends* Ag-TiO₂-Ag₃PO₄ ont également montré une efficacité élevée dans la dégradation de colorants organiques sous lumière solaire, ce qui en fait un matériau potentiellement prometteur pour le traitement des eaux usées et la purification de l'air. D'autre part, Preethi *et al.* [2] ont développé un nouveau photocatalyseur efficace pour la décomposition de l'eau sous rayonnement solaire. Le photocatalyseur utilise des nanotubes de TiO₂, qui sont dopés avec des éléments tels que l'azote ou le fer pour former des hétérojonctions (rutile-anatase-brookite). Ces hétérojonctions ont été créées pour augmenter considérablement l'efficacité de la photocatalyse, permettant une décomposition plus efficace de l'eau en hydrogène et oxygène.

Il apparaît alors que la compréhension de caractéristiques des *blends* dopés représente un enjeu scientifique et technologique considérable. A ces fins et au cours de ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, expliquer le processus de dopage adopté dans ce travail, puis étudier leurs propriétés optiques et électroniques. Dans ce but, la simulation quantique de leurs spectres d'absorption, ainsi que leurs structures de bandes accompagnées des PDOS sera réalisée au moyen du CASTEP en considérant différentes méthodes approximatives (DFT standard et GGA+U).

III.2. Outils numériques

Sous cette section sont regroupés les différents codes permettant l'exécution de nos simulations, à savoir CASTEP et Origin.

III.2.1. Materials Studio

Materials Studio est un logiciel puissant pour la simulation moléculaire. Les chimistes, les chercheurs et les étudiants en chimie peuvent utiliser ce programme pour créer une variété de structures moléculaires telles que des polymères (dendrimères, alliages, copolymères, homopolymères), des nanostructures telles que des nanotubes de carbone, des équipements nanomécaniques, toutes sortes de composés et de cristaux organiques et inorganiques. Les utilisateurs peuvent effectuer toutes les structures mentionnées dans différents modes moléculaires pour mesurer la structure électronique, mesurer les structures statiques et dynamiques. Le programme est capable d'effectuer une variété de simulations populaires et importantes, y compris des simulations quantiques, qui incluent des sujets tels que la recherche de la structure optimale, la recherche du mode de transition par les techniques DFT et Fock. [3].

Il est conçu graphiquement et combine toutes les structures moléculaires et les analyses finales avec des graphiques tridimensionnels, ce qui aide à mieux comprendre les structures et les analyses présentées. Materials Studio propose des applications de mécanique quantique validées, efficaces et conviviales basées sur la théorie de la fonction de densité (DFT), des méthodes hybrides QM/MM et semi-empiriques. Les méthodes de mécanique quantique produisent des résultats thermodynamiques, cinétiques et structuraux précis, offrant un complément efficace à l'expérience. En outre, ces méthodes donnent un aperçu des processus au niveau atomique, ce qui permet de comprendre pourquoi et comment un processus se produit. Les applications comprennent les matériaux d'énergie alternative, la catalyse, les capteurs et les semiconducteurs. [4]

Au-delà de son aspect holistique, Materials Studio offre une collection diverse de codes pertinents destinés à la cristallographie (tels que : Morphology, Polymorph Predictor, Reflex, Reflex Plus, Reflex QPA et X-Cell), ainsi qu'à la modélisation quantique et dynamique moléculaire (tels que : Adsorption Locator, CASTEP, ONETEP, DMol3, Sorption, VAMP, QSAR, QSAR Plus, etc).

CASTEP (originaire de *CAmbridge Serial Total Energy Package*) est un progiciel académique et commercial à source partagée qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité avec une base d'onde plane pour calculer les propriétés électroniques des solides cristallins, des surfaces, des molécules et des liquides, matériaux amorphes issus des premiers principes, etc. CASTEP permet l'optimisation de la géométrie et la dynamique moléculaire à température finie avec des contraintes implicites de symétrie et de géométrie, ainsi que le calcul d'une grande variété de propriétés dérivées de la configuration électronique [5].

En partant de la fonction d'onde à plusieurs corps, une approximation adiabatique est faite par rapport aux coordonnées nucléaires et électroniques (l'approximation de Born-Oppenheimer). Le code utilise également le théorème de Bloch, ce qui signifie qu'une fonction d'onde d'un système périodique a un facteur périodique de cellule et un facteur de phase. Le facteur de phase est

représenté par une onde plane. À partir de l'utilisation du théorème de Bloch, il est idéal d'écrire la fonction d'onde en ondes planes pour le facteur périodique de cellule et le facteur de phase. A partir de là, les fonctions de base sont orthogonales et il est facile d'effectuer une transformée de Fourier d'un espace réel à un espace réciproque et vice versa [5].

Les transformées de Fourier rapides sont utilisées dans tout le code CASTEP, tout comme la méthode de sommation d'Ewald pour les énergies coulombiques. Avec les ondes planes et les méthodes de diagonalisation itérative (via gradient conjugué ou algorithmes de Davidson bloqués), les pseudopotentiels sont essentiels au code CASTEP pour réduire les frais de calcul du calcul. Les pseudopotentiels remplacent le noyau atomique et les électrons du cœur par un potentiel numérique effectif [5].

CASTEP est capable d'optimiser la géométrie atomique d'un système de plusieurs manières différentes. La valeur par défaut est BFGS, par laquelle une approximation de la matrice de Hesse est construite sur des étapes de minimisation électronique successives et utilisée pour trouver une direction de recherche à chacune. Une dynamique moléculaire amortie est également possible et souvent rapide à converger, parfois même plus rapide que le BFGS, en raison de l'extrapolation de la fonction d'onde. Cependant, le MD amorti est le plus souvent choisi plutôt que le BFGS en raison de la possibilité de contraintes ioniques non linéaires. Une autre alternative est le schéma FIRE, qui adopte à peu près la même approche que le MD amorti, mais basé sur une méthodologie légèrement différente [5].

A titre de remarque, la licence académique gratuite a été étendue en 2019, à un usage académique mondial (pas seulement dans les universités britanniques). Les utilisateurs commerciaux peuvent acheter CASTEP dans le cadre du package Materials Studio de Biovia.

III.2.2. Origin

Origin est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités (analyse de pics, ajustement de courbes, statistiques...) permettant de satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, ingénieurs, techniciens...). Origin existe sous deux versions, Origin Standard et Origin Pro. Origin offre une large gamme d'outils d'analyse de données (ajustement de courbes et de surfaces, analyse de pics, interpolation, traitement du signal, dérivées) et statistiques (descriptives, ANOVA, tests paramétriques et non-paramétriques, analyse multivariée, calculs de puissance et d'effectifs d'échantillons, analyse de survie et courbes ROC). Chaque analyse est accompagnée d'un rapport qui résume les paramètres et organise les résultats. [6]

III.3. Méthodes de calcul

III.3.1. Procédure de dopage

Avant d'entamer cette partie, il faut souligner que les paramètres structurels '*Input Structure*' du *blend* anatase-rutile adoptés au cours de cette étude (**Voir Figure III.1.a**) ont été extraits d'une publication théorique réalisée par Wei-Na Zhao *et al.* [7]

Le dopage progressif de la maille cristalline du *blend* anatase-rutile a été effectué en suivant ces étapes :

(a) en cas de dopage substitutionnel :

- identifier les atomes à remplacer ;
- choisir un atome de remplacement compatible qui possède des propriétés similaires telles que la taille, la charge, l'électronégativité, la valence, etc.
- remplacer l'atome ciblé par un autre de la matière dopante en calculant la concentration massique et atomique de dopage comme indique les équations (**3.1, 3.5, 3.6 et 3.10**).
- Répéter les étapes précédentes en augmentant progressivement le nombre d'atomes dopants (jusqu'à 12 atomes).

(b) en cas de dopage interstitiel :

- déterminer les sites d'insertion ;
- identifier le type de dopant à insérer, en fonction de la taille des sites interstitiels et de l'effet dopant désiré ;
- introduire progressivement les ions dopants dans la maille cristalline tout en occupant les sites d'insertion ciblés (jusqu'à 12 ions). Durant ce processus, les ions dopants se lient aux sites de liaison dans la maille cristalline, modifiant ainsi ses propriétés électroniques et optiques.
- Calculer la concentration appropriée pour chaque opération suivant les équations (**3.11 et 3.15**)

En suivant cette procédure, il était possible de doper progressivement un ou plusieurs atomes dans la maille cristalline du *blend* tout en conservant la structure globale de la maille et en ajustant les propriétés de la substance originale à des fins spécifiques. Dans ce mémoire, le dopage a été achevé selon trois méthodes différentes :

- (a) Substitution progressive des atomes de Ti (atomes lourds) par ceux de Zn
(Voir **Figure III.1.b**)
- (b) Substitution progressive des atomes de O (atomes légers) par ceux de Li
(Voir **Figure III.1.c**)
- (c) Insertion progressive des atomes de Ce
(Voir **Figure III.1.d**)

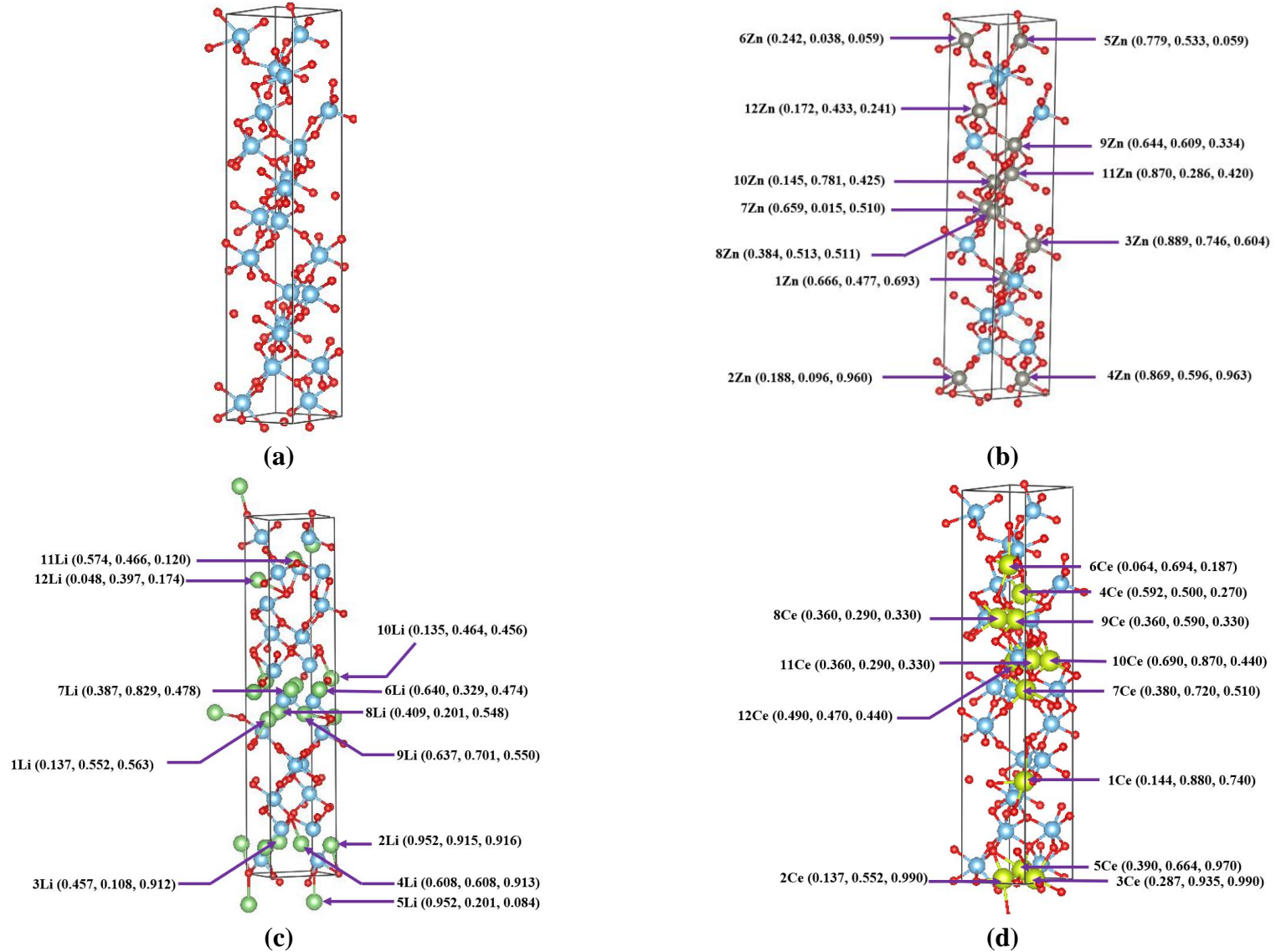


Figure III.1. Maille élémentaire du (a) *blend* pur ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44}$), (b) *blend* dopé avec lithium ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44-x}\text{Li}_x$), (c) *blend* dopé avec zinc ($\text{Ti}_{22-x}\text{O}_{44}\text{Zn}_x$), (d) *blend* dopé avec cérium ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44}\text{Ce}_x$)

III.3.2. Concentration de dopage

Les pourcentages massique et atomique de dopage sont donnés par les relations suivantes :

(a) en cas de dopage substitutionnel de Ti par Zn:

$$\begin{aligned} \text{Concentration massique de dopage (wt. \%)} & \quad (3.1) \\ & = \frac{m_{Zn(dopant)}}{m_{Ti_{22-x}O_{44}Zn_x(dopé)}} \times 100 \end{aligned}$$

d'où :

$$m_{Zn(dopant)} = n_{Zn} \times M_{Zn}/A \quad (3.2)$$

et

$$m_{Ti_{22-x}O_{44}Zn_x(dopé)} = m_{Ti_{22}O_{44}} - m_{Ti} + m_{Zn} \quad (3.3)$$

$$m_{Ti_{22}O_{44}} = n_{(TiO_2/maillage)} \times M_{TiO_2}/A \quad (3.4)$$

$$\text{Concentration atomique de dopage (at. \%)} = \frac{n_{Zn}}{n_{Ti_{22-x}O_{44}Zn_x}} \times 100 \quad (3.5)$$

(b) en cas de dopage substitutionnel de O par Li:

$$\begin{aligned} \text{Concentration massique de dopage (wt. \%)} & \quad (3.6) \\ & = \frac{m_{Li(dopant)}}{m_{Ti_{22}O_{44-x}Li_x(dopé)}} \times 100 \end{aligned}$$

d'où :

$$m_{Li(dopant)} = n_{Li} \times M_{Li}/A \quad (3.7)$$

et

$$m_{Ti_{22}O_{44-x}Li_x(dopé)} = m_{Ti_{22}O_{44}} - m_{O} + m_{Li} \quad (3.8)$$

$$m_{Ti_{22}O_{44}} = n_{(TiO_2/maillage)} \times M_{TiO_2}/A \quad (3.9)$$

$$\text{Concentration atomique de dopage (at. \%)} = \frac{n_{Li}}{n_{Ti_{22}O_{44-x}Li_x}} \times 100 \quad (3.10)$$

(c) en cas de dopage interstitiel :

$$\text{Concentration massique de dopage (wt. \%)} = \frac{m_{Ce(dopant)}}{m_{Ti_{22}O_{44}Ce_x(dopé)}} \times 100 \quad (3.11)$$

d'où :

$$m_{Ce(dopant)} = n_{Ce} \times M_{Ce}/A \quad (3.12)$$

et

$$m_{Ti_{22}O_{44}Ce_x (dopé)} = m_{Ti_{22}O_{44}} + m_{Ce} \quad (3.13)$$

$$m_{Ti_{22}O_{44}} = n_{(TiO_2/maille)} \times M_{TiO_2}/A \quad (3.14)$$

$$Concentration\ atomique\ de\ dopage\ (at.\ \%) = \frac{n_{Ce}}{n_{Ti_{22}O_{44}Ce_x}} \times 100 \quad (3.15)$$

Tableau III.1 Pourcentages atomiques et massiques des dopants Li, Zn et Ce

n	wtZn.%	atZn.%	wtLi.%	atLi.%	wtCe.%	atCe.%
1	3.40	1.5	0.34	1.5	7.30	1.49
2	6.96	3.0	0.69	3.0	13.64	2.94
4	13.37	6.0	1.40	6.0	24.02	5.71
6	19.80	9.0	2.13	9.0	32.16	8.33
8	26.05	12.0	2.87	12.0	38.73	10.81
10	34.26	15.0	3.63	15.0	44.14	13.15
12	38.09	18.0	4.41	18.0	48.67	15.38

III.3.3. Simulation des Propriétés Optiques

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, ce dernier est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. Le coefficient d'absorption est une fonction de forte fréquence, de sorte que les matériaux optiques peuvent absorber une couleur, mais pas l'autre. Les Figures III.2 (a, b et c) illustre la simulation du spectre d'absorption dans l'intervalle [0-2500 nm] en utilisant la méthode DFT implémentée dans le code CASTEP.

III.3.4. Simulation des Propriétés Electroniques

La première étape dans notre procédure de calcul électronique est la simulation de la structure de bande de systèmes considérés. Plus précisément, cette structure de bande est la structure de bande dite de Kohn-Sham obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham vue au chapitre II. En résolvant ces équations pour différents vecteurs d'ondes k de la zone de Brillouin, les valeurs propres (donc les énergies) obtenues permettent de construire la structure de bande.

En premier lieu, les calculs *ab initio* pour *blend* pur, *blend* dopé avec Zn, *blend* dopé avec Li et *blend* dopé avec Ce ont été effectués dans le cadre de l'approximation généralisée du gradient sans polarisation de spin au moyen de la fonctionnelle de PBE (GGA-PBE) [8]. Le pseudo-potential OTFG Ultrasoft, impliqué dans le code CASTEP, est utilisé avec une grille à points k prise égale à $4 \times 4 \times 1$, à valeur de coupure de l'énergie cinétique (*cutoff*) fixée à environ 489.8 eV. Ainsi, nous avons choisi de suivre les chemins de la zone de Brillouin déterminés par la méthode Monkhorst-Pack [9].

Dans un second temps, la littérature théorique et expérimentale [10-11] montre que les interactions spin-orbitales générés par des atomes lourds, en l'occurrence : Ti et Ce ont un impact intrinsèque sur les propriétés électroniques des semiconducteurs. De plus, elle montre également que les interactions coulombiennes entre les électrons $3d$ sont mal décrites par la

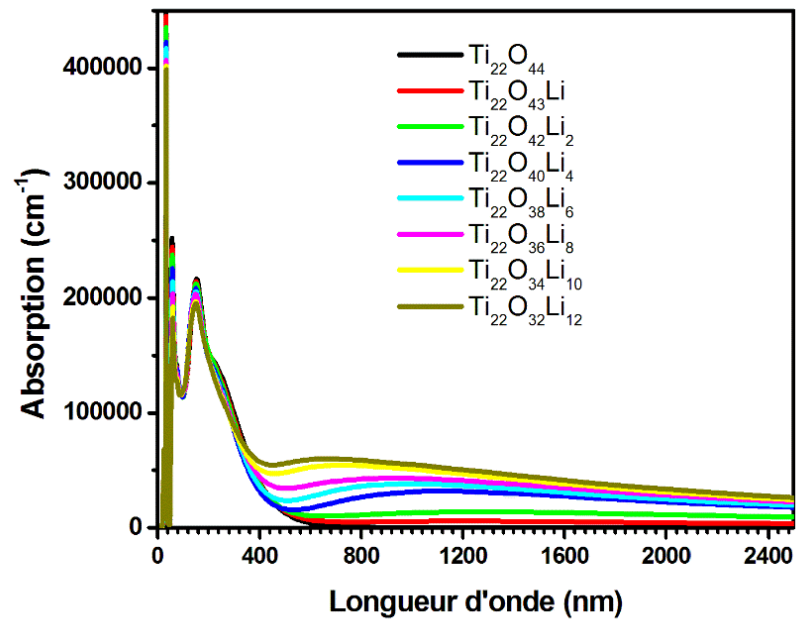
DFT standard [12]. Or la structure de bande de nos systèmes est principalement déterminée par les états $3d$ des atomes de Ti. Pour pallier ces insuffisances, le couplage spin-orbite (SOC) est inclus dans nos calculs d'une part, d'autre part nous avons eu recours à la DFT + U ($U = 5$ eV) qui repose sur le modèle de Hubbard et qui prend mieux en compte les interactions coulombiennes entre électrons fortement corrélés (Voir **Figures III.3, 4 et A**).

Toujours en termes d'analyse électronique, les courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) et de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states) sont un outil nécessaire. La TDOS présente le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie sous la forme d'un histogramme. Les PDOS sont basées sur l'analyse de populations de Mulliken [13] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, à savoir s , p , d , ou f selon les atomes constitutifs de chaque système.

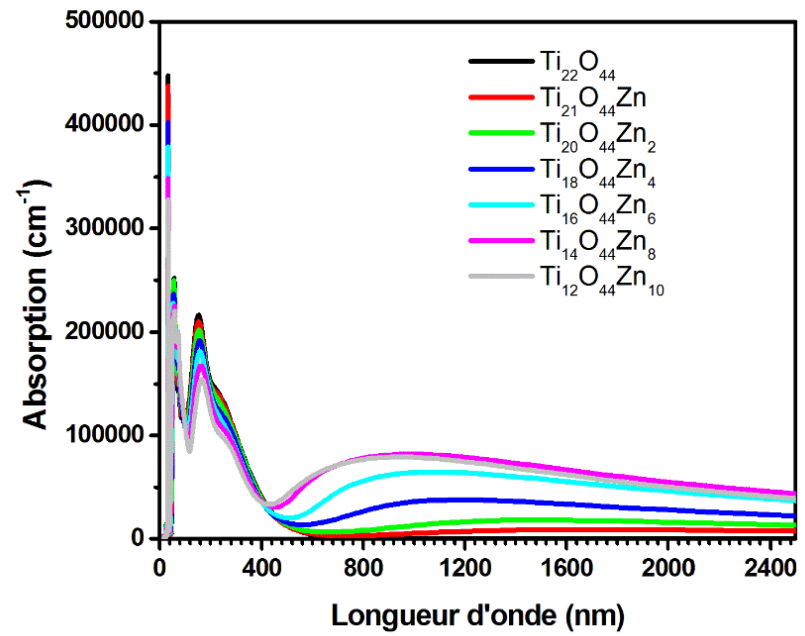
III.4. Résultats et Interprétations

III.4.1. Propriétés Optiques

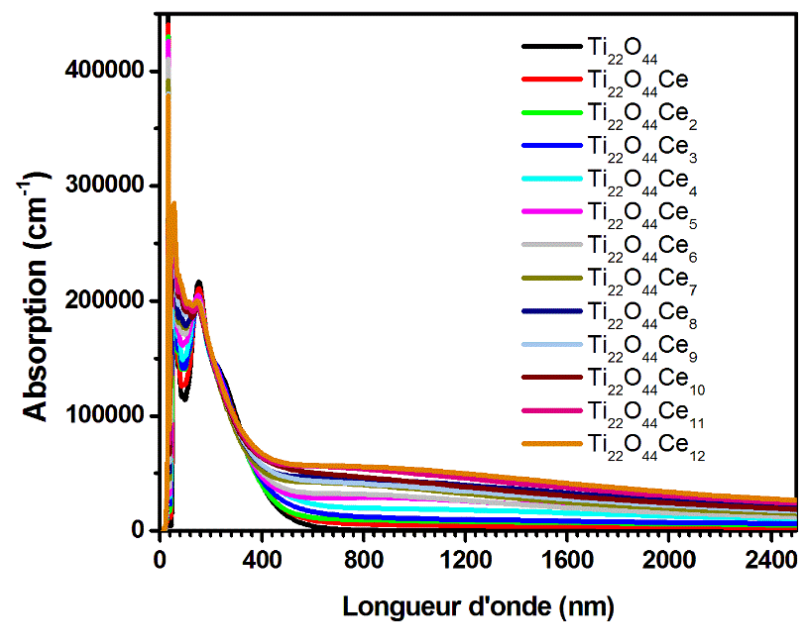
D'après les **Figures III.2**, l'absorption du *blend* dans le visible (400 nm - 750 nm) est presque nulle, exactement comme il était prévu dans la littérature scientifique. Ce qui est frappant pour les trois cas (dopage avec Li, Zn et Ce) c'est le décalage léger du spectre d'absorption vers le visible dès le dopage avec un seul atome. Ensuite, on constate que l'absorption dans le visible s'accroît en fonction du pourcentage atomique (nombre d'atomes dopants). En outre, nous détectons, pour la première fois, une absorption importante dans la proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). De plus, le dopage a influencé même la région ultraviolette (100 nm - 400 nm) en augmentant l'intensité du spectre d'absorption des *blends* dopés avec Li, Zn et Ce. Parmi les trois dopants (Li, Zn et Ce), il est noté que la substitution de Ti par Zn a créé le pic le plus intense dans le visible (vers 100000 cm^{-1}), ce qui signifie que le dopage avec Zn est le plus efficace en termes d'absorption de rayonnement solaire.



(a)



(b)



(c)

Figures III.2 Spectres d'absorption des *blends* dopés avec (a) Li, (b) Zn et (c) Ce en fonction du pourcentage atomique

III.4.2. Propriétés Electroniques

La **Figure III.3** montre l'évolution du gap optique en fonction de concentration atomique de dopage. CASTEP démontre que les gaps de nos *blends* dopés avec Li, Zn et Ce décroissent constamment en fonction du pourcentage atomique de dopant, ce qui correspond bien aux études expérimentales et théoriques précédentes. L'effet de la concentration atomique sur la bande interdite peut être décrit par la fonction polynomiale suivante :

$$Y = A + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3 + B_4X^4 + B_5X^5 + B_6X^6 + B_7X^7 + B_8X^8 + B_9X^9$$

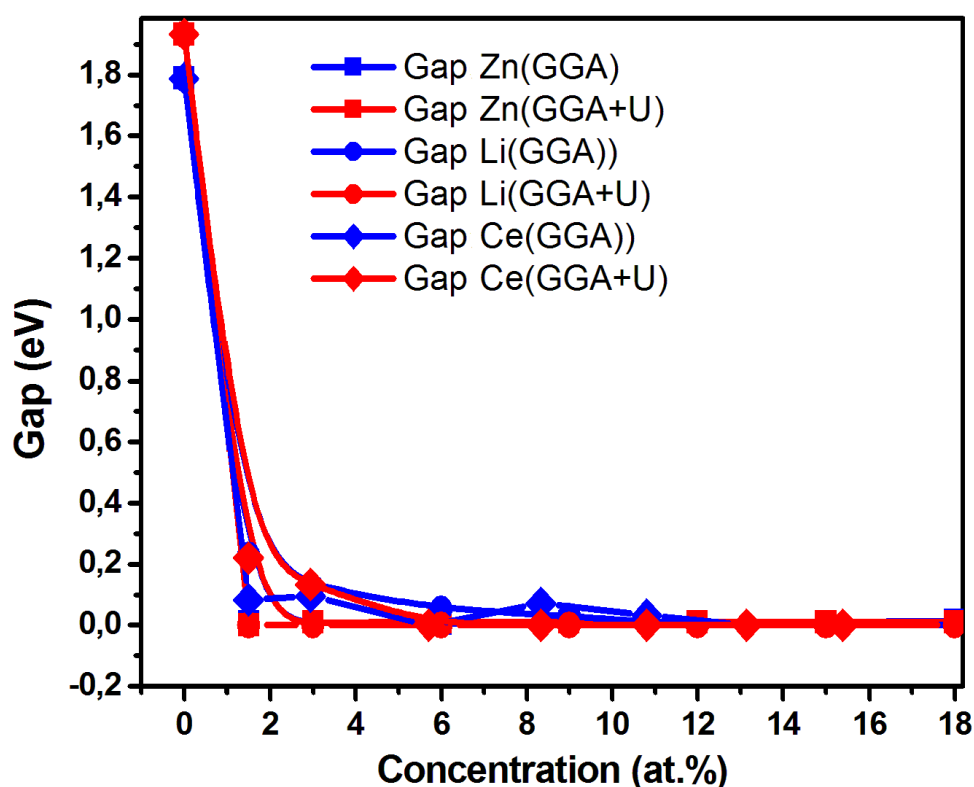
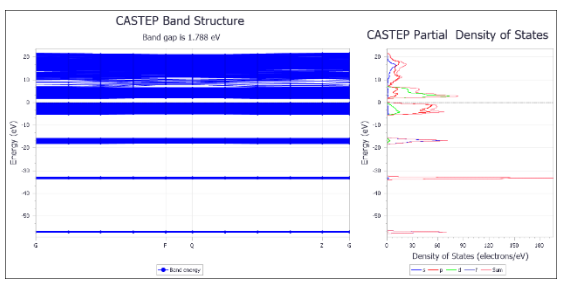
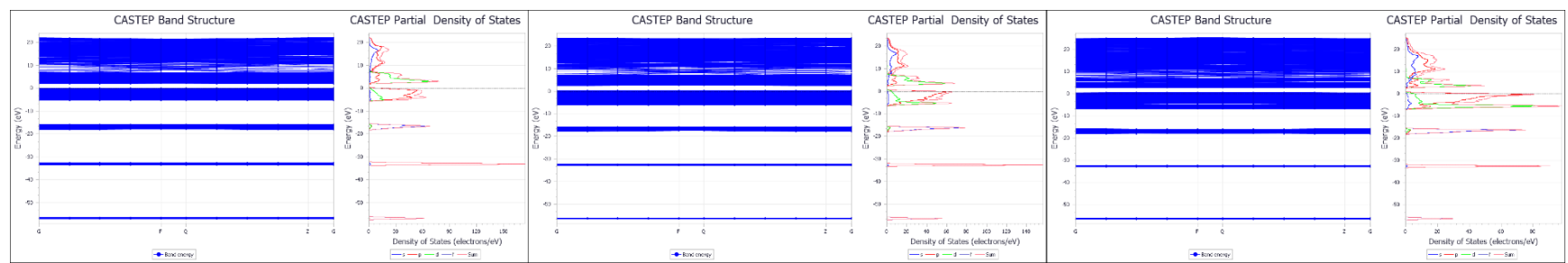


Figure III.3 Évolution du gap calculé avec GGA et GGA+U des *blends* ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44-x}\text{Li}_x$), ($\text{Ti}_{22-x}\text{O}_{44}\text{Zn}_x$) et ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44}\text{Ce}_x$) en fonction de la concentration atomique du dopage



(a)

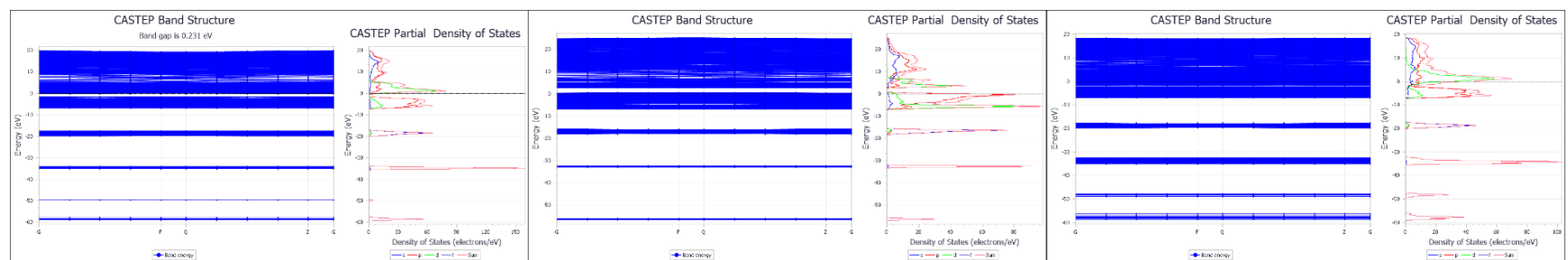


1 atome

6 atomes

12 atomes

(b)

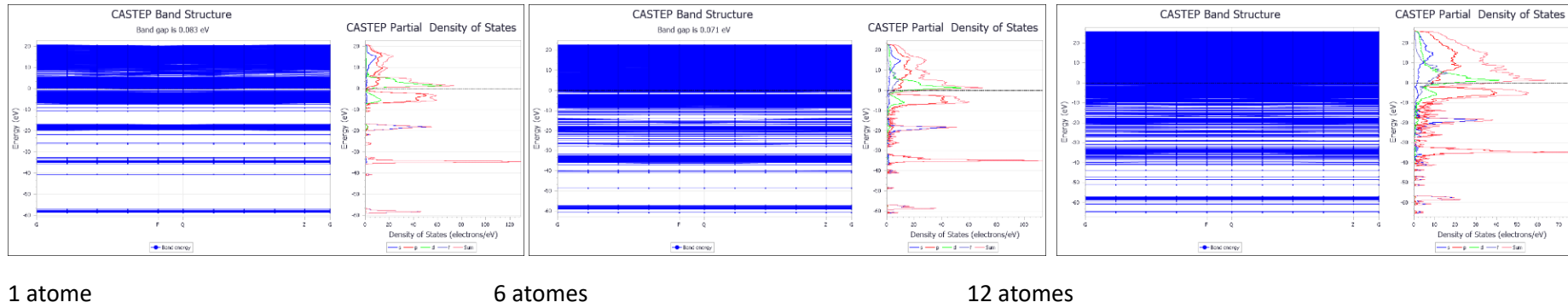


1 atome

6 atomes

12 atomes

(c)



(d)

Figure III.4 Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques partielles (à droite) de **(a)** *blend* pur ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44}$), **(b)** *blend* dopé avec zinc ($\text{Ti}_{22-x}\text{O}_{44}\text{Zn}_x$), **(c)** *blend* dopé avec lithium ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44-x}\text{Li}_x$), **(d)** *blend* dopé avec cérium ($\text{Ti}_{22}\text{O}_{44}\text{Ce}_x$)

Étant donné que la compréhension des propriétés électroniques des *blends* dopés est primordiale dans le présent travail, nous décrivons dans la suite, brièvement, leurs structures de bandes et leurs densités d'états (voir la **Figure III.4**). D'après la **Figure III.4 (a)**, la densité d'états électronique partielle (PDOS) indique que la bande de valence est dominée principalement par la contribution des états O $2p$, alors que la bande de conduction est caractérisée par une contribution majeure des orbitales Ti $3d$. La **Figure III.4 (b)** montre que les orbitales Zn $3d$ augmente progressivement (en fonction de wt. %) la densité de la bande de valence. La **Figure III.4 (c)** indique que le dopage avec Li contribue au croisement de la densité d'état de la bande de valence aussi bien que la bande de conduction en changeant la topologie générale de la TDOS. Contrairement aux dopages précédents, le Ce (**Figure III.4 (d)**) a créé un chevauchement orbitélaire qui n'a cessé pas de s'enlacer depuis l'insertion du premier atome dans la maille élémentaire du *blend*.

III.5. Conclusion

On conclue que le dopage avec Li, Zn ou bien Ce a largement amélioré l'absorption des *blends* (anatase-rutile) à travers :

- ✚ le décalage du seuil d'absorption vers le visible en créant un large pic dans l'intervalle (400 nm - 750 nm),
- ✚ absorption inédite dans la proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm),
- ✚ augmentation de l'intensité du spectre d'absorption dans la région de rayonnement ultraviolet.

En termes des propriétés électroniques, le dopage diminue le gap optique en fonction de concentration atomique de dopant en créant un chevauchement orbitale croissant.

Références

- [1] Hamrouni A, Azzouzi H, Rayes A, Palmisano L, Ceccato R, Parrino F. Enhanced Solar Light Photocatalytic Activity of Ag Doped TiO₂-Ag₃PO₄ Composites. *Nanomaterials (Basel)*. 10(2020) 795
- [2] Preethi, L.K., Antony, R.P., Mathews, T. et al. A Study on Doped Heterojunctions in TiO₂ Nanotubes: An Efficient Photocatalyst for Solar Water Splitting. *Sci Rep* 7 (2017) 14314
- [3] L.H.Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [4] <https://conceptec.net/fr/techniques-de-base/materiaux/essais-et-contrôles> Consulté le 10/6/2023
- [5] <https://globex.coe.pku.edu.cn/file/upload/201807/16/1302282817.pdf> Consulté le 10/6/2023
- [6] <https://ritme.com/software/origin/?country=fr> Consulté le 10/6/2023
- [7] W, N. Zhao *et al.* *Chem. Sci.* **6** (2015) 3483
- [8] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).
- [9] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188
- [10] Lawal A., et al. 2017. Sb₂Te₃ crystal a potential absorber material for broadband photodetector: A first-principles study. *Results in Physics*. 7: 2302- 2310.
- [11] Gao X., et al. 2016. First-principles study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of topological insulator Bi₂Se₃ under pressure. *Philosophical Magazine*. 96(2): 208-222.
- [12] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García et M. Taravillo, DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs. **The Journal of Chemical Physics**. 135 (2011) 054503.
- [13] R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *I. J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES GÉNÉRALES

Ce travail a retracé notre contribution à l'application de méthodes de chimie quantique à des systèmes solides. Cette contribution se rapporte autant à des applications théoriques, qu'à l'édification de nouveaux protocoles calculatoires prédictifs et à l'application de cette méthodologie à la création de nouvelles matières présentant un intérêt en science des matériaux et en science du vivant. Plus particulièrement, les propriétés liées à la photoactivité de ces systèmes ont été notre cible tout au long de ce mémoire.

Il s'articule principalement autour de trois chapitres :

Le premier chapitre portait, quant à lui, sur une synthèse bibliographique concernant le dioxyde de titane, le dopage et les *blends*. Au vu de ce qui précède, il a été conclu que le dioxyde de titane TiO_2 se distinguait grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet et la position de ses bandes de valence et de conduction adéquate pour les applications photoactives. Néanmoins, une majeure partie de ces applications nécessite une optimisation de son rendement photoactif, de ce fait, le décalage de l'absorption vers le visible devient indispensable.

La deuxième partie de ce manuscrit a consisté en une introduction descriptive des méthodes quantiques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger *via* des stratégies basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique. Il a été noté que l'étude théorique des solides nécessite une grande précision de calcul, ce qui est généralement très coûteux. De ce point de vue, les méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont particulièrement intéressantes puisqu'elles offrent un coût de calcul relativement faible.

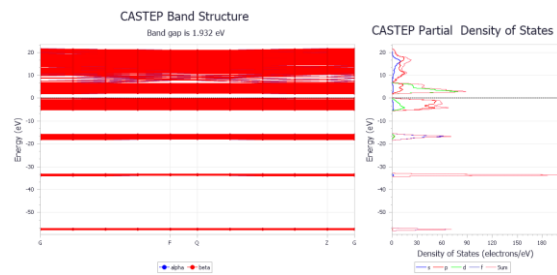
Cependant, ces méthodes sont incapables de décrire correctement les effets de la corrélation à longue portée. Les méthodes corrélées basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde (méthodes post-Hartree-Fock) traitent, quant à elles, explicitement ces effets mais présentent un coût de calcul beaucoup plus élevé. Une approche intéressante est la combinaison de ces deux familles de méthodes, notamment par séparation de l'interaction biélectronique, afin de tirer le meilleur parti de chacune en précision et en coût de calcul.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés optiques et électroniques des *blends* anatase-rutile dopés avec du lithium, zinc et du cérium par le biais de CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des approximations GGA-PBE et GGA+U avec les pseudopotentiels norm conserving. Au cours de ce chapitre, nous avons constaté que le spectre d'absorption calculé pour le *blend* pur est

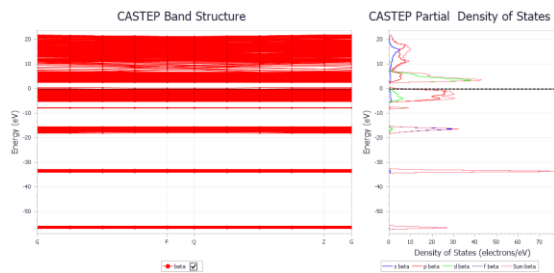
très proche des spectres expérimentaux, ce qui prouve que nos paramètres de calcul sont valides.

Pour les propriétés optiques, cette étude a montré que l'absorption optique peut s'améliorer dans les régions visibles et IR *via* le dopage du *blend* avec Li, Zn et Ce. Le dopant Zn améliore plus significativement l'activité photo-catalytique du *blend* dans le domaine visible. Nous avons également effectué des simulations de la structure électronique, en déterminant les structures de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré un chevauchement orbitale croissant en fonction de pourcentage atomique du dopant.

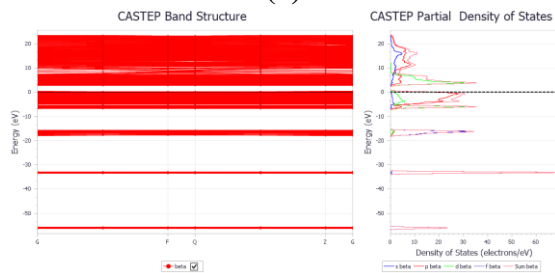
Annexe (Mode de compatibilité)



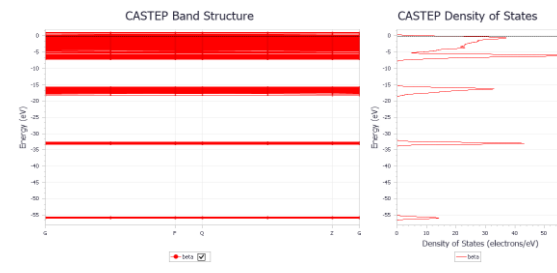
(a)



1 atome

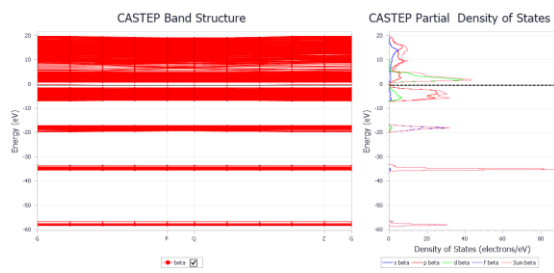


6 atomes

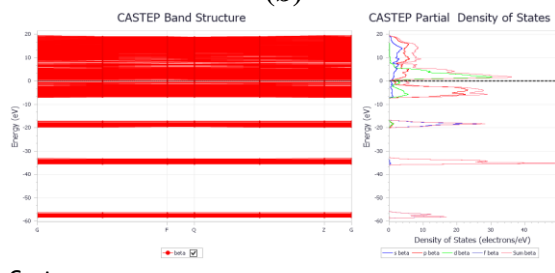


12 atomes

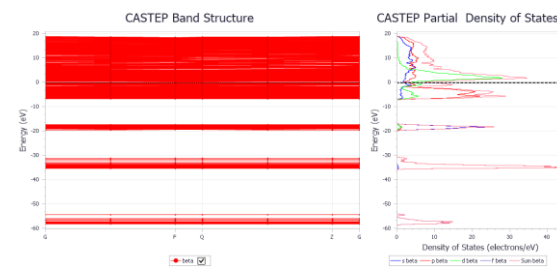
(b)



1 atome

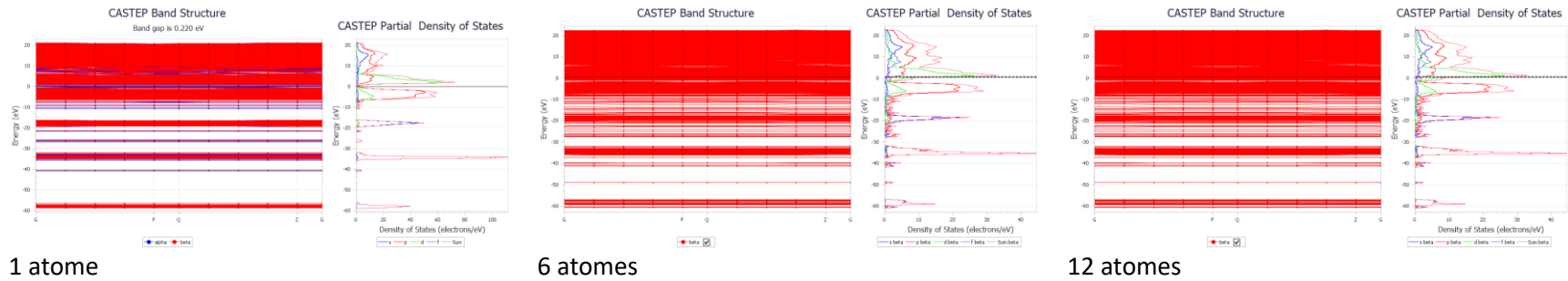


6 atomes



12 atomes

(c)



(d)

Figure III.5 Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques partielles (à droite) *via* GGA+U ($U = 5$ eV) de (a) *blend* pur ($Ti_{22}O_{44}$), (b) *blend* dopé avec zinc ($Ti_{22-x}O_{44}Zn_x$), (c) *blend* dopé avec lithium ($Ti_{22}O_{44-x}Li_x$), (d) *blend* dopé avec cérium ($Ti_{22}O_{44}Ce_x$)

Résumé

Ce travail représente la première étude théorique des *blends* à base de TiO₂ dopés avec Li, Zn ou Ce dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le code CASTEP. Les propriétés optiques, électroniques (structure de bandes électroniques, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS)) ont été envisagées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous avons atteint l'amélioration de la photoactivité du dioxyde de titane en décalant son seuil d'absorption vers le rayonnement visible. D'autre part, nous avons développé des *blends* dopés capables d'absorber même la lumière infrarouge, ce qui représente un résultat sans précédent.

Mots clés : TiO₂ ; *Blend* anatase-rutile ; Dopage ; Gap ; CASTEP ; Spectre d'absorption

Abstract

This work represents the first theoretical study of TiO₂-based blends doped with Li, Zn or Ce within the formalism of density functional theory (DFT) via the CASTEP code. Optical and electronic properties (structure of electronic bands, diagrams of total and partial electronic density of states (TDOS and PDOS)) were considered using the generalized gradient approximation (GGA). We have achieved the enhancement of titanium dioxide photoactivity, by shifting its absorption threshold towards visible radiation. On the other hand, we have developed doped blends capable of absorbing even infrared light, which represents an unprecedented result.

Key words: TiO₂; Blend anatase-rutile; Doping; Gap; CASTEP, Absorption spectrum

ملخص

يمثل هذا العمل أول دراسة نظرية لخلائط ثنائي أكسيد التيتان المطعم بالعناصر الكيميائية التالية لليثيوم، الزنك والسريوم في إطار النظرية الدالية للكثافة الإلكترونية (DFT) باستخدام برنامج (CASTEP).

الخصائص البصرية والإلكترونية (مستويات الطاقة الإلكترونية، كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية والكلية - PDOS) (TDOS) ثم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).

لقد تمكنا من تعزيز النشاط الضوئي الخاص بثاني أكسيد التيتانيوم وذلك بازاحة امتصاصه من منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى مجال الضوء المرئي. أيضا، لقد طورنا خلائط مطعمة قادرة على امتصاص حتى الاشعاع مافوق الاحمر، وهذه نتيجة لم يتم الوصول إليها من قبل.

الكلمات المفتاحية: TiO₂، خلائط أناتاز- روتيل، تطعيم، فجوة، CASTEP، طيف الامتصاص

