République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Mémoire

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par : EL MOUSTAPHA Yacoube

Sujet

Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé TiO_2 pour des applications photovoltaïques

---

Soutenue publiquement, le 30/06/2025, devant le jury composé de :

Dr. Mekhtiche abdelhalim	Grade : MCB	U. Médéa	Président
Dr. Lachenani Hanane	Grade : MCA	U. Médéa	Examinatrice
Dr. Haireche Sofiane	Grade : MCA	U. Médéa	Encadreur

Année Universitaire :2024/2025

Dédicace

Je dédie ce travail avec toute ma gratitude

À mes chers parents,

pour leur amour inconditionnel, leurs prières, leurs sacrifices . Que Dieu les protège et leur accorde Sa miséricorde.

À ma famille,

source de force et de motivation, pour leur patience et leur présence à chaque étape.

À toutes les personnes qui m’ont soutenu ou encouragé, même par un mot ou une pensée positive.

Avec toute ma gratitude et mon respect.

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH, le Tout-Puissant, le Très Miséricordieux, de m'avoir accordé la santé et le courage tout au long de la réalisation de ce mémoire. Il m'est difficile d'exprimer pleinement, par de simples mots, toute ma gratitude envers les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. Cependant, il me tient particulièrement à cœur de leur témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Tout d'abord, je voudrais exprimée mes sincères et profonds remerciements s'adressent à mon promoteur de mémoire monsieur **Dr. Haireche Sofiane**, dont le savoir, la rigueur scientifique et l'accompagnement constant ont été des piliers fondamentaux dans la réalisation de ce travail.

Je suis également honoré et ravi d'être supervisé par le comité estimé et respecté, le président du jury, le **Dr. Mekhtiche abdelhalim** et les membres de jury **Dr. Lachenani Hanane** de mon estimé professeur et je les remercie pour cette honorable opportunité.

Je voudrais remercier le professeur Dr. Lachenani Hanane pour les efforts qu'elle a déployés pour nous enseigner le cours de calcul Ab-initio, qui nous a permis de comprendre l'aspect théorique du sujet et elle a été la première à comprendre le fonctionnement de l'aspect CASTEP.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes professeurs du Master, dont l'engagement et la passion ont enrichi mon apprentissage et éveillé ma curiosité scientifique, tout en m'aidant à appréhender avec rigueur les enjeux méthodologiques et scientifiques de mon domaine. Je remercie également mes professeurs chargés de cours pour leurs précieux conseils et leur soutien constant.

Par ailleurs, ma gratitude va à mes amis et à ma famille pour leur soutien inconditionnel et leur compréhension durant cette période exigeante, ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire. Leur collaboration et leurs conseils resteront une source d'inspiration durable.

Merci à tous ceux qui ont participé à la réussite de ce projet

Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques des trois phases cristallines principales du TiO_2, à savoir le rutile, l'anatase et le brookite. Les calculs ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), en utilisant le code CASTEP, avec une énergie de coupure fixée à 400 eV et un maillage *k*-point de $4 \times 4 \times 4$. Après optimisation géométrique, les structures obtenues ont été utilisées pour l'analyse des bandes électroniques, de la densité d'états (DOS) et des fonctions optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Les bandes interdites calculées sont de 1,971 eV pour la phase rutile, 2,111 eV pour la phase anatase et 2,400 eV pour la phase brookite.La phase rutile présente une liaison Ti–O principalement ionique, tandis que la phase anatase montre un caractère partiellement covalent. la phase brookite révèle une liaison mixte, combinant des caractères ioniques et covalents. Les constantes élastiques C_{ij} révèlent des comportements mécaniques contrastés entre les phases : le rutile est rigide et modérément anisotrope, l'anatase présente une grande rigidité plane mais une faible résistance au cisaillement, tandis que la brookite se distingue par une forte anisotropie et une flexibilité accrue.Les indices de réfraction statiques obtenus $n_0 = 0,96$ pour le rutile, $n_0 = 0,95$ pour l'anatase et $n_0 = 0,94$ pour la brookite confirment une bonne transparence optique globale du TiO_2. Dans le domaine visible, la phase anatase présente la meilleure transparence, suivie de près par la brookite, tandis que la phase rutile, plus absorbante, est mieux adaptée aux applications nécessitant une forte interaction avec les UV.
Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature et confirment que le TiO_2 selon sa phase cristalline présente des propriétés adaptées aux dispositifs absorbants dans les cellules solaires et autres systèmes optoélectroniques avancés.

Mots Clés : composé de TiO_2 , Propriétés électroniques, Band gap, DFT, Applications photovoltaïques, Semi-conducteur.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بإجراء دراسة نظرية معمقة للخصائص البنيوية ، والإلكترونية ، والبصرية للأطوار البلورية الثلاثة الأساسية لمادة TiO_2، وهي طور الروتيل (*rutile*)، وطور الآناتاز (*anatase*)، وطور البروكيت (*brookite*).

تمت الحسابات باستخدام نظرية دالة الكثافة *DFT* مع تقريب التدرج العام المعمم (*Gradient Generalized GGA-PBE Approximation,*)، وذلك باستعمال برنامج CASTEP، مع طاقة قطع (*coupure de énergie*) مقدارها 400 eV وشبكة نقاط k (*pointk maillage-*) بحجم $4 \times 4 \times 4$.

بعد تحسين البنية الهندسية (*géométrique optimisation*)، تم استخدام البنى المحسّنة لتحليل البنية النطاقية الإلكترونية (*électroniques bandes*)، وكثافة الحالات (*DOS d'états, densité*)، بالإضافة إلى الخواص البصرية مثل الدالة العازلة (*diélectrique fonction*)، ومعامل الانكسار (*réfraction de indice*)، ومعامل الامتصاص (*coefficient d'absorption*).

تُظهر النتائج أن قيم فجوة الطاقة المحسوبة هي 1,971 eV لطور الروتيل، 2,111 eV لطور الآناتاز، و2,400 eV لطور البروكيت. تُظهر الطور الروتيلي من مركب Ti–O روابط ذات طابع أيوني بشكل أساسي، في حين تتميز الطور الأناتازي بطابع تساهمي جزئي، أما طور البروكيت فيُظهر روابط مختلطة تجمع بين الصفات الأيونية والتساهمية.

تكشف ثوابت المرونة C_{ij} عن سلوكيات ميكانيكية متباينة بين الأطوار الثلاثة: فالروتيل يتميز بصلابة عالية وتباين متوسط (أنيسوتروبي معتدل)، بينما يظهر الأناتاز صلابة كبيرة في المستوي (a,b) لكنه ضعيف في مقاومة القص، أما البروكيت فينحرف بشكل ملحوظ عن التماثل ويُظهر مرونة أكبر، مما يعكس أنيسوتروبيا ميكانيكية قوية.

تؤكد قيم معاملات الانكسار الساكنة المحسوبة $n_0 = 0.96$ للروتيل، $n_0 = 0.95$ للأناتاز، و$n_0 = 0.94$ للبروكيت على شفافية بصرية جيدة لمركب TiO_2 بوجه عام.

وفي المجال المرئي تُعد الطور الأناتازي الأكثر شفافية تليها البروكيت بدرجة قريبة، في حين أن الطور الروتيلي يُظهر امتصاصًا أكبر، مما يجعله أكثر ملاءمة للتطبيقات التي تتطلب تفاعلاً قوياً مع الأشعة فوق البنفسجية.

النتائج المتحصَّلة متوافقة بشكل جيد مع بيانات الأدبيات العلمية، وتؤكد أن مادة TiO_2 حسب طورها البلوري تتمتع بخصائص تجعلها مناسبة للاستخدام في الأجهزة الماصة في الخلايا الشمسية وغيرها من الأنظمة البصرية الإلكترونية المتقدمة .

الكلمات المفتاحية: مركب TiO_2، الخصائص الإلكترونية، فجوة الطاقة ، نظرية دالة الكثافة ،(DFT) تطبيقات الطاقة الشمسية ، شبه موصل.

Abstract

In this work, we conducted a comprehensive theoretical study of the *structural*, *electronic*, and *optical* properties of the three main crystalline phases of TiO_2, namely rutile, anatase, and brookite. The calculations were performed using *Density Functional Theory* (DFT) within the framework of the *Generalized Gradient Approximation* (GGA-PBE), employing the CASTEP code, with a cutoff energy of 400 eV and a k-point mesh of $4 \times 4 \times 4$.

After geometric optimization, the resulting structures were used for the analysis of the *electronic band structure*, the *density of states* (DOS, *densité d'états*), and optical functions such as the *dielectric function*, the *refractive index*, and the *absorption coefficient*. The calculated band gaps are 1.971 eV for the rutile phase, 2.111 eV for the anatase phase, and 2.400 eV for the brookite phase. The rutile phase exhibits a predominantly ionic Ti–O bond, while the anatase phase shows a partially covalent character. The brookite phase reveals a mixed bonding nature, combining both ionic and covalent characteristics. The elastic constants C_{ij} reveal contrasting mechanical behaviors among the phases : rutile is rigid and moderately anisotropic, anatase exhibits high in-plane stiffness but low shear resistance, while brookite is characterized by strong anisotropy and increased flexibility. The calculated static refractive indices $n_0 = 0.96$ for rutile, $n_0 = 0.95$ for anatase, and $n_0 = 0.94$ for brookite confirm the overall good optical transparency of TiO_2. In the visible range, the anatase phase demonstrates the highest transparency, closely followed by brookite, while the more absorbent rutile phase is better suited for applications requiring strong interaction with ultraviolet (UV) radiation.

The obtained results are in good agreement with the literature data and confirm that TiO_2, depending on its crystalline phase, exhibits properties suitable for absorber devices in solar cells and other advanced optoelectronic systems.

Keywords : TiO_2 compound, Electronic properties, Band gap, DFT, Photovoltaic applications, Semiconductor.

Table des matières

Dédicace **i**

Remerciements **ii**

Résumé **iii**

ملخص **iv**

Abstract **v**

Nomenclature xii

Introduction générale xiv

I Bibliographie de l'oxyde de Titane **4**

Introduction 4

I.1 Matériaux OCT(Oxydes Conducteurs Transparents) 5

I.2 Exploration des différents types de OCT(TiO_2, ZnO, SnO_2, In_2O_3) sous diverses formes (couches minces, Bulk, nanomatériaux ou moléculaires) 7

I.3 Sources naturelles de l'oxyde de Titane sur l'écorce terrestre 9

I.4 Méthodes expérimentales d'élaboration du TiO_2 sous différentes formes 10

I.5 Applications des OCT 10

I.5.1 Applications des oxydes transparents conducteurs 10

I.6 Choix du TiO_2 parmi les autres matériaux de la famille OCT 13

I.7 Propriétés physiques du TiO_2 14

I.7.1 Structure cristalline 14

I.7.2 Propriétés électroniques 19

I.7.3 Étude des propriétés élastiques du TiO_2 22

I.7.4 Étude des propriétés optiques et de la fonction pigmentaire du TiO_2 . . 24

I.7.5 Facteur de mérite optoélectrique des OCT selon Haack 26

Conclusion 26

II Méthodologie de travail **37**

Introduction 37

II.1 Équation de Schrödinger 38
II.2 Approximation fondamentale de Born-Oppenheimer 40
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 42
II.3.1 Fondement de DFT 42
II.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 43
II.5 Méthode de Kohn et Sham 44
II.5.1 Résolution des équations de Kohn-Sham 47
II.6 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation 49
II.6.1 Approximation locale de la densité (LDA) 49
II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 51
II.7 Théorème de Bloch 53
II.8 Approximation des ondes planes (PW). 55
II.8.1 Ondes de Bloch 55
II.8.2 Transformée de Fourier 55
II.8.3 Base variationnelle 56
II.8.4 Quadrillage régulier 57
II.9 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes. 58
II.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP) 58
Conclusion 60

III Résultats et discussions **67**
Introduction 67
III.1 Détails de calcul et Modèle géométrique 67
III.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de Titane 76
III.2.1 Structure de bandes : 76
III.2.2 Densités d'état totale et partielle 78
III.2.3 Densité de charges : 82
III.3 Propriétés mécaniques du TiO_2 85
III.3.1 Constants élastiques C_{ij} 85
III.3.2 Module de Young 87
III.3.3 Propriétés mécaniques des différentes formes de TiO_2 88
III.4 Propriétés optiques de TiO_2 89
III.4.1 Constants diélectriques 89
III.4.2 Indice de réfraction complexe 92
III.4.3 Réflectivité 94
III.4.4 Transmission 96
III.4.5 Coefficient Absorption 98
III.4.6 Fonction de perte 100
III.4.7 Conductivité 103

Conclusion 105
Conclusion générale 109

Table des figures

I.1 Théorie des bandes : conducteurs, semi-conducteurs et isolants 7
I.2 Schéma de principe du dépôt de couches minces. 8
I.3 Structures cristallines du TiO_2 9
I.4 Dioxyde de titane de forme massif (bulk) 9
I.5 Méthodes de dépôt des couches minces 10
I.6 Exemples d'usages courants des OCT 11
I.7 Structure d'une cellule LED 12
I.8 Illustrations de différentes technologies de cellules photovoltaïques intégrées dans des modules 13
I.9 Motif de la maille élémentaire de TiO_2 15
I.10 Structure tétragonale (phase rutile) 16
I.11 Structure de la phase rutile de TiO_2 16
I.12 La structure tétragonale (ANATASE) 17
I.13 Structure cristalline de tétragonale (ANATASE) 17
I.14 Structure Orthorhombique (La Phase de BROOKITE) 18
I.15 Structure cristalline d'Orthorhombique (BROOKITE) 19
I.16 Orbitales moléculaires de TiO_2 :(a) anatase (b) rutile 20
I.17 Structures des bandes calculées pour : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite . . 20
I.18 Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure rutile calculé avec mBJ 21
I.19 Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure anatase calculé avec mBJ 21
I.20 Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure brookite calculé avec mBJ 22
I.21 Absorption de TiO_2 dans le domaine des UV et Visible 25
I.22 Indice de réfraction de TiO_2 pour : R rutile, A anatase et B Brookite 25
I.23 Réflectivité de TiO_2 pour : R rutile, A anatase et B Brookite 25
I.24 Évolution du gap optique des couches minces de TiO_2 en fonction de la vitesse d'immersion et de retrait 25

II.1 Illustration du formalisme de Kohn-Sham appliqué à un système multi-élémentaire 44
II.2 Interdépendance des équations de Kohn et Sham. 46

II.3 Cycle auto-cohérent dans la DFT 48
II.4 Classification des principales approches basées sur la DFT 49
II.5 Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. 60

III.1 convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite 69
III.2 La convergence de l'énergie totale en fonction de K-points dans la première zone de Brillouin du TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite. . . . 71
III.3 La première zone de Brillouin de la structure du composée TiO_2 : a) Phase rutile , b) Phase Anatase et c) Phase Brookite. 71
III.4 Maille élémentaire du TiO_2 75
III.5 Structures de bandes électroniques du composée TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase l'Anatase et c) phase du Brookite. 77
III.6 Densité totales des états électroniques du TiO_2: a) phase du Rutile, b) phase d'Anatase et c) phase du Brookite. 80
III.7 Densité partielles des états électroniques du TiO_2: a) phase du Rutile, b) phase d'Anatase et c) phase du Brookite. 81
III.8 Distribution de la densité électronique dans les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'anatase et c)phase du brookite. 84
III.9 les courbes de fonction diélectrique des trois phases principales dans les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite 91
III.10 Indice de réfraction pour les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite 93
III.11 Réfléctivité en fonction de longueur d'onde pour les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite 95
III.12 Courbe de Transmission en fonction de la longueur d'onde pour la structure cristalline du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite 97
III.13 Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite 99
III.14 Fonction de perte en fonction de la fréquence des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite 102
III.15 Évolution de la conductivité réelle et imaginaire en fonction de la longueur d'onde des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite 104

Liste des tableaux

I.1 Propriétés électriques et optiques des matériaux OCT pour des applications particulières 6
I.2 Caractéristiques de certains composants de OCT 6
I.3 Propriétés du dioxyde de titane. 14
I.4 Quelques propriétés du TiO_2 en phase rutile. 16
I.5 Quelques propriétés de tétragonale (phase anatase). 18
I.6 Quelques propriétés d'Orthorhombique (La Phase de BROOKITE). 19
I.7 Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 19
I.8 Modules d'élasticité C_{ij} du TiO_2. 23
I.9 Quelques propriétés physiques et optiques des différentes phases cristallines de TiO_2. 24

III.1 Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase rutile du TiO_2. 72
III.2 Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase Anatase du TiO_2. 73
III.3 Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase brookite du TiO_2. 74
III.4 Valeurs comparatives des constantes élastiques principales des différentes phases de TiO_2 87
III.5 Module de Young des différentes formes de TiO_2 (Rutile, Anatase, Brookite) . 88
III.6 Propriétés physiques des différentes formes de TiO_2 (Rutile, Anatase, Brookite) 88
III.7 Choix de la phase du TiO_2 selon l'application 100

Nomenclature

Acronymes	**Abréviations**
Å	Angstrom
B	Module de Compressibilité
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package.
C$_{\alpha\beta}$	Les coefficients de développement
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).
DOS	Densité d'états (Density of states).
E	Module de Young (Young Modulus).
E$_{Cut-off}$	Energie de coupure (Enery cut off).
E$_g$	Energie du gap (Energy band gap.)
E$_{xc}$	Energie d'échange et corrélation
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
K$_B$	Constante de Boltzmann.
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
N	Nombre total d'électrons.
O	Oxygène.
PDOS	Densité d'états partielle (Partial density of states).
PP	Pseudo-potentiel (Pseudo-potentiel).
PW	Onde plane(Plane Wave).
APW	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
T	Température
Ti	Titanium
TiO	Oxyde de Titane
TiO$_2$	Dioxyde de Titane
TDOS	Densité d'états totale(Total density of states).
H$_e$	Hamiltonien électronique
V$_{n-n}$	Potentielle d'interaction noyau-noyau
V$_{e-n}$	Potentielle d'interaction électron-noyau
V$_{eff}$	Potentielle effectif
V$_{ext}$	Potentielle extérieur
V$_H$	Potentielle de Hartree
V$_{xc}$	Potentielle d'échange et corrélation
T$_e$	L'énergie cinétique des électrons
T$_n$	L'énergie cinétique des noyaux
T(ρ)	La fonctionnelle d'énergie cinétique
υ	Coefficient de Poisson (Poisson ratio).
ρ	Densité de l'état

μ	Module de cisaillement.
ψ	Fonction d'onde du système
ψ_n	Fonction d'onde nucléaire
ψ_e	Fonction d'onde électronique
$\rho(\vec{r})$	Densité électronique.
ε_{xc}	La densité d'échange d'énergie et de corrélation
ε_x	La densité d'échange d'énergie
ε_c	La densité de corrélation
$\Phi_i(\vec{r})$	Orbite de Kohn-Sham

Introduction générale

Le système oxygène–titane, tel que décrit par J. L. Murray et H. A. Wriedt en 1987 [1], présente une riche variété de phases d'oxydes caractérisées par des propriétés physiques, chimiques et optiques diversifiées. Le dioxyde de titane (TiO_2) parmi les différents oxydes, se distingue particulièrement par ses performances remarquables, notamment sa capacité à absorber le rayonnement ultraviolet et la position favorable de ses bandes électroniques, ce qui en fait un matériau privilégié pour les applications en photocatalyse et en photovoltaïque, notamment en tant que photoanode [2].

L'évolution rapide des technologies liées aux énergies renouvelables a accentué l'intérêt porté aux matériaux innovants destinés aux dispositifs photovoltaïques. Dans ce contexte, le TiO_2 s'impose comme un candidat de choix, en raison de sa stabilité chimique, de son abondance naturelle, de son coût de production réduit, ainsi que de ses propriétés électroniques et optiques uniques [2]. Il est ainsi couramment utilisé dans les cellules solaires à colorant (DSSC), les cellules pérovskites, et les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie.

Sur le plan optique, le TiO_2 présente une bande interdite (E_g) dépendante de sa structure cristalline, avec des valeurs typiques de 3,0 eV pour la phase de rutile et 3,2 eV pour la phase d'anatase [3], traduisant une forte absorption dans l'ultraviolet et une bonne transparence dans le visible. Son indice de réfraction varie également selon la phase, avec environ 2,49 pour l'anatase et 2,76 pour le rutile à 550 nm [4]. La conductivité électrique intrinsèque du TiO_2 reste faible, mais peut être améliorée par le dopage ou la présence de défauts structurels. La mobilité des porteurs de charge est de l'ordre de $0,1$ à 10 $cm^2/V{\cdot}s$ selon les conditions expérimentales [5], tandis que la concentration peut varier entre 10^{15} et 10^{20} cm^{-3} selon l'environnement chimique [6]. Par ailleurs, les couches minces de TiO_2 offrent une transmission optique dans le domaine visible supérieure à 80 % [7], ce qui confirme son potentiel pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques.

Dans le contexte actuel de transition énergétique et de recherche de solutions durables, une compréhension approfondie des propriétés fondamentales du TiO_2 s'avère indispensable. Ce composé existe principalement sous trois phases cristallines : rutile, anatase et brookite. Parmi elles, l'anatase est particulièrement attractive pour les applications photovoltaïques, du fait de sa large bande interdite et de son activité photocatalytique accrue [8, 5].

D'un point de vue électronique, le TiO_2 est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Ses propriétés électroniques, telles que la densité d'états ou la position des bandes, peuvent être

modulées par dopage ou ingénierie de bande, ce qui permet d'adapter ses performances pour des dispositifs hybrides ou pérovskites. Sur le plan optique, sa réponse spectrale notamment le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et les transitions électroniques joue un rôle central dans l'efficacité de conversion photon-électron.
Malgré le nombre considérable de publications scientifiques sur le dioxyde de titane (TiO_2) dépassant 50 000 articles annuellement sur des plateformes renommées telles que *Elsevier*, *Springer* et *Nature* [9, 10] une compréhension globale, cohérente et unifiée de ce matériau reste difficile à atteindre. Cette complexité s'explique en grande partie par la forte sensibilité des propriétés physico-chimiques du TiO_2 aux conditions expérimentales de synthèse (température, méthode de dépôt, dopage, etc.), ce qui engendre une variabilité marquée dans ses performances selon les contextes d'application, en particulier dans les domaines de la conversion énergétique et de la photocatalyse [6]. la coexistence de trois phases cristallines principales rutile, anatase et brookite possédant chacune des structures électroniques et des bandes interdites différentes, complique davantage l'établissement de modèles universels de comportement et limite la comparabilité entre les études [3]. Cette étude vise ainsi à contribuer à une meilleure compréhension des propriétés fondamentales du TiO_2, afin d'évaluer et d'optimiser son potentiel pour les applications dans les technologies énergétiques avancées, notamment les cellules photovoltaïques à base d'oxydes métalliques.

Ce mémoire s'inscrit dans cette thématique et vise à réaliser une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2, en se concentrant sur ses phases cristallines les plus stables. Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et de la méthode des pseudo-potentiels, telles qu'implémentées dans le code de calcul CASTEP. L'optimisation géométrique de chaque phase permettra d'étudier l'impact de la structure cristalline sur les propriétés fondamentales du matériau et d'évaluer son potentiel dans les dispositifs photovoltaïques.

Ce travail est organisé en trois chapitres qui sont : Le premier est consacré à une étude bibliographique sur le dioxyde de titane, ainsi que ses principales applications. Le deuxième chapitre traite de la méthodologie de calcul ab initio avec un focus sur la DFT et l'approche pseudo-potentielle utilisée dans CASTEP et Le troisième chapitre présente les résultats obtenus accompagnés d'interprétations physiques et d'une comparaison avec des travaux expérimentaux et théoriques antérieurs.

Enfin, une conclusion générale synthétisera les principales contributions de ce mémoire et proposera des perspectives pour des travaux futurs.

Bibliographie

[1] J. L. Murray and H. A. Wriedt. The O–Ti (oxygen–titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(2) :148–165, 1987.

[2] Pardis Simon. *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2011.

[3] H Tang, K Prasad, R Sanjines, PE Schmid, and F Levy. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4) :2042–2047, 1994.

[4] James R DeVore. Refractive indices of rutile and sphalerite. *Journal of the Optical Society of America*, 41(6) :416–419, 1951.

[5] NICK Serpone, DARREN Lawless, and Rr Khairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles : size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor ? *The Journal of Physical Chemistry*, 99(45) :16646–16654, 1995.

[6] Ulrike Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5-8) :53–229, 2003.

[7] Keran Zhang, Furong Zhu, CHA Huan, and ATS Wee. Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature. *Thin Solid Films*, 376(1-2) :255–263, 2000.

[8] Hawraa Whab Azize. Antibacterial activity of titanium dioxide TiO_2 doped with H_2O_2 against staphylococcus aureus human pathogen in aqueos solution. *J. Baby Univ./Pure Appl. Scie*, 23(2) :617–625, 2015.

[9] Jin Wang. *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovotaïque*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2014.

[10] S. Zhang Q. Sun E. Liang W. Chen, P. Yuan and Y. Jia. Electronic properties of anatase tio_2 doped by lanthanides : A DFT + U study. *Phys. B Condens. Matter*, 407(6) :1038–1043, 2012.

Chapitre I

Bibliographie de l'oxyde de Titane

Introduction

Les Oxydes Conducteurs Transparents (OCT) constituent une avancée significative dans le domaine des matériaux fonctionnels, en combinant deux propriétés a priori contradictoires : une transparence optique élevée et une conductivité électrique appréciable. Cette double caractéristique leur permet de répondre aux exigences de nombreuses technologies modernes, tout en offrant des solutions efficaces face aux défis énergétiques et environnementaux actuels.
Les OCT sont particulièrement utilisés dans les cellules photovoltaïques, où ils servent d'électrodes transparentes. Ils permettent à la lumière de pénétrer jusqu'à la couche active tout en collectant les charges électriques issues de la conversion photon-électron, contribuant ainsi à améliorer le rendement global des dispositifs solaires. Dans le domaine de l'affichage, leur transparence et leur conductivité favorisent la fabrication d'écrans fins, flexibles et à haute résolution, utilisés dans les smartphones, tablettes et téléviseurs.
Par ailleurs, les OCT interviennent dans les systèmes d'éclairage à haute efficacité, notamment dans les LED, en optimisant la conversion de l'énergie électrique en lumière visible. Dans le secteur du bâtiment, ils sont intégrés aux vitrages intelligents pour réguler la transmission de la lumière et de la chaleur, ce qui permet d'améliorer le confort thermique tout en réduisant les besoins énergétiques. Leurs applications s'étendent également aux dispositifs médicaux implantables, comme les capteurs biochimiques, ainsi qu'à l'industrie automobile, notamment dans la fabrication des batteries lithium-ion et des tableaux de bord numériques.
Dans un contexte mondial caractérisé par l'épuisement des ressources fossiles et la nécessité d'une transition énergétique durable, les énergies renouvelables telles que l'énergie solaire apparaissent comme une alternative stratégique.
La technologie photovoltaïque, qui repose sur l'effet de conversion directe de la lumière en électricité, utilise traditionnellement des semi-conducteurs coûteux comme le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium [1] .
D'où l'intérêt croissant pour des matériaux alternatifs, à la fois efficaces, abordables et non

toxiques.
L'oxyde de titane (TiO_2), reconnu pour sa stabilité chimique, son innocuité et sa capacité à absorber les rayonnements ultraviolets, s'impose comme un matériau de choix pour le développement de dispositifs photovoltaïques de nouvelle génération. Sa structure de bande ajustable, ainsi que la flexibilité de ses propriétés électroniques, favorisent aussi bien la catalyse de réactions que le transport efficace des porteurs de charge.

Ce chapitre présente une synthèse approfondie des connaissances actuelles sur le TiO_2. L'accent sera mis sur l'analyse de son organisation cristalline, de ses caractéristiques électroniques et optiques, ainsi que sur les diverses applications énergétiques auxquelles il contribue.

I.1 Matériaux OCT(Oxydes Conducteurs Transparents)

Les oxydes conducteurs transparents (OCT) est un semi-conducteurs dégénérés à large bande interdite. Ils se déclinent en deux types : les OCT de type n, où la conduction est assurée par les électrons, et ceux de type p, où elle est due aux trous. Ces matériaux se distinguent par la combinaison unique de deux propriétés fondamentales : une conductivité électrique élevée et une transparence dans le domaine du spectre visible. Parmi les OCT les plus couramment étudiés, on trouve les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Le choix d'un OCT est déterminé par les exigences particulières de l'application et les méthodes de synthèse utilisées, qui affectent directement ses caractéristiques finales. Dans les utilisations en optoélectronique, un OCT doit combiner une transparence optimale dans le domaine visible avec une haute conductivité électrique, tout en offrant une excellente stabilité thermique à température ambiante. Par ailleurs, des facteurs comme l'absence de toxicité et le coût de production réduit jouent également un rôle clé dans le choix du matériau approprié.

Le tableau I.1 résume les propriétés électriques et optiques des matériaux OCT pour des applications particulières.

Paramètre	**TCO**
Résistivité (ρ)	$> 1.0 \times 10^{-4} \Omega.cm$
Résistance carrée (R_S)	10 Ω
Mobilité (μ)	50 $cm^2/V.s$
Densité de porteurs (n_v)	$> 1.0 \times 10^{20} cm^{-3}$
Coefficient d'absorption (α)	$< 1.0 \times 10^{4} cm^{-1}$
Gap (E_g)	3.0 - 4.6 eV
Transmission optique (T)	$> 90\%$

Tableau I.1 : Propriétés électriques et optiques des matériaux OCT pour des applications particulières[2].

Les oxydes conducteurs transparents ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV et leurs bandes interdites varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

Matériaux	**Résistivité (Ω.Cm)**	**Transmission (%)**	**Indice de réfraction**	**Eg (eV)**	**Références**
TiO_2	$10^{-2} - 10^{-1}$	95	2.61-2.89	3-3.2	[3]
ZnO	$10^{-4} - 10^{4}$	90	1.8-1.9	3.2-3.3	[4]
SnO_2	11.10^{-3}	80	1.96	3.6-4.2	[5, 6]
In_2O_3	8.10^{-4}	85	1.9-2.08	2.65-3.68	[7]
Cd_2SnO_4	10^{-3}	86	2.2	3.05	[8]
IN_2O_3	10^{-4}	80	1.69	2.7	[9]
ITO	10^{-4}	>80	1.9-2.1	3.5-4.3	[10]
NiO	$10^{13} - 10^{-1}$	80	2.0	3.6-4.0	[11]

Tableau I.2 : Caractéristiques de certains composants de OCT

On peut observer pour les bandes d'énergie trois états électroniques : conducteur, semi-conducteur et isolant. Pour le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, ce qui permet la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur quant à lui possède une bande interdite qui sépare la BV de la BC appelée gap notée E_g. Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante le BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [12].
Le matériau OCT est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois transparent dans le domaine visible et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm- 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) , d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OCT est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OCT de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OCT de type-p. Ainsi, un

photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers un niveau accepteur [13].

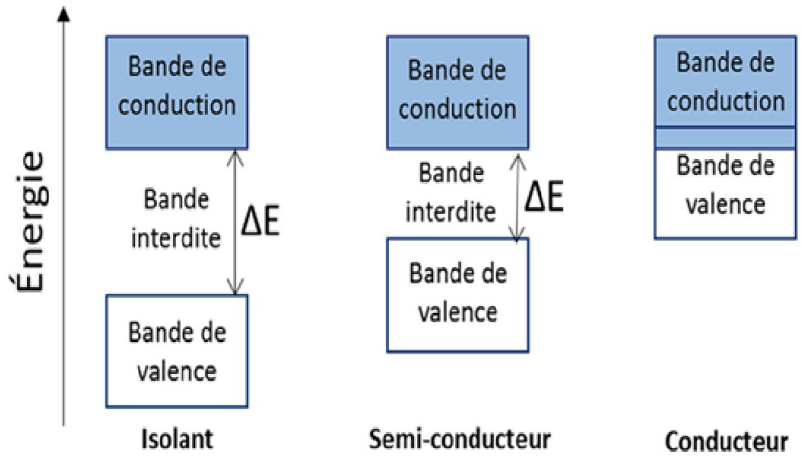


Figure I.1 : Illustration de la théorie des bandes pour les conducteurs, semi-conducteurs et isolants [13].

I.2 Exploration des différents types de OCT(TiO_2, ZnO, SnO_2, In_2O_3) sous diverses formes (couches minces, Bulk, nanomatériaux ou moléculaires)

Un oxyde conducteur transparent (OCT) se caractérise par une conductivité électrique élevée associée à une faible absorption dans le domaine visible. Ces deux propriétés fondamentales dépendent fortement de l'épaisseur du film déposé et sont influencées, entre autres, par la taille des grains cristallins, qui tend à augmenter avec l'épaisseur du dépôt.

1. Echantillons TiO_2 en couches minces

On peut élaborer des couches minces de dioxyde de titane à l'aide de différentes méthodes de dépôt, telles que la pyrolyse par ultrasons, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique ou encore la technique Sol-Gel. Parmi ces approches, la méthode Sol-Gel est fréquemment privilégiée pour sa facilité d'application, son coût réduit et l'uniformité remarquable des films obtenus.

L'application de couches minces sur divers types de substrats représente une étape cruciale dans de nombreux domaines technologiques contemporains. Il existe en effet un large éventail de techniques permettant la fabrication de matériaux fonctionnels, qu'il s'agisse de semi-conducteurs, de conducteurs, d'isolants ou d'oxydes complexes. Ces procédés reposent généralement sur trois éléments clés, comme le montre la (Figure I.2)[14] :

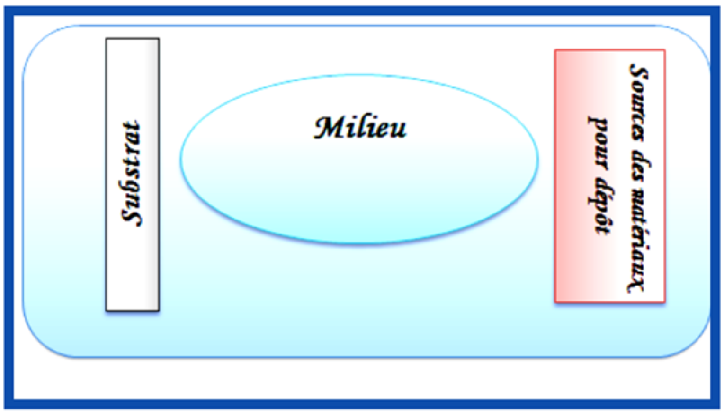


Figure I.2 : Schéma de principe du dépôt de couches minces.

La source : le matériau à déposer est placé dans un creuset ou sur une plaque métallique, servant de point d'émission.
Le substrat : il représente l'élément à recouvrir, sur lequel s'effectue la condensation du matériau.
Le milieu : il désigne l'espace situé entre la source et le substrat, où s'opère le transfert de matière. Ce milieu peut également être le siège de réactions chimiques entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif [14].
Les techniques de dépôt des couches minces se divisent généralement en deux grandes catégories, selon la nature du procédé utilisé (voir Fig. I.2). Les approches physiques comprennent principalement le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Quant aux procédés chimiques, ils englobent le dépôt en phase gazeuse tel que la CVD (Chemical Vapor Deposition), ainsi que l'épitaxie par couches atomiques (ALE – Atomic Layer Epitaxy). D'autres techniques telles que la pyrolyse par pulvérisation, la méthode sol-gel avec les variantes *spin-coating* et *dip-coating*, exploitent des solutions précurseurs[15].

TiO_2 Bulk : est une forme solide de dioxyde de titane, sans structure particulière à l'échelle nanométrique.

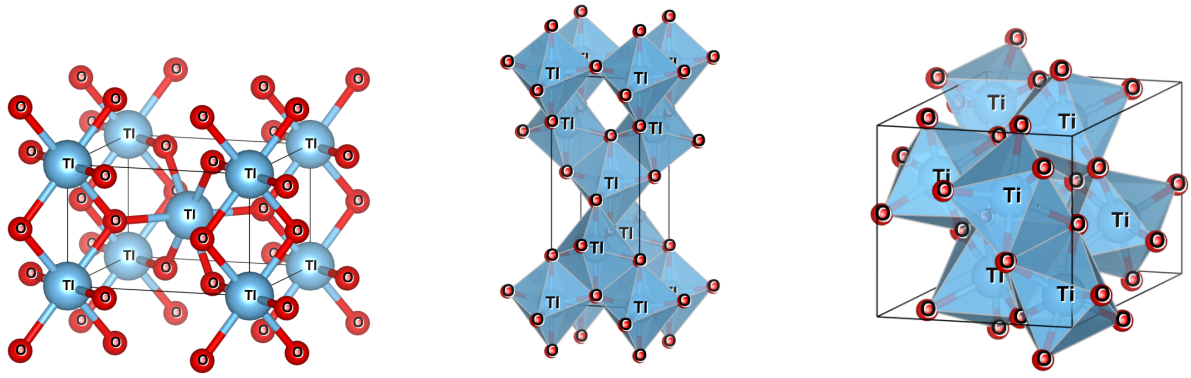


Figure I.3 : Configurations cristallines typiques du TiO_2 dans ses phases a) rutile, b) anatase et c) brookite [16, 17].

I.3 Sources naturelles de l'oxyde de Titane sur l'écorce terrestre

Dans l'écorce terrestre, le titane figure parmi les neuf éléments les plus répandus. La concentration moyenne est approximativement de 0,63 %. La majorité de la production de titane, soit environ 94 %, est utilisée pour la fabrication du dioxyde de titane. En 2012, la production mondiale était d'environ 7 200 000 tonnes par an, dont approximativement 0,7 % était du TiO_2 sous forme de nanostructures [18]. Notamment, le TiO_2 est perçu comme un hôte de choix pour les applications d'émission lumineuse dans le spectre visible et infrarouge. Il montre une largeur de bande optique large $(\sim 3,2eV)$, large plage de transparence et grand indice de réfraction $(\sim 2,5-3,0)$. En outre, l'énergie relativement faible des phonons du TiO_2 $(<700\text{cm}^{-1})$ [19].

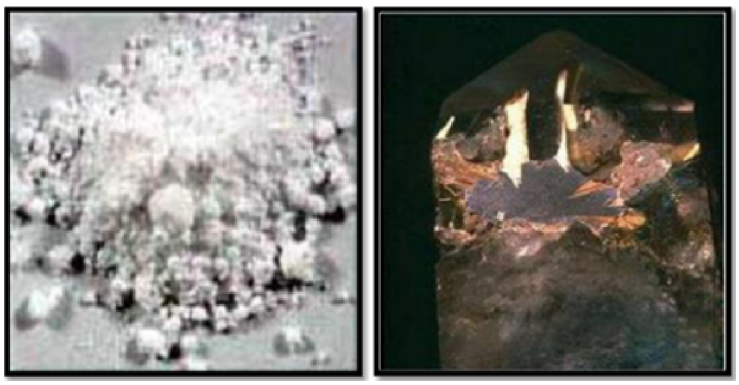


Figure I.4 : Dioxyde de titane de forme massif (bulk)[20].

I.4 Méthodes expérimentales d'élaboration du TiO_2 sous différentes formes

Le TiO_2 est un matériau polyvalent qui est largement employé dans différents secteurs, tels que la photo-catalyse, les pigments, les revêtements et les cellules solaires. Sa stabilité chimique remarquable, son indice de réfraction élevé et ses caractéristiques semi-conductrices en font un matériau privilégié pour de multiples applications. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse du TiO_2, chacune présentant des bénéfices particuliers en ce qui concerne le contrôle de la taille des particules, de la morphologie et de la pureté du produit final. Le tableau ci-dessous présente diverses méthodes expérimentales pour fabriquer du TiO_2, chaque méthode étant utilisée dans un environnement particulier :

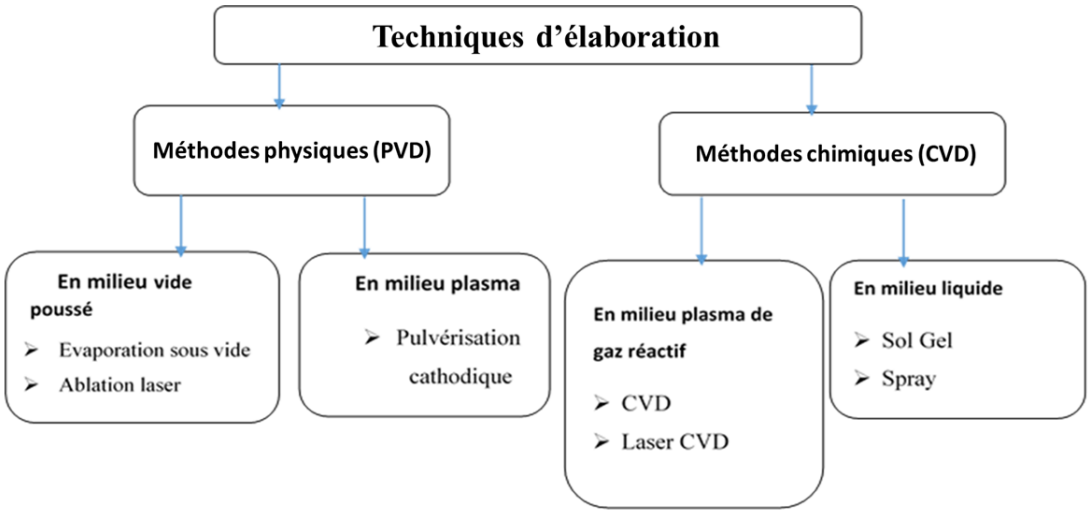


Figure I.5 : Méthodes physiques et chimiques de dépôt des couches minces.

I.5 Applications des OCT

I.5.1 Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des OCT démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.



Figure I.6 : Exemples d'applications technologiques des OCT dans divers domaines[21].

a) Capteurs de gaz

Le TiO_2 en couches minces peut être utilisé comme matériau sensible dans les capteurs de gaz, grâce à ses propriétés spécifiques. Il permet la détection de gaz toxiques ou polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3) ou l'hydrogène (H_2) [17].

b) Revêtements couches protectrices ou intelligentes

Les OCT peuvent également être utilisés comme revêtements de surface, notamment pour exploiter leur capacité à réfléchir les infrarouges proches et lointains. Ils permettent ainsi de concevoir des couches transparentes à la lumière visible mais réfléchissantes aux infrarouges, utilisées dans des dispositifs tels que les films miroirs chauffants[17].

c) Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes (LED) peuvent être fabriquées en intégrant des couches de OCT. Par exemple, certaines LED reposent sur la jonction n-ZnO/p-GaN [10]. L'apparition de OCT de type p a permis le développement de jonctions PN entièrement constituées d'oxydes transparents, ouvrant la voie à l'électronique transparente. Bien que ces dispositifs soient encore au stade expérimental, des structures telles que la jonction p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO ont déjà été utilisées pour la réalisation de LED [22].

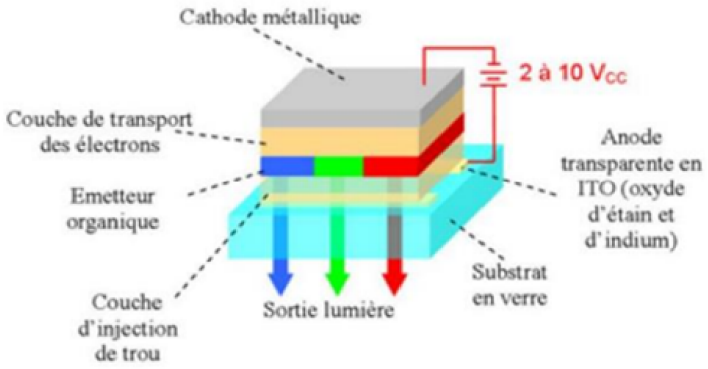


Figure I.7 : Exemple de structure de base d'une cellule LED [23].

d) Cellules solaires

Dans les cellules solaires, les OCT sont utilisés comme électrodes transparentes. Ils doivent combiner une **forte transmission optique**, pour permettre aux photons d'atteindre la couche active, avec une **bonne conductivité électrique**, afin de limiter les pertes de transport des charges photo-générées. Ces deux propriétés dépendent de la concentration en porteurs n_v : la transmission diminue lorsque n_v augmente, tandis que la conductivité augmente. Une concentration trop élevée réduit la transmission dans le visible et le proche infrarouge, en raison de l'absorption et de la réflexion par les charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active.
La stabilité du matériau est également cruciale. Dans les cellules au silicium amorphe, par exemple, le OCT utilisé doit être résistant à l'hydrogène présent lors du dépôt. Sous ces conditions, l'ITO peut se dégrader optiquement, contrairement au ZnO, qui conserve sa transparence [24]. La couche doit aussi maintenir ses propriétés optoélectriques sur une durée minimale d'environ quinze ans [25].

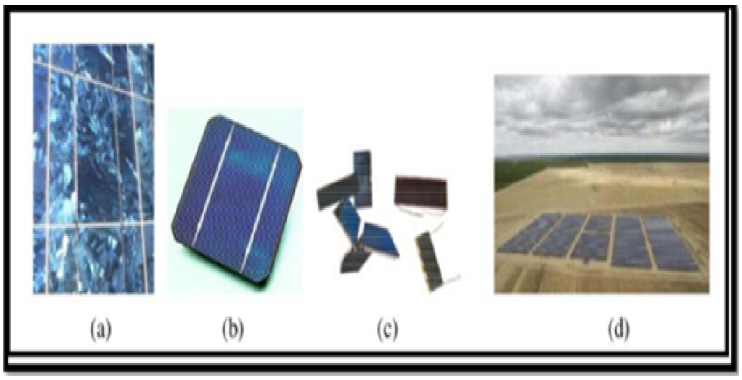


Figure I.8 : Illustrations de différentes technologies de cellules photovoltaïques intégrées dans des modules : (a) Cellules polycristallines fixées en surface, (b) Plaquette de silicium monocristallin, (c) Modules polycristallins classiques, (d) Couche mince constituée de matériau amorphe [26].

e) Décoration

Les technologies de dépôt en couches minces sont également exploitées dans l'industrie du luxe pour des applications décoratives. Par exemple, des films minces d'or sont déposés sur les bouchons de flacons de parfum ou sur des objets de joaillerie, à l'aide de la pulvérisation cathodique. Afin d'assurer l'adhérence de l'or sur des surfaces plastiques, une sous-couche de chrome est souvent déposée au préalable par le même procédé [27].
Dans ce contexte, la notion de coût total de possession des matériaux (Total Cost of Ownership, TCO) devient essentielle. Elle ne se limite pas au prix d'achat initial, mais englobe également les coûts liés à l'utilisation, à la stabilité, à la durabilité et à la compatibilité des couches dans le temps. Cette approche permet d'optimiser la sélection des matériaux en tenant compte à la fois des performances techniques et de leur impact économique global sur le cycle de vie du produit fini.

I.6 Choix du TiO_2 parmi les autres matériaux de la famille OCT

Le dioxyde de titane (TiO_2) est couramment utilisé comme matériau fonctionnel en raison de trois caractéristiques fondamentales. Il présente une stabilité thermique élevée, conservant sa structure cristalline jusqu'à environ 800. Il est également abondant dans la croûte terrestre (environ 0.63%), ce qui en facilite l'exploitation industrielle. Enfin, il possède des propriétés optiques et électriques complémentaires, le rendant adapté aux dispositifs optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques et les capteurs.

I.7 Propriétés physiques du TiO_2

A. Propriétés physiques du TiO_2

Le matériau TiO_2 existe principalement sous trois formes cristallographiques qui sont : l'anatase, le rutile et la brookite. dans les conditions de pression et de température particulières, il existe quatre autres formes ont été observées [5]qui sont columbite, baddeeleyite, pyrite et fluorite. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux. L'anatase est la phase plus stable à l'échelle nanométrique. Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tab. I.3 .

Paramètre	**Tétragonal P (Rutile)**	**Tétragonal I (Anatase)**	**Rhomboédrique (Brookite)**
Groupe de l'espace	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Paramètres de maille (nm)	$a = b = 0,4587$ $c = 0,2954$	$a = b = 0,3782$ $c = 0,9502$	$a = 0,9184$ $b = 0,5447$ $c = 0,5145$
Densité (g/ml)	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605–2,903	2,561–2,488	2,583–2,7
Énergie de gap (eV)	3,0	3,2	3,14

Tableau I.3 : Propriétés du dioxyde de titane.

I.7.1 Structure cristalline

a- Motif de base cristallin

Le motif de la maille élémentaire du TiO_2 adopte une structure octaédrique (Ti-6O) légèrement déformée. Il se compose d'un atome de titane situé au centre de l'octaèdre, entouré de six atomes d'oxygène positionnés aux sommets (voir Fig. I.9).

Dans le cas de la phase anatase, la grande distance O–Ti–O est alignée selon la direction cristallographique [001], tandis qu'elle suit la direction [010] dans la phase rutile. Les octaèdres se connectent principalement par les sommets, plus rarement par les arêtes, et pratiquement jamais par les faces [28].

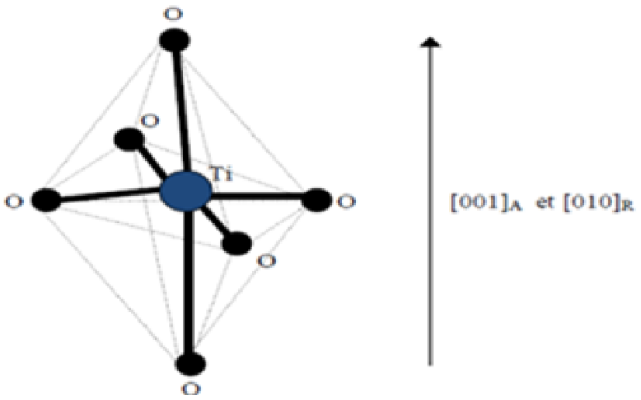


Figure I.9 : Motif de la maille élémentaire de TiO_2

b- Différentes structures cristallines

Les propriétés cristallographiques essentielles du dioxyde de titane (TiO_2) se manifestent naturellement sous trois phases polymorphes principales, classées par ordre décroissant d'abondance : **rutile**, **anatase** et **brookite**. Lorsqu'il est soumis à des pressions élevées, le TiO_2 présente un diagramme de phases complexe, marqué par plusieurs transitions successives, dont la plus extrême est observée à des pressions pouvant atteindre 60 GPa.

1- Structure tétragonale (rutile)

Parmi les différentes phases cristallines du dioxyde de titane TiO_2,la structure la plus stable thermodynamiquement est celle du rutile. Sa maille élémentaire présente une symétrie tétragonale, où chaque atome de titane occupe le centre d'un octaèdre légèrement déformé. Ces octaèdres s'agencent principalement par les sommets, mais aussi par les arêtes. Les atomes d'oxygène sont chacun coordonnés à trois atomes de titane, formant deux liaisons courtes et une liaison plus longue (voir Fig. I.11) [29]. Le rutile représente la phase la plus dense du TiO_2, et demeure stable sous des conditions de température et de pression élevées. Sur le plan électronique, il s'agit d'un isolant caractérisé par une bande interdite d'environ 3,02 eV.



Figure I.10 : Structure tétragonale (phase rutile) [30].

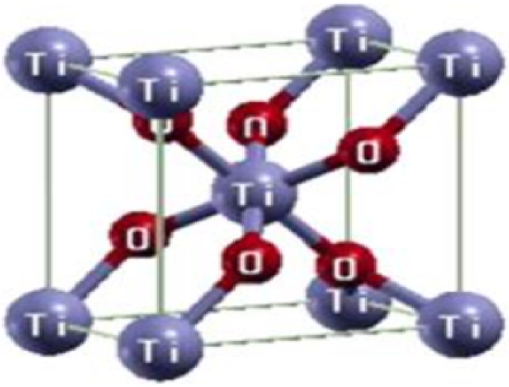


Figure I.11 : Structure de la phase rutile de TiO_2 [31].

Paramètres de maille (Å)	a = b =4.587, c = 2.954
Densité ($g.cm^{-3}$)	4,20 à 5,60
Dureté (échelle de Mohs)	6,0 à 6,5
Coordinance :Z	2
Capacité calorifique Cp (J/Kg. K)	18225
Masse moléculaire	79,9
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850
Indice de réfraction	2,61-2,89

Tableau I.4 : Quelques propriétés du TiO_2 en phase rutile.

2- Structure cristalline tétragonale I (anatase) :

La phase anatase du dioxyde de titane possède également une maille élémentaire de symétrie tétragonale, bien que sa structure cristalline soit plus élaborée que celle du rutile (figure I.13) [9]. Les longueurs des liaisons interatomiques y sont légèrement réduites : chaque atome de titane est coordonné à quatre atomes d'oxygène dans une configuration quasi équatoriale (1,933 Å), et

à deux autres dans une orientation axiale plus étendue (1,978 Å). Les atomes d'oxygène, quant à eux, présentent une coordination trivalente, avec deux liaisons courtes et une plus longue.

Du point de vue électronique, l'anatase est un isolant, caractérisé par une bande interdite avoisinant 3,2 eV [32]. Cette phase apparaît généralement à des températures plus basses que celles requises pour la formation du rutile ou du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se convertit irréversiblement en rutile aux alentours de 820 °C [33].

Sur le plan structural, les octaèdres TiO_6 de l'anatase sont plus déformés que ceux du rutile, mais conservent une symétrie plus élevée que ceux observés dans la phase brookite [25]. L'anatase suscite un fort intérêt dans le domaine de l'optoélectronique et de la catalyse, en raison de ses propriétés de photocatalyse étudiées dans de nombreuses recherches [34].



Figure I.12 : La structure tétragonale (ANATASE) [32, 19]

.

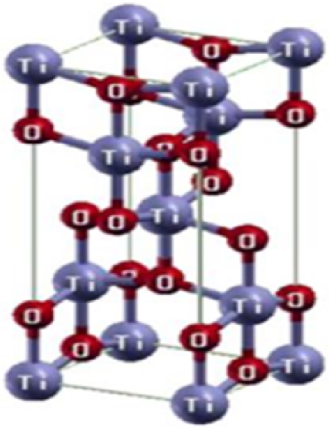


Figure I.13 : Structure cristalline de tétragonale (ANATASE) [31]

Paramètres de maille (Å)	$a = b = 3,782, c = 9,502$
Densité (g.cm^{-3})	3,82 à 3,97
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordination : Z	4
Masse moléculaire	79,9
La liaison Ti-O (en Å)	1,933 à 1,978
Indice de réfraction (n)	2,48–2,56

Tableau I.5 : Quelques propriétés de tétragonale (phase anatase).

3- Structure Orthorhombique (BROOKITE) :

La troisième phase cristalline métastable du matériau TiO_2, connue sous le nom de brookite, adopte une structure orthorhombique complexe (voir figure I.14). Bien que ses distances interatomiques soient comparables à celles des autres phases, elle apparaît à des températures plus basses, aux alentours de 800 °C, avant de se transformer en rutile.

Contrairement aux phases anatase et rutile, largement synthétisées par diverses méthodes et dont les propriétés ont été profondément explorées, la brookite reste peu étudiée. Les recherches portant sur sa préparation sous forme pure ainsi que sur ses caractéristiques physiques sont encore limitées [15, 35].

Malgré des similarités avec le rutile, notamment en termes de dureté et de densité, la brookite est restée jusqu'en 2002 relativement négligée par la communauté scientifique [16]. Actuellement encore, elle suscite un intérêt réduit dans le domaine des matériaux.

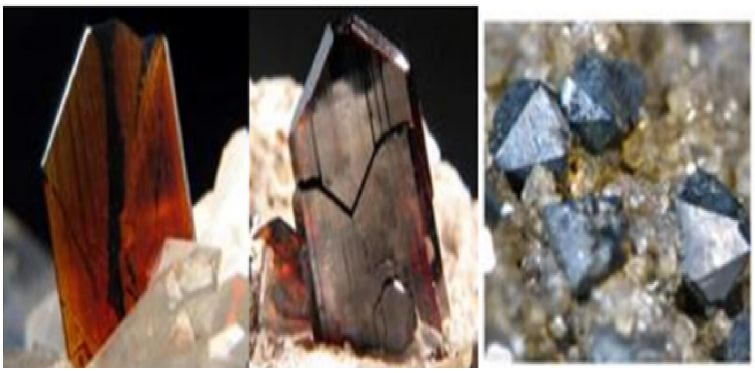


Figure I.14 : Structure Orthorhombique (La Phase de BROOKITE) [30, 36].

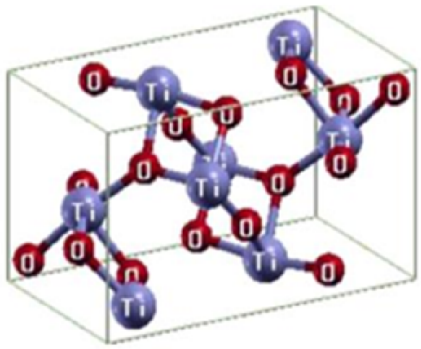


Figure I.15 : Structure cristalline d'Orthorhombique (BROOKITE) [31].

Paramètres de maille (Å)	$a = 5,4558, b = 9,1819, c = 5,1429$
Densité (g.cm^{-3})	4,17
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordination : Z	8
La liaison Ti-O (en Å)	1,9
Masse moléculaire	79,9
Température de fusion (°C)	1825
Indice de réfraction	2,58–2,70

Tableau I.6 : Quelques propriétés d'Orthorhombique (La Phase de BROOKITE).

Le Tableau I.7 Résume les paramètres physiques des différentes structures de TiO_2

Propriétés	**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Taille moyenne de cristal	0.17 à 0.24 μm	0.14 à 0.17 μm	/
Couleur	Bleu à crème	Bleu	Brun foncé au noir verdâtre
Masse volumique (g.cm^{-3})	4.26	3.84	4.17
Masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
Liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
Liaison Ti- Ti (Å)	2.96	/	/
Structure	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	$a = b = 4.549$ $c = 2.959$	$a = b = 3.784$ $c = 9.514$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $c = 5.145$
Densité volumique (Kg/m^3)	4240	3830	4170

Tableau I.7 : Caractéristiques des différentes structures de TiO_2[31].

I.7.2 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane se présente comme un semi-conducteur de type n [37] à gap indirect [38], avec une large bande interdite d'énergie légèrement supérieure à 3 eV à température

ambiante [39]. Les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène constituent en grande partie les niveaux énergétiques situés au sommet de la bande de valence (d'où l'appellation $p\pi$), tandis que c'est principalement par les orbitales $3d$ des atomes de titane qu'est formé le bas de la bande de conduction (d'où la désignation d). [40]. La figure I.16 illustre les orbitales moléculaires de TiO_2 anatase et rutile.

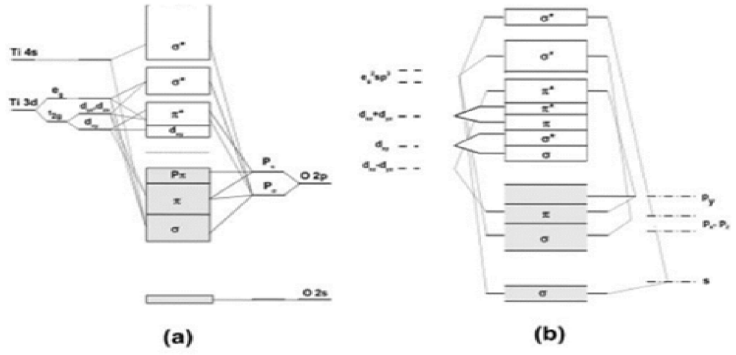


Figure I.16 : Orbitales moléculaires de TiO_2 :(a) anatase (b) rutile [41].

Les traits en pointillés et pleins représentent les contributions faibles et fortes, respectivement. Les mailles cristallines des trois principales phases du TiO_2 conduisent à différentes structures électroniques ayant des bandes interdites dont la largeur varie avec la forme allotropique de TiO_2 : 3,0 eV pour le rutile, 3,2 eV pour l'anatase et 3,1 eV pour la brookite pour le matériau massif à température ambiante. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet. Ceci explique notamment l'utilisation massive du TiO_2 (rutile surtout) dans les crèmes solaires [18]. La Figure I.17 montre des structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2.

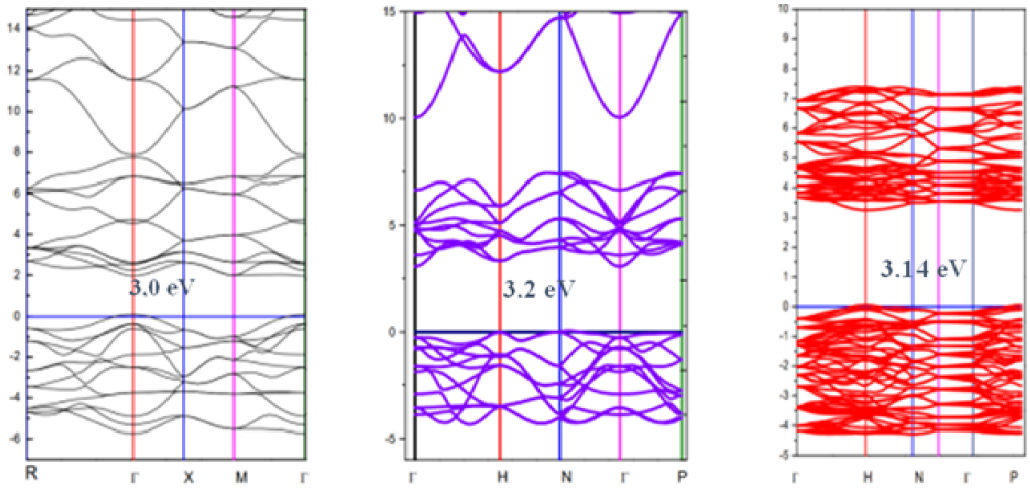


Figure I.17 : Structures des bandes calculées pour : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite [42].

a- Densité d'états électronique totales et partielle (T-DOS et P-DOS) du TiO_2

Le rutile, l'anatase et la brookite sont les trois formes cristallines principales du TiO_2. Chaque structure présente des propriétés physiques et électroniques distinctes, influençant son comportement dans les applications optiques et photovoltaïques.

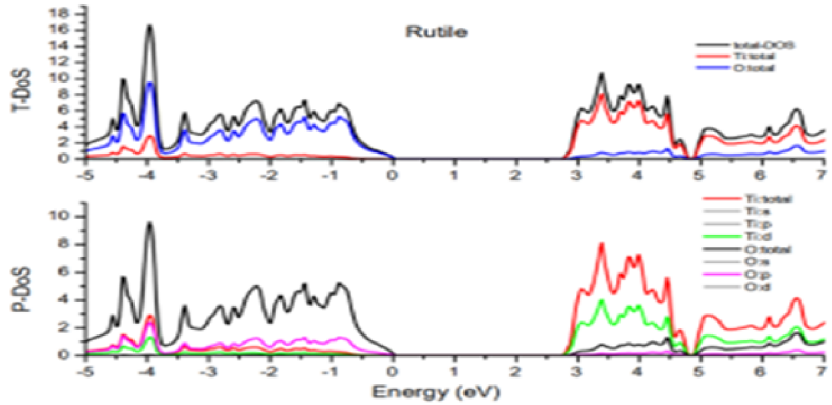


Figure I.18 : Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure rutile calculé avec mBJ [42].

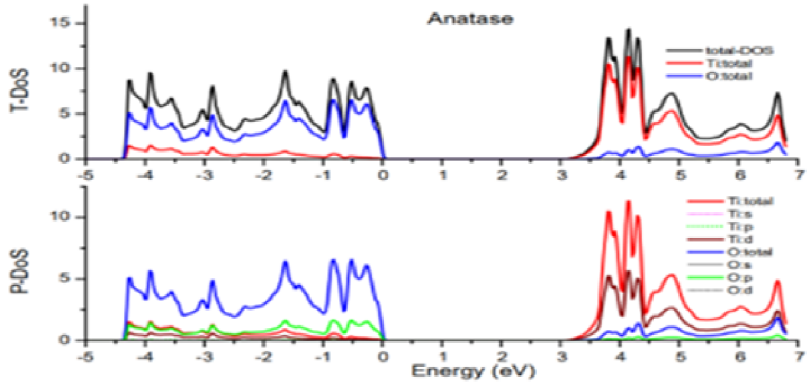


Figure I.19 : Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure anatase calculé avec mBJ [42].

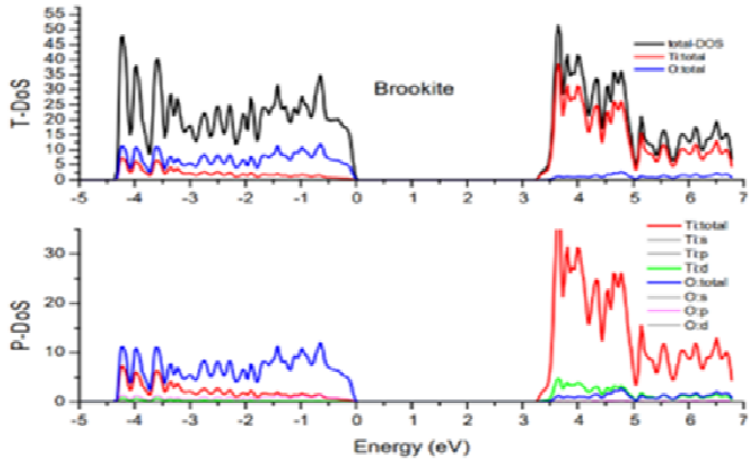


Figure I.20 : Densité d'états total et partielle de TiO_2 pour la structure brookite calculé avec mBJ [42].

Les figure (I.18, I.19 et I.20) présentes les densités d'états électroniques (DOS) pour les trois phases de TiO_2 qui sont : Rutile, Anatase et Brookite : Les courbes TDOS et PDOS révèlent des différences notables entre les trois phases. Le bord de bande de valence est principalement dominé par les états O-2p, tandis que la bande de conduction est constituée majoritairement d'états Ti-3d, ce qui est commun aux oxydes de métaux de transition. On observe que : Brookite présente la densité d'états la plus élevée dans la bande de conduction, suggérant une plus grande mobilité électronique potentielle. Anatase montre une séparation nette entre les bandes, indiquant un gap indirect plus large, ce qui est favorable pour les applications photovoltaïques. Rutile, quant à lui, possède une densité plus uniforme dans la bande de valence et une structure électronique plus compacte.

Ces différences influencent les propriétés optoélectroniques et justifient les choix de phase selon l'application visée (photocatalyse, cellules solaires...).

I.7.3 Étude des propriétés élastiques du TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement reconnu pour ses remarquables propriétés optiques et photocatalytiques, mais également pour ses caractéristiques mécaniques, notamment ses propriétés élastiques. Ces dernières jouent un rôle fondamental dans la compréhension de son comportement sous contrainte et conditionnent son intégration dans diverses applications technologiques. L'élasticité désigne la capacité d'un matériau à retrouver sa forme initiale après une déformation induite par une force externe. Cette propriété est quantifiée à l'aide de paramètres mécaniques, parmi lesquels le module de Young, qui représente une mesure de la rigidité du matériau.

Avant de déterminer les constantes élastiques C_{ij}, il est essentiel de considérer les conditions d'élasticité imposées par la symétrie cristalline du système étudié.

- **Symétrie tétragonale (D_{4h}) et invariance par rotation**

  La présence d'un **axe de rotation quadratique** (C_4) autour de l'axe c impose que les propriétés dans le plan x–y doivent être identiques.

$$C_{11} = C_{22}, \quad C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

- Plans de symétrie miroir (σ_x et σ_d)

$$C_{16},\ C_{26},\ C_{36},\ C_{45} \text{ sont nulles}$$

- Symétrie par rotation de 180° autour des axes secondaires

$$C_{14} = C_{15} = C_{24} = C_{25} = C_{34} = C_{35} = 0$$

Les constantes élastiques et les conditions de stabilité mécanique
$\{C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}\}$: **Systèmes rutile**

$$\mathrm{C}_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques du TiO_2 en phase rutile et anatase sont présentées dans le tableau suivant. Elles permettent de caractériser la réponse mécanique du matériau sous différentes sollicitations.

TiO_2		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	C_{66}
Tétragonal (Rutile)	Calculs [43]	267,107	160,43	115,08	174,69	474,22	211,70
	Exp [44]	268,0	174,9	147,4	484,20	123,8	190,2
	Exp [45]	267,4	180,8	146,6	479,0	123,3	189,4
	Théo [46]	267,4	154,0	152,0	483,0	123,0	211,0
	Théo [47]	271,0	143,0	144,0	465,0	124,0	211,0
Tétragonal (Anatase)	Théo [48]	273	125	110	180	45	74

Tableau I.8 : Modules d'élasticité C_{ij} du TiO_2.

1- Module de Young et comportement élastique du TiO_2

Le (TiO_2) se distingue par un module de Young élevé, lui conférant une grande rigidité et une excellente résistance à la déformation. Cette caractéristique en fait un matériau de choix pour des applications exigeant une stabilité dimensionnelle accrue. De plus, ses propriétés élastiques présentent une forte anisotropie, influencée par la direction de l'application des contraintes, en raison de sa structure cristalline. Cette variabilité est particulièrement marquée entre ses différentes phases cristallines, notamment le rutile, l'anatase et la brookite. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du TiO_2 sont sensibles à la température : à haute température, il tend à devenir plus ductile et moins rigide, ce qui peut affecter ses performances en fonction des conditions d'utilisation.

I.7.4 Étude des propriétés optiques et de la fonction pigmentaire du TiO_2

L'absorption optique fondamentale résulte de transitions électroniques interbandes, notamment l'excitation d'un électron depuis la bande de valence vers celle de conduction [21]. La Fig. I.21 représente le spectre d'absorption du TiO_2 dans la région des ultraviolets.

Parmi les différentes phases cristallines du TiO_2, la structure rutile se distingue par son indice de réfraction élevé (voir Tableau I.7.3) ainsi que par son fort pouvoir opacifiant. Ces caractéristiques en font un pigment privilégié, largement employé dans le domaine des revêtements et peintures [23].

Le tableau I.7.3 présente quelques propriétés optiques représentatives du TiO_2, notamment les valeurs de l'indice de réfraction [24] ainsi que les bandes interdites associées à ses différentes phases.

Phase	**Tétragonale P (Rutile)**	**Tétragonale I (Anatase)**	**Orthorhombique (Brookite)**
Densité	4,13	3,79	3,99
Indice de Réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700
E_{gap}/eV	3	3,20	3,14
Module d'Young /GPa	243	194	199-245

Tableau I.9 : Quelques propriétés physiques et optiques des différentes phases cristallines de TiO_2.

L'un des usages majeurs du dioxyde de titane repose sur ses excellentes propriétés pigmentaires. Sous forme de poudre, le TiO_2 présente une capacité de réflexion supérieure à 96 % dans le domaine de la lumière visible (voir Fig. I.21), ce qui lui confère une blancheur intense perçue par l'œil humain [26]. Cette propriété en fait un additif incontournable dans l'élaboration des peintures, encres, plastiques, revêtements de sol, caoutchoucs, matériaux de construction et papiers. Commercialisé sous l'appellation de « blanc de titane », ce pigment représente environ

75 % de la production mondiale de TiO_2. 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 [23].

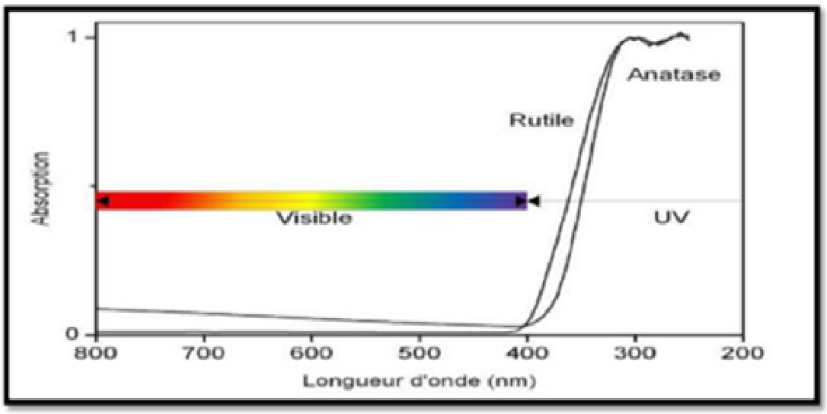


Figure I.21 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV et Visible [2].

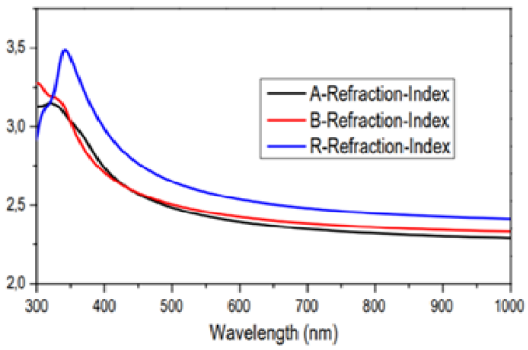


Figure I.22 : Indice de réfraction de TiO_2 pour : R rutile, A anatase et B Brookite [49].

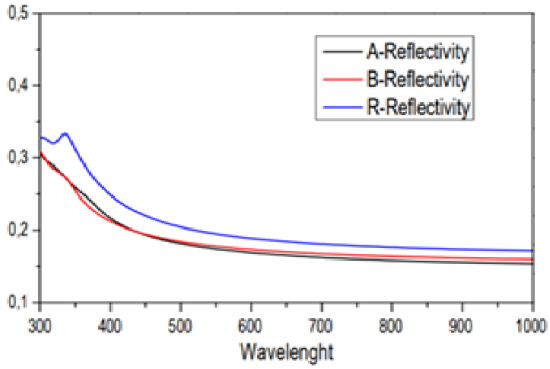


Figure I.23 : Réflectivité de TiO_2 pour : R rutile, A anatase et B Brookite [49]

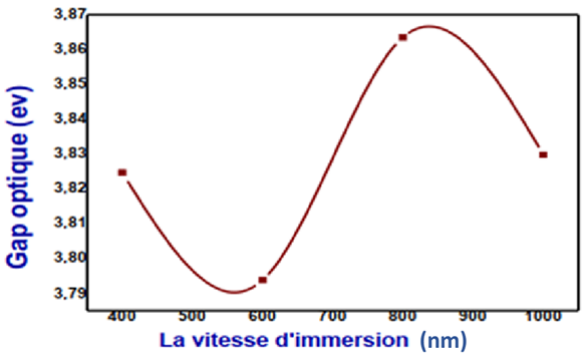


Figure I.24 : Évolution du gap optique des couches minces de TiO_2 en fonction de la vitesse d'immersion et de retrait[49].

I.7.5 Facteur de mérite optoélectrique des OCT selon Haack

Dans le but de comparer les OCT, Haack [50] a établi un lien entre la transmission optique (T) et la résistance électrique surfacique (R_s), connu sous le nom de facteur de mérite (F_{TC}) qui est exprimé en Ω^{-1} et représenté par la relation :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S}$$

Avec $R_s = \frac{\rho}{d}$, où d est l'épaisseur de la couche mince du OCT.

Conclusion

Le dioxyde de titane est un matériau céramique semi-conducteur, reconnu pour son faible coût, sa stabilité chimique, sa capacité à absorber les rayons UV et sa grande disponibilité dans la nature.
Il se décline en plusieurs phases cristallines dont les propriétés spécifiques ouvrent la voie à une large gamme d'applications : la phase rutile est couramment utilisée dans les formulations de peintures et d'écrans solaires, tandis que la phase anatase, grâce à son activité photocatalytique, est exploitée dans les domaines de la dépollution de l'air et des surfaces autonettoyantes.
Le TiO_2 est désormais largement utilisé dans l'industrie des verres autonettoyants à grande échelle. À l'avenir, l'optimisation de ses propriétés photo-catalytiques, notamment pour une activation sous lumière visible, serait essentielle afin de favoriser son intégration dans le domaine des cellules photoélectrochimiques.

Bibliographie

[1] Saliha ELHELLI. *Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO_2 Obtenues avec la méthode sol-gel*. PhD thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGL, 2014.

[2] L Castañeda, A Maldonado, A Escobedo-Morales, M Avendaño-Alejo, H Gómez, J Vega-Pérez, and Olvera. Indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique : Effect of the substrate temperature on the physical properties. *Materials science in semiconductor processing*, 14(2) :114–119, 2011.

[3] GAHMOUS Merzaka. L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating). 2020.

[4] Salim Chelouche. *Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS*. PhD thesis, 2018.

[5] Sofiane Haireche. *Elaboration et caracterisation de l'oxyde d'etain en couches minces contenant des impuretes de Sby, Sb+ 5*. PhD thesis, Blida, 2014.

[6] Atmane Ben Haoua. *Caractérisation des couches minces de SnO_2 élaborées par pulvérisation ultrasonique utilisées dans les cellules solaires*. Thèse de doctorat en sciences, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2016. Option : Énergétique, Département de Physique, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière.

[7] Nadjette Hamani. *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique*. PhD thesis, Université de mohamed kheider biskra, 2021.

[8] Dong Liu, Shengqiang Ren, Xiao Ma, Cai Liu, Lili Wu, Wei Li, Jingquan Zhang, and Lianghuan Feng. Cd_2SnO_4 transparent conductive oxide : a promising alternative candidate for highly efficient hybrid halide perovskite solar cells. *RSC Advances*, 7(14) :8295–8302, 2017.

[9] Z Galazka, R Uecker, K Irmscher, D Schulz, D Klimm, M Albrecht, M Pietsch, S Ganschow, A Kwasniewski, and Roberto Fornari. Melt growth, characterization and properties of bulk In_2O_3 single crystals. *Journal of crystal growth*, 362:349–352, 2013.

[10] Hideo Hosono and Kazushige Ueda. Transparent conductive oxides. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, page 1, 2017.

[11] Kalpana Deevi and Venkata Subba Reddy Immareddy. Synthesis and characterization of optically transparent nickel oxide nanoparticles as a hole transport material for hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30(6) :6242–6248, 2019.

[12] Jérôme Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, Paris, ENSAM, 2009.

[13] Perrine Bourdet. *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane*. PhD thesis, Aix-Marseille 1, 2006.

[14] HAFDALLAH Abdelkader. *Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices*. PhD thesis, Thèse, Université des frères mentouri constantine, 2016.

[15] Said Benramache. *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

[16] Ch Sarantopoulos. TiO_2 based photo-catalysts prepared by chemical vapor infiltration (CVI) on micro-fibrous substrates. Technical report, Institut National Polytechnique, 2007.

[17] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima. TiO_2 photocatalysis : a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R) :8269, 2005.

[18] Jin Wang. *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovotaïque*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2014.

[19] Fadila Taïr, Laura Carreras, Jaume Camps, Jordi Farjas, Pere Roura, Albert Calleja, Teresa Puig, and Xavier Obradors. Melting temperature of $YBa_2Cu_3O_7 - x$ and $GdBa_2Cu_3O_7 - x$ at subatmospheric partial pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 692:787–792, 2017.

[20] R Messemeche. Caractérisation de couches minces d'oxyde de titane TiO_2 obtenues par sol gel (spin coating) : L'effet de la concentration de la solution. *Mémoire de master, Université Med Khider-Biskra*, page 10, 2016.

[21] Michèle Lalanne. L'affichage obligatoire du danger des produits domestiques : informer sans alarmer. *Sciences de la société*, (80) :128–145, 2010.

[22] Hiromichi Ohta, Ken-ichi Kawamura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Nobuhiko Sarukura, and Hideo Hosono. Current injection emission from a transparent p–n junction composed of $p - SrCu_2O_2/n - ZnO$. *Applied Physics Letters*, 77(4) :475–477, 2000.

[23] B Jayant Baliga. Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications. *IEEE Electron Device Letters*, 10(10) :455–457, 1989.

[24] B-S Jeong, DP Norton, and JD Budai. Conductivity in transparent anatase TiO_2 films epitaxially grown by reactive sputtering deposition. *Solid-State Electronics*, 47(12) :2275–2278, 2003.

[25] Makhlouf Chaoua. *Effet des couches conductrices et transparentes sur les performances des cellules solaires* Cu(In, Ga)Se2. PhD thesis, 2018.

[26] Maxence Urbani. *Synthèse de systèmes supramoléculaires photo-actifs combinant porphyrines et fullerènes*. PhD thesis, Toulouse 3, 2007.

[27] Yehyawi and sallah. *L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain* SnO_2 *élaborées par Spray Ultrasonique*. PhD thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.

[28] K Rajeshwar. Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of applied electrochemistry*, 25(12) :1067–1082, 1995.

[29] Lesley Smart and Elaine A Moore. *Introduction à la chimie du solide*. Masson, 1997.

[30] Sihem Haya. *Elaboration d'un namomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane* TiO_2*, et sa mise en oeuvre dans un procédés d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV)*. PhD thesis, Annaba, 2009.

[31] Mazmira Mohamad, Bakhtiar Ul Haq, R Ahmed, A Shaari, N Ali, and R Hussain. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide : Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31:405–414, 2015.

[32] 290 anatase ideas | rocks and minerals, minerals, gems and minerals. `https://www.pinterest.com/msmith219/anatase/`, 2025. Pinterest. Consulté le : 28 janvier 2025.

[33] RJH Clark. The chemistry of titanium and vanadium elsevier pub. *Co., New York*, 266, 1968.

[34] Virginie Trinite. *Etude théorique des phases du titane*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2006.

[35] H Tang, K Prasad, R Sanjines, PE Schmid, and F Levy. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4) :2042–2047, 1994.

[36] Young Ran Park and Kwang Joo Kim. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO_2 thin films : Effects of co doping. *Thin Solid Films*, 484(1-2) :34–38, 2005.

[37] Vincent Jouenne. *Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse*. PhD thesis, Nantes, 2013.

[38] Marwa Hamandi. *Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques*. PhD thesis, Université de Lyon ; Université de Tunis El Manar, 2017.

[39] Rabie AMRAOUI. *Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane* TiO_2 *dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium*. PhD thesis, 2019.

[40] Thomas Beuvier. *Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de* TiO_2 *(B) nanométrique pour accumulateur lithium-ion*. PhD thesis, Université de Nantes, 2009.

[41] B Jiang, JM Zuo, N Jiang, M O'keeffe, and JCH Spence. Charge density and chemical bonding in rutile, TiO_2. *Foundations of Crystallography*, 59(4) :341–350, 2003.

[42] Aazi Mohamed, Atmani El Houssine, Fazouan Nejmaa, and Bziz Ibrahim. Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO_2 phases using mbj approximation. In *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)*, pages 1–5. IEEE, 2020.

[43] Abdelkader Serrayah. Étude ab-initio des propriétés physiques de dioxyde de titane (tio_2). Mémoire de master, Université Amar Telidji de Laghouat, Faculté des Sciences, Département des Sciences de la Matière, 2016. Option : Physique des matériaux.

[44] O. Boussoum. Étude de l'effet d'une couche mince de tio_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium. Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[45] T. Mahmood, C. Cao, W. S. Khan, Z. Usman, F. K. Butt, and S. Hussain. Not provided.

[46] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 1. John Wiley & Sons, New York, 1963.

[47] A. Amtout and R. Leonelli. Not provided.

[48] Florence Labat, Philippe Baranek, and Carlo Adamo. First-principles study of the structures and relative stabilities of tio_2 anatase and rutile surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 126(15) :154703, 2007.

[49] D. Alouani. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $ti_{1-x}a_xo_2$ (a= fe, ce et x= 0.125) et de composé $ti_{1-2x}a_xb_xo_2$ (a= fe, b= ce et x= 0.125). https://dspace.univ-guelma.dz/xmlui/handle/123456789/13982, 2022.

[50] G. Haacke, H. Ando, and W. E. Mealmaker. Spray deposition of cadmium stannate films. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(12) :1923, 1977.

Chapitre II

Méthodologie de travail

Introduction

La description théorique d'un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne nécessite des approches avancées basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Parmi celles-ci, les méthodes dites *ab initio*, et notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), se sont imposées comme des outils de référence en physique de la matière condensée [1, 2].

La DFT joue aujourd'hui un rôle central dans le calcul de la structure électronique des matériaux. Elle trouve ses racines dans les travaux précurseurs de Thomas [3]et Fermi [4], qui ont introduit une approche statistique de la densité électronique. Cependant, le formalisme rigoureux de la DFT a été établi dans les années 1960 grâce aux contributions majeures de Hohenberg et Kohn [5], puis de Kohn et Sham [6].

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [7, 8], qui repose sur une fonction d'onde multivariée dépendant de $3N$ coordonnées, la DFT utilise la densité électronique comme variable fondamentale. Cette densité, ne dépendant que de trois variables spatiales, rend le problème mathématiquement plus accessible tout en conservant une interprétation physique claire.

La DFT reformule ainsi le problème à N corps en un système à un seul corps effectif, dans lequel les effets d'interaction entre électrons sont inclus via un potentiel d'échange-corrélation. Cette approche permet l'obtention précise de diverses propriétés fondamentales telles que l'énergie totale, les densités d'états, la structure de bande ainsi que les réponses optiques.

Dans le présent chapitre, toutes les équations sont exprimées en unités atomiques (u.a.), ce qui permet de simplifier les expressions analytiques et de standardiser les résultats.

$$\overline{h} = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$$

on a :
m_e **:** la masse de l'électron.
e : la charge élémentaire.
$\overline{h}$ **:**la constante de Planck réduite $\frac{h}{2\pi}$.

II.1 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger fournit une description du comportement d'un système cristallin complexe, composé d'une multitude de particules massives à charge positive (noyaux) et de particules légères à charge négative (électrons). La présence de N noyaux soulève une problématique impliquant l'interaction de N + ZN particules. Ce problème à N corps, en raison de la nature quantique des particules légères, exige une approche basée sur la mécanique quantique.

La détermination de l'énergie E et de la fonction d'onde ψ d'un système quantique passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [9] :

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

où :
H : l'opérateur Hamiltonien décrivant le système cristallin,
ψ **:** la fonction d'onde associée à l'état quantique du système,
E : l'énergie totale de l'état quantique considéré.

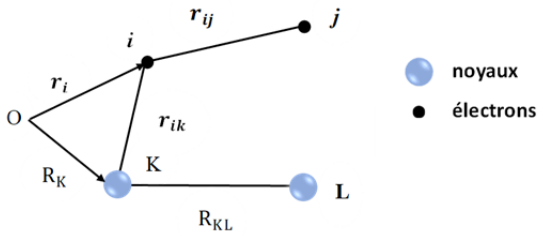
La résolution de cette équation permet d'accéder aux propriétés fondamentales du système, notamment son état fondamental, en utilisant la forme indépendante du temps de l'équation de Schrödinger [10]. Dans le cas d'un solide, le système est composé de particules lourdes et chargées positivement (les noyaux) ainsi que de particules légères et chargées négativement (les électrons). Pour un cristal constitué de N noyaux de charge Z, on se retrouve avec un problème à plusieurs corps impliquant un total de $(N+ZN)$ particules en interaction via des forces électromagnétiques.

L'hamiltonien complet décrivant un tel système à N corps s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{V}_T \tag{II.2}$$

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

$$\hat{H} = \hat{T}_n(R) + T_e(r) + V_{n-n}(R) + V_{e-e}(r) + V_{n-e}(R,r) \tag{II.3}$$



dans laquelle les termes $\widehat{T}_n, \widehat{T}_e, \widehat{V}_{nn}, \widehat{V}_{ee}, \widehat{V}_{ne}$ sont respectivement :

Énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^{n} \frac{-\overline{h}^2}{2m}(\nabla_i^2) \tag{II.4}$$

Énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_n = \sum_i \frac{P_A^2}{2M_A} = \sum_{A=1}^{N} \frac{-\overline{h}^2}{2M_A}(\nabla_i^2) \tag{II.5}$$

Énergie d'interaction électron-électron :

$$\hat{V}_e = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} \tag{II.6}$$

Énergie d'interaction électron-nucléaire :

$$\hat{V}_{e-n} = \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} \frac{-Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r_i} - \vec{R}_A\right|} \tag{II.7}$$

Énergie d'interaction noyau-nucléaire :

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{R}_B - \vec{R}_A\right|} \tag{II.8}$$

Les coefficients j et i sont pour les électrons.
Les coefficients A et B sont spécifiques aux noyaux.

Où $\overline{h} = \frac{h}{2\pi}$, où h est la constante de Planck , m étant la masses d'un électron , M la masse du noyau et Z la charge .
$|\vec{r_i} - \vec{r_j}|$: La distance entre les deux électrons j, i.
$\left|\vec{r_i} - \vec{R}_A\right|$: La distance entre les noyaux A et l'électron i.
$\left|\vec{R}_B - \vec{R}_A\right|$: La distance entre les deux noyaux A, B .
L'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\left(T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_n\right) \psi(r_{\mathbf{1}}, r_{\mathbf{2}}, \ldots, R_{\mathbf{1}}, R_{\mathbf{2}}, \ldots) = E\psi(r_{\mathbf{1}}, r_{\mathbf{2}}, \ldots, R_{\mathbf{1}}, R_{\mathbf{2}}, \ldots) \quad \text{(II.9)}$$

Pour certains systèmes de faible complexité, l'équation de Schrödinger admet des solutions analytiques. Il existe également des solutions numériques pour un nombre très limité d'atomes. Néanmoins, un traitement exact devient inenvisageable pour un grand nombre de particules en interaction (problème à N corps). Par conséquent, une simplification, telle que celle décrite dans ce chapitre, s'avère indispensable. La résolution de l'équation **(II.9)** se ramène à la résolution d'un problème à N corps. La question fondamentale est alors de déterminer comment résoudre ce problème à plusieurs corps ?
c'est-à-dire comment obtenir les énergies les plus basses (l'état fondamental) à partir de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de répondre à cette question sans recourir à une série d'approximations. Une résolution exacte de ce problème est hors de portée. Afin d'obtenir des états propres approximés acceptables, des approximations sont nécessaires, impliquant la recherche d'une simplification opportune. La première approximation couramment introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [11].

II.2 Approximation fondamentale de Born-Oppenheimer

Proposée par Born et Oppenheimer en 1926, la première approximation adiabatique [12] a pour objectif la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle repose sur la séparation des mouvements électroniques et nucléaires, une simplification rendue possible par le contraste significatif entre la masse des électrons et celle des noyaux atomiques. Dans une approximation de haute précision, on peut considérer que les électrons d'une molécule évoluent sous l'influence d'un potentiel créé par des noyaux immobiles, ce qui implique la négligence du terme d'énergie cinétique des noyaux ($T_n = 0$). Il s'ensuit que la réponse électronique est considérée comme instantanée à l'échelle du mouvement des noyaux. La fonction d'onde globale du système peut ainsi être factorisée en un produit de deux composantes : la fonction d'onde nucléaire ($\psi_n(\vec{R})$) et la fonction d'onde électronique $\psi_e(\vec{r})$ [3] :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad \text{(II.10)}$$

Où : $\vec{r}$ représente les vecteurs position des électrons,
$\vec{R}$ désigne les vecteurs position des noyaux.

La fonction d'onde $\psi_n(\vec{R})$ est associée au mouvement nucléaire, tandis que $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ décrit l'état quantique des électrons pour une configuration donnée des noyaux, supposés fixes en $\vec{R}$. Dans ce cadre, l'énergie totale du système peut être exprimée comme la somme des contributions électronique et nucléaire :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \tag{II.11}$$

Cette décomposition repose sur ce que l'on appelle l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, qui consiste à traiter les positions des noyaux comme des paramètres fixes.

Ainsi, la dynamique électronique est étudiée dans le champ électrostatique généré par des noyaux immobiles, réduisant le problème à la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons, à configuration nucléaire figée.

$$\hat{H}_e\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \tag{II.12}$$

Avec :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) \tag{II.13}$$

À ce stade, le problème devient purement électronique, les vibrations du réseau cristallin étant négligées. Bien que cette simplification rende le modèle plus accessible que le problème initial à N corps, sa résolution demeure complexe. Parmi les approches disponibles pour résoudre l'équation(II.13), les premières méthodes développées furent celles de Hartree-Fock, reposant sur l'approximation des électrons libres. Ces techniques, largement utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, montrent toutefois leurs limites lorsqu'il s'agit de systèmes solides, en raison de leur traitement approximatif des corrélations électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme une alternative plus récente et puissante. Bien que ses racines remontent aux années 1930, son fondement théorique rigoureux a été formulé en 1964 grâce aux deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5]. Ils ont démontré que, pour un système à l'état fondamental non dégénéré, il est possible d'obtenir l'ensemble des propriétés électroniques uniquement à partir de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, sans avoir recours à la fonction d'onde complète.

Dans ce cadre, l'interaction électrostatique entre les noyaux peut être considérée comme constante ($V_{n-n} =$ constante), et le potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux est assimilé à un potentiel externe fixé ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$). Ainsi, on peut exprimer l'Hamiltonien électronique décrivant le mouvement des N électrons dans le champ électrostatique généré par des noyaux immobiles comme suit [13] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.14}$$

Malgré la simplification apportée par cette approche, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger reste une tâche complexe en raison des interactions électroniques multiples et du caractère corrélé de leur dynamique.

Pour surmonter cette difficulté, il devient nécessaire d'introduire un certain nombre d'approximation. Cela conduit à un second niveau d'approximation, qui peut être appliqué soit directement sur la fonction d'onde (comme dans la méthode de Hartree-Fock), soit sur l'Hamiltonien du système, comme le propose la DFT [5].

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT (Density Functional Theory) constitue une approche théorique robuste pour l'étude des systèmes quantiques à N corps. Elle repose sur l'utilisation de la densité électronique $\rho(r)$ comme variable fondamentale, ce qui permet de contourner la complexité liée à la fonction d'onde dépendant de nombreuses coordonnées. L'un de ses atouts majeurs réside dans sa capacité à modéliser des systèmes de tailles très diverses, allant de quelques atomes à plusieurs centaines, tout en conservant un bon niveau de précision.

II.3.1 Fondement de DFT

La DFT constitue aujourd'hui l'une des méthodes les plus répandues dans les calculs quantiques, tant en physique de la matière condensée qu'en chimie théorique. Elle permet l'étude détaillée de la structure électronique des systèmes atomiques, moléculaires et solides. Contrairement aux approches de Hartree [14] et de Hartree-Fock [15], qui s'appuient sur l'utilisation explicite de la fonction d'onde multiélectronique, la DFT repose sur la densité électronique comme variable fondamentale. Le concept de base de la DFT remonte au modèle de Thomas-Fermi développé en 1927, dans lequel l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non corrélés est exprimée comme une fonction de la densité électronique. Ce modèle a ensuite été enrichi par Dirac [16], qui y introduisit une expression pour l'énergie d'échange, elle aussi dépendante uniquement de la densité.

La DFT permet ainsi de reformuler un problème quantique à N corps, caractérisé par une fonction d'onde ψ dépendant de $3N$ coordonnées spatiales, en un problème effectif à un seul corps, où la densité électronique devient l'unique variable dépendant de seulement trois coordonnées. Cette densité représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume élémentaire dr, s'annule à l'infini, et son intégrale sur tout l'espace est égale au nombre total d'électrons N.

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [17] ont posé les fondements rigoureux de la DFT à travers deux théorèmes fondamentaux, établissant que la densité électronique d'un système détermine entièrement ses propriétés fondamentales à l'état fondamental.

II.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn [7]ont proposé une reformulation de l'équation de Schrödinger, non plus fondée sur les fonctions d'onde, mais basée sur la densité électronique. Cette approche prolonge les idées initialement introduites par Thomas et Fermi [5, 6].

La densité électronique, notée $\rho(\vec{r})$, devient alors la variable centrale décrivant tout système de particules en interaction sous l'influence d'un potentiel externe. Cette formulation repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn.

1er théorème : Pour un potentiel externe donné $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cela signifie qu'il existe une correspondance univoque entre la densité électronique à l'état fondamental d'un système de N particules et le potentiel externe qui lui est associé. Ce résultat, publié en 1964, permet de reformuler le problème quantique en termes de densité, remplaçant ainsi la dépendance aux fonctions d'onde. L'énergie totale s'écrit alors comme une fonctionnelle universelle de la densité :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{II.15}$$

Toutes les propriétés physiques du système peuvent ainsi être dérivées de la densité électronique fondamentale $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle d'énergie associée prend la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \Rightarrow \quad E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{II.16}$$

où : $T_e[\rho(\vec{r})]$ désigne la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons,
$V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction répulsive entre électrons,
$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ correspond au potentiel externe induit par les noyaux.

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn ; elle regroupe les contributions indépendantes du potentiel externe [18]. Enfin, le terme $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r})\, d\vec{r}$ exprime l'interaction entre les électrons et les noyaux, tandis que $F[\rho(\vec{r})]$ reste une fonctionnelle universelle de la densité, indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{II.17}$$

Où, $T_e[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie cinétique des électrons, tandis que $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme représentant l'interaction entre les électrons, lequel inclut à la fois l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ liée à la répulsion coulombienne entre électrons et l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Il convient de souligner que les expressions analytiques précises de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ ainsi que de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ restent inconnues à ce jour.

2^e théorème : La fonctionnelle d'énergie $F[\rho(\vec{r})]$ associée à un système électronique possède un minimum global qui est atteint lorsque la densité électronique correspond à celle de l'état fondamental, notée $\rho_0(\vec{r})$. Ce minimum fournit l'énergie totale de l'état fondamental.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \tag{II.18}$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}\right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \tag{II.19}$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est dite universelle, car elle est valable pour tout système à N particules interagissantes, indépendamment du potentiel externe. En théorie, si cette fonctionnelle était connue exactement, le principe variationnel permettrait de déterminer directement, pour un potentiel donné, la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental. Cependant, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas de prescription explicite sur la forme exacte de $F[\rho(\vec{r})]$, ce qui constitue l'un des défis majeurs de la DFT.

II.5 Méthode de Kohn et Sham

Cette méthode repose sur deux approximations fondamentales, qui permettent de rendre les théorèmes de Hohenberg et Kohn opérationnels et applicables dans un cadre computationnel pratique.

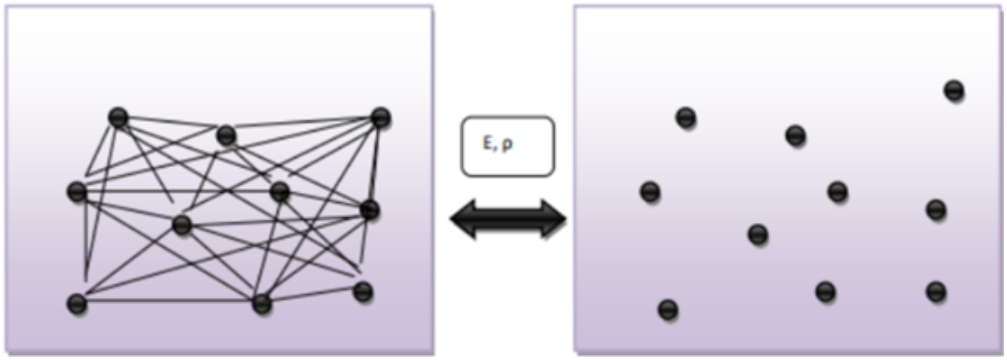


Figure II.1 : Illustration de la correspondance entre les nombreux éléments d'un système réel et les effets équivalents décrits par le formalisme de Kohn-Sham [19].

L'approche développée par Kohn et Sham en 1965 [20], dans le prolongement des théorèmes de Hohenberg et Kohn, repose sur l'idée qu'il est possible de reproduire la densité électronique de l'état fondamental d'un système à N particules en interaction, à partir d'un système fictif constitué de particules non corrélées. Ce système auxiliaire remplace le système réel d'électrons interagissants par un ensemble de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif, construit de manière à restituer la même densité électronique.

Dans ce cadre, toutes les interactions électroniques complexes sont intégrées dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui dépend exclusivement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, et dont la forme exacte reste généralement inconnue.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{II.20}$$

Chacun des électrons du système fictif est représenté par une fonction d'onde monoélectronique $\psi_i(\vec{r})$, qui satisfait l'équation suivante :

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\,\Psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{II.21}$$

Avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état Ψ_i. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[(r)] + V_{ext}(r) \tag{II.22}$$

Avec $V_{ext}(r)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, $V_H(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.
Ces deux derniers termes s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r\prime)}{|r - r\prime|} d^3r\prime \tag{II.23}$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}\,[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} \tag{II.24}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\overline{h}}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_H(\rho(r)) + V_{XC}(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r))\right]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi(\vec{r}) \tag{II.25}$$

Avec : i = 1…N.

La détermination de l'état fondamental du système consiste alors à résoudre de façon auto-

cohérente l'ensemble des équations (II.25), connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham. Bien que cette approche soit théoriquement rigoureuse, sa mise en œuvre pratique exige l'utilisation d'approximations, notamment pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, dont la forme exacte reste inconnue à ce jour.
La figure II.2 présente de manière simplifiée les étapes du cycle auto-cohérent de Kohn-Sham utilisé dans le cadre de la DFT.

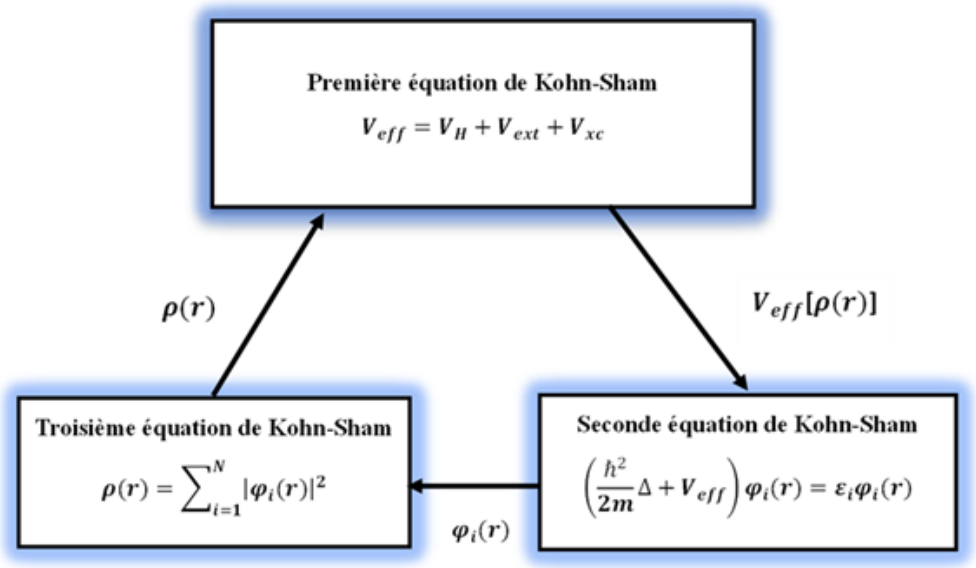


Figure II.2 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

La figure II.2 illustre le **cycle auto-cohérent** de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* selon l'approche de Kohn-Sham. Ce cycle repose sur trois équations clés. La première définit le potentiel effectif total comme la somme du potentiel de Hartree, du potentiel externe et du potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{\text{eff}} = V_H + V_{\text{ext}} + V_{xc}$$

Ce potentiel est ensuite utilisé dans la seconde équation, analogue à celle de Schrödinger, pour déterminer les orbitales électroniques $\varphi_i(r)$ et leurs énergies associées ε_i. À partir de ces orbitales, on calcule la densité électronique selon :

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

Cette densité est réinjectée dans la première équation afin de mettre à jour $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$, et le processus est répété jusqu'à atteindre l'**auto-cohérence**, c'est-à-dire la stabilité de la densité électronique entre deux itérations consécutives.

II.5.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de choisir une base pour développer les fonctions d'onde électroniques. Une approche courante consiste à les exprimer sous forme de combinaison linéaire d'orbitales de base, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij}\Phi_j(\vec{r}) \tag{II.26}$$

où :

- $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base choisies (typiquement des ondes planes ou des orbitales atomiques),
- C_{ij} sont les coefficients de développement à déterminer.

La résolution de ces équations se fait de manière itérative à travers un cycle auto-cohérent (Self-Consistent Field, SCF). Le processus commence par une densité de charge initiale ρ_{in}, utilisée pour construire l'hamiltonien H et résoudre l'équation séculaire suivante :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \tag{II.27}$$

où :

- H est la matrice hamiltonienne du système,
- S est la matrice de recouvrement,
- ε_i sont les énergies propres,
- C_i les vecteurs propres associés aux orbitales KS.

Une fois les orbitales KS obtenues, une nouvelle densité électronique ρ_{out} est construite par sommation sur les orbitales occupées. Si la densité ρ_{out} diffère de la densité initiale ρ_{in}, un mélange (mixing) est effectué afin de générer une densité mise à jour :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\,\rho_{\text{in}}^{i} + \alpha\,\rho_{\text{out}}^{i} \tag{II.28}$$

où :

- α est le paramètre de mixage (typiquement compris entre 0.1 et 0.4),
- i est l'indice de l'itération.

Ce processus est répété jusqu'à l'obtention de la convergence, c'est-à-dire lorsque la densité n'évolue plus entre deux itérations consécutives ($\rho_{\text{in}} = \rho_{\text{out}}$). À ce stade, on considère que l'on a atteint l'énergie de l'état fondamental du système.

Il est important de noter que la précision du calcul dépend fortement du nombre d'ondes planes utilisées, contrôlé par le paramètre d'énergie de coupure E_{cut}. Une valeur adéquate de E_{cut} garantit une base suffisante pour représenter correctement les fonctions d'onde et assurer la convergence du calcul. Ce paramètre sera analysé dans la section suivante.

La figure II.3 illustre le processus d'auto-cohérence utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham en DFT.

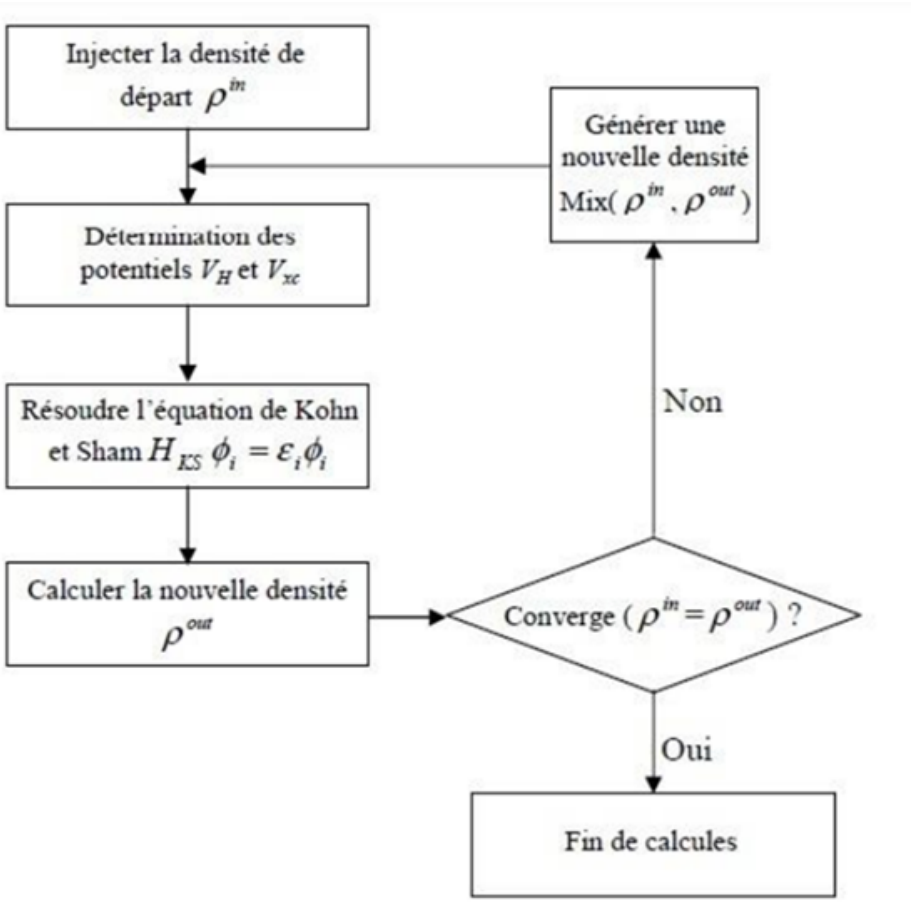


Figure II.3 : Schéma représentant le cycle auto-cohérent de la DFT pour la résolution des équations de Kohn-Sham [21].

La figure II.3 représentant le cycle auto-cohérent de la DFT pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Le processus commence par une densité électronique initiale ρ_{in}, utilisée pour calculer les potentiels V_H et V_{xc}. Après résolution de l'équation de Kohn-Sham, une nouvelle densité ρ_{out} est obtenue. Celle-ci est comparée à la densité initiale. Si la convergence n'est pas atteinte, une densité mixte est générée et le cycle est répété jusqu'à obtention d'une densité stable.

La Figure II.4 présente un aperçu synthétique des différentes approches permettant de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans le cadre de ce travail, les calculs ont été réalisés selon l'approche du pseudopotentiel combinée aux ondes planes (PP-PW).

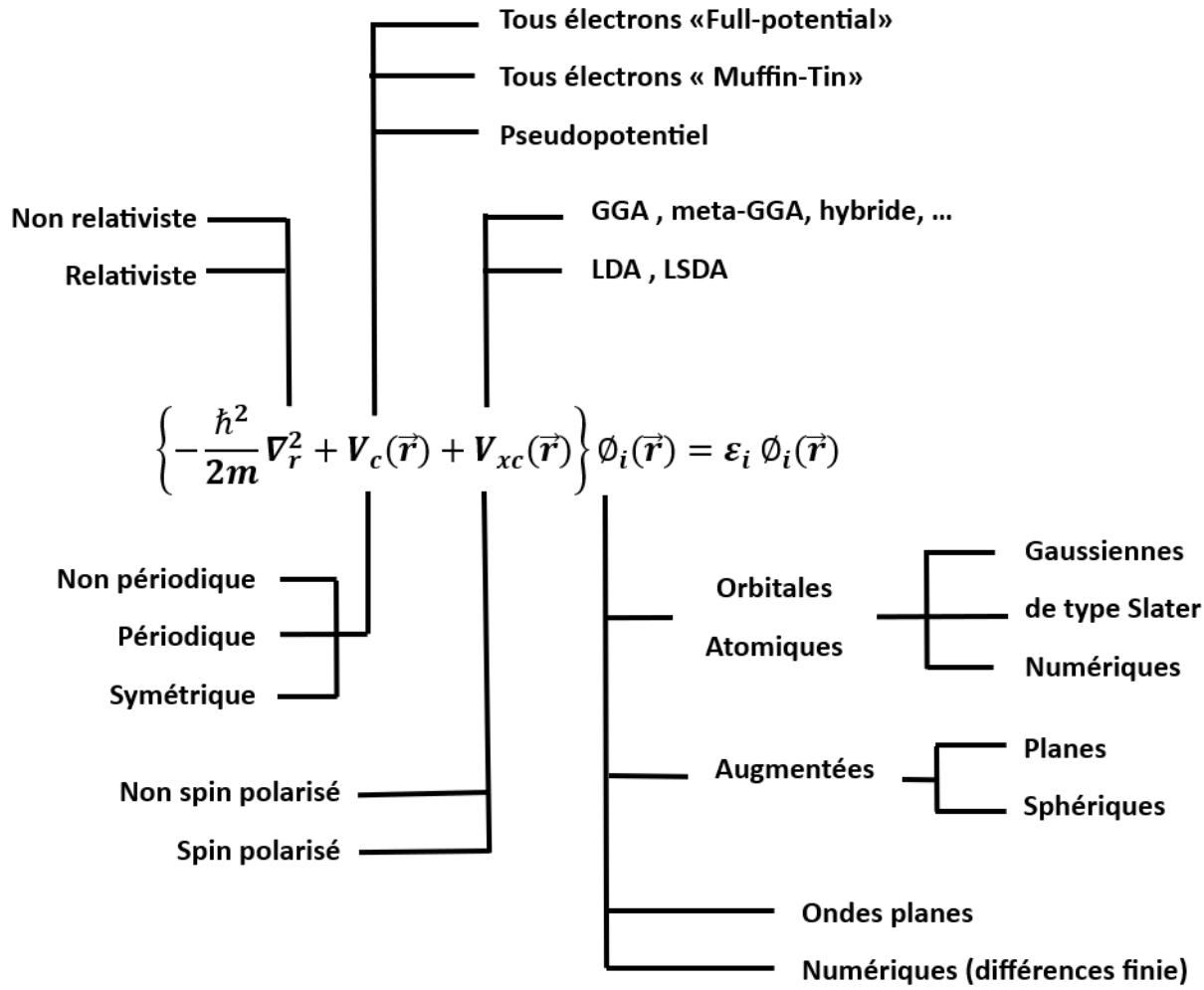


Figure II.4 : Classification schématique des principales approches et formulations dérivées de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21].

II.6 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour rendre la DFT et les équations de Kohn-Sham exploitables dans les calculs pratiques, il est indispensable de disposer d'une expression approchée pour l'énergie d'échange-corrélation. Bien qu'elle représente une fraction relativement faible de l'énergie totale, cette contribution joue un rôle crucial dans la précision des résultats. Sa formulation nécessite le recours à diverses approximations [22].

II.6.1 Approximation locale de la densité (LDA)

En 1965, ont proposé kohn et Sham une l'approximation (LDA : Local Density Approximation) [16], et leur idée était de considérer l'inhomogénéité générale des systèmes électroniques comme étant localement homogène, ce qui signifie que les solides peuvent souvent être

homogènes. On la considère proche de la limite homogène du gaz d'électrons pour laquelle les effets d'échange et de corrélation sont locaux. le E_{xc} peut être exprimée dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\, d^3\vec{r} \tag{II.29}$$

Le potentiel d'échange-corrélation associé est obtenu par dérivation variationnelle de la fonctionnelle d'énergie totale :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]\right] \tag{II.30}$$

La densité d'énergie ε_{xc} peut être décomposée en deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \tag{II.31}$$

La contribution d'échange pour un gaz d'électrons homogène a été calculée analytiquement par Dirac [16], et s'écrit :

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \tag{II.32}$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA est généralisée à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend des densités de spin $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$ [23, 24] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]\, d^3\vec{r} \tag{II.33}$$

L'énergie d'échange et de corrélation est E_{xc} exprimée en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation pour chaque particule ε_{xc} e par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho\,(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \tag{II.34}$$

Le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \tag{II.35}$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \tag{II.36}$$

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour un gaz d'électrons homogène telle que calculée par Dirac [16].

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \tag{II.37}$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA :), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [23, 24], donc on obtient :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]d^3r \tag{II.38}$$

Avec : $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$

II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

LDA bien qu'efficace pour certains systèmes, repose sur l'hypothèse d'un gaz d'électrons homogène, supposant une densité électronique constante dans l'espace. Or, cette hypothèse ne correspond pas à la réalité des systèmes atomiques, moléculaires ou solides, qui présentent en général une distribution électronique fortement inhomogène.

Afin de surmonter les limites de la LDA, une classe d'approximations plus avancées a été développée entre 1986 et 1996, connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA, pour Generalized Gradient Approximation) [25]. Ces méthodes, parfois qualifiées de semi-locales ou non locales, visent à prendre en compte non seulement la densité électronique $\rho(\vec{r})$, mais aussi ses variations spatiales à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

L'idée fondamentale de la GGA est d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation en fonction de deux variables locales : la densité et son gradient. Ainsi, l'expression générale de l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre GGA est donnée par :

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\,d^3r \tag{II.39}$$

où : - $\varepsilon_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation dépendant localement de la densité électronique et de son gradient.

La GGA améliore significativement la description des propriétés structurales, énergétiques et électroniques des matériaux réels par rapport à la LDA, tout en restant relativement peu coûteuse en termes de calcul. Plusieurs paramétrisations de la GGA ont été proposées dans la littérature, parmi lesquelles :

- GGA-PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof), GGA-WC (Wu–Cohen), et d'autres formulations adaptées à des classes spécifiques de matériaux [26].

Ces approximations constituent aujourd'hui un outil standard dans la majorité des codes de calcul ab initio basés sur la DFT.

a- Fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

L'approximation du gradient généralisé (GGA), introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [27], constitue une extension de l'approximation de la densité locale (LDA) en prenant en compte explicitement les variations spatiales de la densité électronique. Contrairement à la LDA qui ne dépend que de la densité locale, la GGA intègre également le gradient de la densité, permettant une meilleure description des inhomogénéités électroniques. Elle reproduit correctement la réponse linéaire du gaz d'électrons homogène et s'impose ainsi comme une option largement utilisée dans les calculs *ab initio*.

Cependant, bien que cette fonctionnelle soit largement utilisée, sa précision reste limitée dans certaines situations, notamment pour la prédiction des propriétés thermochimiques des molécules, des énergies de liaison atomique, et des gaps électroniques. Elle peut ainsi conduire à des écarts notables vis-à-vis des résultats expérimentaux.

Dans le formalisme PBE, l'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme une fonctionnelle dépendant explicitement des densités de spin $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$. Elle s'écrit généralement sous la forme :

$$E_{xc}^{\text{GGA-PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = E_x^{\text{GGA-PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_c^{\text{GGA-PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$$

La partie d'échange E_x est exprimée par l'intégrale :

$$E_x^{\text{GGA-PBE}} = \int d^3r\, \rho(\vec{r})\, \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho)\, F_x(s)$$

où : - $\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho)$ est l'énergie d'échange par particule pour un gaz d'électrons homogène, - $F_x(s)$ est le facteur d'amélioration (enhancement factor) dépendant du paramètre réduit de gradient s, défini par :

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F(\vec{r})\rho(\vec{r})}, \quad \text{avec } k_F(\vec{r}) = \left(3\pi^2\rho(\vec{r})\right)^{1/3}$$

Le facteur $F_x(s)$ est construit pour satisfaire plusieurs contraintes exactes : - $F_x(0) = 1$, récupérant le cas limite de la LDA (Local Density Approximation), - Pour des grandes valeurs de s, $F_x(s)$ tend vers une constante [25].

La forme fonctionnelle choisie pour $F_x(s)$ est :

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

avec $k = 0.804$ et $\mu = 0.235$, des constantes empiriques ajustées pour assurer un bon équilibre entre exactitude et généricité.

Cette approche constitue ainsi un compromis efficace entre simplicité computationnelle et description réaliste des interactions électroniques dans les solides et les molécules.

b- Approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

L'une des limites majeures de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) standard réside dans sa tendance à sous-estimer systématiquement les valeurs des largeurs de bandes interdites, avec des écarts pouvant atteindre jusqu'à 50% par rapport aux données expérimentales. Pour pallier cette insuffisance, Tran et Blaha ont proposé une amélioration du potentiel de Becke-Johnson, connue sous le nom de potentiel TB-mBJ (modifié de Becke-Johnson), spécifiquement conçu pour fournir des prédictions plus précises des gaps électroniques [28].

Ce potentiel est semi-local et offre un bon compromis entre précision et coût computationnel, en particulier dans le cas des isolants et des semi-conducteurs. La forme mathématique du potentiel TB-mBJ est donnée par :

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

où le paramètre c est défini par l'expression suivante :

$$c = \alpha + \left[\beta\,\frac{1}{V_{\mathrm{cell}}}\int\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})}\,d^3r\right]^{1/2}$$

avec :

- V_{cell} : volume de la cellule unitaire,
- $\rho(\vec{r})$: densité électronique totale,
- $\rho_\sigma(\vec{r})$: densité électronique dépendante du spin σ,
- $t_\sigma(\vec{r})$: densité locale d'énergie cinétique pour le spin σ,
- σ : l'indice de spin.

Le terme $V_{x,\sigma}^{\mathrm{BR}}$ représente le potentiel de Becke-Roussel [29], donné par :

$$V_{x,\sigma}^{\mathrm{BR}}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})}\left[1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2}x_\sigma(\vec{r})\,e^{-x_\sigma(\vec{r})}\right]$$

Cette forme fonctionnelle a démontré une amélioration significative dans la reproduction des bandes interdites expérimentales, tout en restant compatible avec les schémas de calcul basés sur les bases d'ondes planes. Elle constitue ainsi une alternative efficace aux méthodes hybrides plus coûteuses telles que HSE06 ou GW.

II.7 Théorème de Bloch

En 1928, Felix Bloch [30] démontré que la symétrie périodique des cristaux impose une structure particulière aux fonctions d'onde électroniques. Le théorème qui porte son nom

affirme que, dans un cristal parfait, toute fonction d'onde électronique peut être représentée sous la forme d'un produit entre une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la même périodicité que le réseau de Bravais. On obtient ainsi :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{II.40}$$

avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \tag{II.41}$$

où $\vec{k}$ désigne le vecteur d'onde, i l'indice de la bande, $\vec{R}$ un vecteur du réseau direct, et $\vec{r}$ la position de l'électron.

La fonction périodique $u_i(\vec{r})$, ayant la même périodicité que le réseau cristallin, peut être développée en série de Fourier sur les vecteurs du réseau réciproque :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{II.42}$$

où $\vec{G}$ représente un vecteur du réseau réciproque tel que $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$ avec $m \in \mathbb{Z}$. En injectant ce développement dans l'expression de Bloch, on obtient que la fonction d'onde $\psi_{i\vec{k}}(\vec{r})$ s'écrit comme une superposition linéaire d'ondes planes :

$$\psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \tag{II.43}$$

Les états électroniques dans un cristal périodique ne sont autorisés que pour des vecteurs d'onde $\vec{k}$ discrets, imposés par les conditions aux limites du système. Dans un solide contenant un nombre infini d'électrons, une description complète des états électroniques nécessiterait un échantillonnage continu de l'espace des vecteurs $\vec{k}$, ce qui est irréalisable en pratique. Toutefois, pour chaque valeur de $\vec{k}$, seuls un nombre fini d'états sont effectivement occupés. Ces états contribuent directement à la détermination de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, du potentiel électronique $V(\vec{r})$ ainsi que de l'énergie totale E du système.

Grâce aux symétries du réseau cristallin, les fonctions d'onde associées à des vecteurs $\vec{k}$ équivalents sont redondantes. Il devient alors possible de limiter les calculs à une portion représentative de l'espace $\vec{k}$, appelée première zone de Brillouin. Pour obtenir des résultats précis, il suffit d'évaluer les grandeurs électroniques sur un ensemble réduit de vecteurs $\vec{k}$ soigneusement sélectionnés.

Divers algorithmes ont été proposés pour optimiser cette sélection, connue sous le nom de points spéciaux, permettant une intégration numérique efficace sur la zone de Brillouin. Plus le maillage dans l'espace $\vec{k}$ est raffiné, plus la précision sur l'énergie totale augmente, ce qui justifie l'importance cruciale du choix d'un échantillonnage adapté dans les calculs *ab initio*.

II.8 Approximation des ondes planes (PW).

La base d'ondes planes (PW), bien que délocalisée, est l'une des plus couramment employées en physique du solide. Elle s'est imposée comme un outil efficace et robuste dans de nombreux contextes, en raison de sa simplicité conceptuelle et de sa facilité d'implémentation numérique.

Parmi les principaux avantages associés à l'utilisation d'une base d'ondes planes, on peut citer :

II.8.1 Ondes de Bloch

Un premier avantage fondamental de la base d'ondes planes (PW) réside dans sa signification physique, directement liée à la périodicité des cristaux. Selon le théorème de Bloch, les fonctions d'onde électroniques dans un solide cristallin possèdent la même périodicité que le réseau de Bravais.

Ainsi, les fonctions de Bloch peuvent naturellement être exprimées comme une superposition d'ondes planes :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G})\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \tag{II.44}$$

où :

- $\vec{G}$: vecteurs du réseau réciproque,
- $\vec{k}$: vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin,
- n : indice de bande,
- Ω : volume de la super-cellule.

Dans les calculs numériques, cette périodicité est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une super-cellule (cellule de simulation) et de conditions aux limites périodiques (Periodic Boundary Conditions, PBC) [31].

II.8.2 Transformée de Fourier

Le second avantage notable de la base d'ondes planes réside dans sa grande compatibilité avec les méthodes de transformation entre l'espace réel et l'espace réciproque. Lorsque les fonctions d'onde sont développées dans cette base, il devient possible d'effectuer efficacement des passages entre les deux espaces à l'aide de transformées de Fourier rapides tridimensionnelles (3D-FFT).

Une telle opération est particulièrement utile dans plusieurs contextes, comme la simplification du calcul de convolutions, ou la transformation d'interactions à longue portée dans l'espace réel en interactions à courte portée dans l'espace réciproque, ce qui facilite grandement leur traitement numérique.

Par exemple, la transformée de Fourier directe de la densité électronique s'écrit :

$$\rho(\vec{G}) = \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r} \tag{II.45}$$

où la densité électronique dans l'espace réel est définie par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} f_{n\vec{k}}\,\left|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\right|^2$$

avec $f_{n\vec{k}}$ le facteur d'occupation de l'orbitale $\psi_{n\vec{k}}$.

Grâce à cette transformée, il est possible d'exprimer le potentiel et l'énergie d'Hartree dans l'espace réciproque. L'énergie d'Hartree devient :

$$E_H = \frac{\Omega}{2}\sum_{\vec{G}\neq 0}\frac{4\pi}{|\vec{G}|^2}\,|\rho(\vec{G})|^2 \tag{II.46}$$

et le potentiel d'Hartree associé :

$$v_H(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}\neq 0}\frac{4\pi}{|\vec{G}|^2}\,\rho(\vec{G})\,e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

De même, l'énergie cinétique peut être exprimée dans l'espace réciproque [32] :

$$E_k = \sum_{n\vec{k}} f_{n\vec{k}}\left\langle\tilde{\psi}_{n\vec{k}}\left|-\frac{\Delta}{2}\right|\tilde{\psi}_{n\vec{k}}\right\rangle = \sum_{n\vec{k}} f_{n\vec{k}}\sum_{\vec{G}}\frac{|\vec{k}+\vec{G}|^2}{2}\left|C_{n\vec{k}}(\vec{G})\right|^2$$

II.8.3 Base variationnelle

Le troisième avantage majeur de la base d'ondes planes réside dans la facilité avec laquelle elle peut être contrôlée numériquement. Dans les codes de calcul, le développement de la fonction d'onde selon l'équation (II.44) est nécessairement tronqué : seul un nombre fini d'ondes planes est pris en compte.

Cette approche conserve néanmoins un caractère variationnel. En effet, la précision du calcul peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre d'ondes planes retenues, ce qui permet de s'approcher progressivement de la solution exacte dans un espace de dimension infinie.

La sélection des ondes planes est basée sur leur énergie cinétique dans l'espace réciproque. Seules les composantes vérifiant la condition suivante sont conservées [33] :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \tag{II.47}$$

Les ondes planes qui satisfont cette inégalité définissent la base utilisée pour représenter la fonction d'onde. La dernière onde plane incluse, correspondant au vecteur réciproque maximal G_{max}, impose un découpage de la boîte de Fourier selon :

$$G_{\text{max}} = \frac{2\pi N_x}{L_x} \tag{II.48}$$

où L_x est la taille de la super-cellule dans la direction x, et N_x le nombre de plans d'ondes dans cette direction. Ainsi, le nombre total d'ondes planes N_{tot} dans la boîte tridimensionnelle est donné par :

$$N_{\text{tot}} = N_x \times N_y \times N_z \tag{II.49}$$

Cependant, en pratique, toutes ces composantes ne sont pas nécessairement utilisées. Seules celles respectant la condition d'énergie de coupure E_{cut} sont retenues. Autrement dit, seules les ondes planes associées à un coefficient $C_{n\vec{k}}(\vec{G})$ non nul, et comprises dans une sphère de rayon $|\vec{G}_{\text{max}}|$ centrée en $\vec{k}$, sont prises en compte [31].

II.8.4 Quadrillage régulier

Enfin, un avantage majeur des ondes planes (PW) réside dans leur capacité à décrire l'espace de manière homogène et complète. Contrairement aux bases d'orbitales localisées, centrées sur les atomes, les PW couvrent uniformément l'ensemble du système, qu'il s'agisse de régions occupées par les atomes ou de zones de vide. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse dans les simulations impliquant des systèmes périodiques ou des géométries complexes, notamment lors des calculs de dynamique moléculaire ou d'optimisation géométrique, où il n'est pas nécessaire de redéfinir la base au cours des déplacements atomiques.

Nous avons ainsi présenté quelques-uns des atouts liés à l'utilisation des ondes planes pour le développement des fonctions d'onde électroniques. Ces fonctions, comme exprimé dans l'Équation **II.44**, décrivent un état électronique défini par un indice de bande ρ et un vecteur de Bloch $\vec{k}$. La densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ est obtenue par intégration du module carré de la fonction d'onde sur l'ensemble des vecteurs d'onde $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin.

Dans la pratique, cette intégration est remplacée par une somme discrète sur un ensemble fini de points $\vec{k}$, appelés points spéciaux, appartenant à la zone de Brillouin irréductible (BZI), comme indiqué dans l'Équation **II.50**. La méthode de sélection de ces points a été initialement proposée par Chadi et Cohen, puis systématisée par Monkhorst et Pack [32]

$$\int_{\text{BZ}} f(\vec{k})\, d\vec{k} \approx \sum_{i=1}^{N_k} w_i\, f(\vec{k}_i) \tag{II.50}$$

où $\vec{k}_i$ sont les points de quadrillage dans la zone de Brillouin, et w_i leurs poids associés.

La méthode de sélection de ces points a été initialement proposée par Chadi et Cohen, puis systématisée par Monkhorst et Pack [32].

II.9 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes.

L'introduction des fonctions d'onde monoélectroniques Φ_i sous forme de combinaisons linéaires finies d'ondes planes dans les équations de Kohn-Sham conduit à un système matriciel pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$. Ce système s'écrit de la manière suivante :

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \delta_{GG'} + \nu_{\text{ext}}(\vec{G} + \vec{G'}) + \frac{\delta U}{\delta \rho}(\vec{G} - \vec{G'}) \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G'}} = \varepsilon_{i,\vec{k}}\, c_{i,\vec{k}+\vec{G'}}$$

L'application du théorème de Bloch permet de réduire le problème initial comportant un nombre infini d'équations (lié au nombre total d'électrons N) à un ensemble d'équations de taille $N_{\text{cell}} \times N_k$, où N_{cell} est le nombre d'électrons dans la cellule unitaire et N_k le nombre de vecteurs d'onde dans l'espace réciproque.

Cependant, comme N_k est également infini en théorie, le problème reste, à première vue, irréductible. Heureusement, l'énergie varie de manière relativement lisse dans l'espace des $\vec{k}$: deux points $\vec{k}$ proches donnent généralement des énergies similaires. Cette propriété autorise une discrétisation de l'espace des $\vec{k}$, en sélectionnant un ensemble restreint mais représentatif de vecteurs d'onde.

Grâce à cette discrétisation, il devient possible d'approximer le potentiel électronique et l'énergie totale à partir d'un nombre fini de points $\vec{k}$:

$$E = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

II.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP)

Les progrès récents en physique numérique et en calcul haute performance ont profondément transformé l'étude théorique et expérimentale des matériaux. Parmi les méthodes de simulation disponibles, on distingue les approches empiriques, semi-empiriques et les méthodes dites *ab initio* ou de premier principe [34, 35].

Les méthodes *ab initio* se caractérisent par le fait qu'elles reposent uniquement sur des constantes fondamentales comme données d'entrée. Elles permettent la résolution directe de l'équation de Schrödinger, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'étude des propriétés électroniques des matériaux, notamment la structure de bande et la largeur de la bande interdite dans les semi-conducteurs.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des pseudo-potentiels vise à simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham en remplaçant le potentiel tout-électron $V(r)$ par un pseudo-potentiel $V_{pp}(r)$ plus lisse, agissant uniquement sur les électrons de valence.

La mise en œuvre numérique de ces équations requiert à la fois le choix d'une base pour représenter les fonctions d'onde et une approximation du potentiel effectif. Dans la méthode des pseudo-potentiels, le potentiel réel dû au noyau et aux électrons de cœur est remplacé par un potentiel équivalent simplifié, appelé pseudo-potentiel. Cette simplification permet de représenter les fonctions d'onde sur une base réduite d'ondes planes, ce qui réduit considérablement le coût computationnel [36].

Dans le cas d'un cristal périodique dont la maille unitaire a un volume Ω, les états propres de l'équation de Kohn-Sham pour une particule indépendante soumise à un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ s'écrivent :

$$H_{\text{eff}}(\vec{r})\,\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\,\varphi_i(\vec{r})$$

Le potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$, de nature périodique, peut être développé en série de Fourier sur les vecteurs du réseau réciproque :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\text{eff}}(\vec{G})\,e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Les coefficients de Fourier $V_{\text{eff}}(\vec{G})$ s'écrivent alors :

$$V_{\text{eff}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{cell}}}\int_{\Omega_{\text{cell}}} V_{\text{eff}}(\vec{r})\,e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}\,d\vec{r}$$

où Ω_{cell} désigne le volume de la maille primitive du cristal.

a- Méthode du pseudo-potentiel

La résolution de l'équation de Kohn et Sham dans le cadre des calculs ab initio repose sur la détermination d'un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. Ce potentiel est généralement exprimé à l'aide de l'approximation du pseudo-potentiel. L'idée du pseudo-potentiel, introduite initialement par Phillips et Kleinman dans les années 1950 [37], puis développée par Heine et Cohen [38] et Yin et Cohen [39], consiste à remplacer le potentiel ionique complet (noyau + électrons de cœur) par un potentiel effectif peu profond, n'agissant que sur les électrons de valence.

Ce pseudo-potentiel est construit de manière à reproduire fidèlement les propriétés de diffusion des électrons de valence, tout en conservant les états propres de l'atome. L'approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec le noyau en un ion de cœur figé, dont

l'influence est intégrée dans un potentiel effectif. Cela permet de réduire considérablement la complexité du problème en développant les fonctions d'onde de valence sur une base restreinte d'ondes planes.

Dans cette approche, le fort potentiel de Coulomb généré par le noyau et les électrons de cœur est remplacé par un potentiel ionique effectif agissant sur des pseudo-fonctions d'onde, au lieu des vraies fonctions d'onde. Ce pseudo-potentiel est conçu pour coïncider avec le potentiel ionique réel au-delà de la région de cœur, de sorte que la pseudo-fonction d'onde coïncide avec la vraie fonction d'onde à l'extérieur du cœur, ce qui impose la condition de continuité entre les deux formes :

$$\begin{cases} V_{ps} = V(r) \\ \varphi_{ps} = \Psi(r) \end{cases} \quad \text{Pour } \|r\| > r_c$$

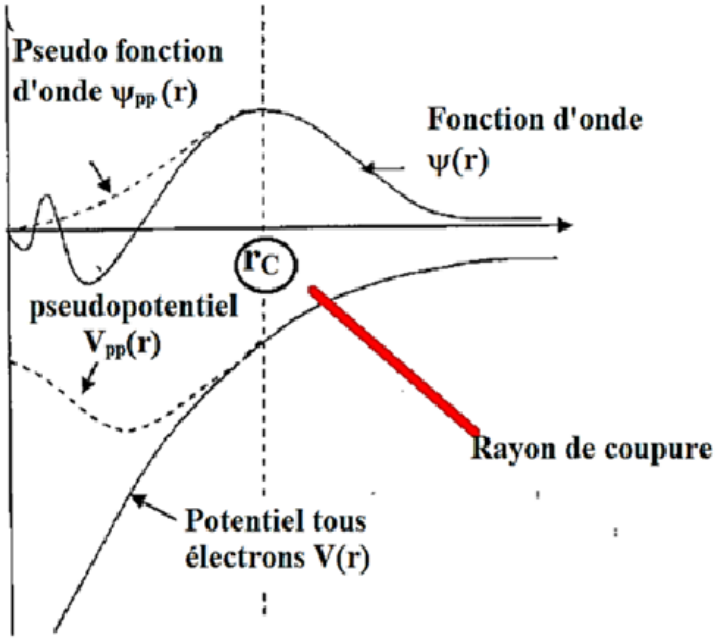


Figure II.5 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les fondements théoriques de la théorie de la DFT ainsi que les approximations nécessaires à sa mise en œuvre pratique. Nous avons débuté par la présentation des approximations de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, qui permettent de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps. Nous avons ensuite introduit les principes fondamentaux de la DFT et les équations de Kohn-Sham, qui constituent le cœur de cette approche.

Bien que formellement exacte, la DFT nécessite l'introduction d'approximations pour le terme d'échange-corrélation. Deux approximations majeures ont été abordées : - l'approximation de la densité locale (LDA), - et l'approximation du gradient généralisé (GGA), cette dernière offrant une meilleure description des inhomogénéités électroniques.

Nous avons également présenté le concept de pseudo-potentiel, qui permet de simplifier le traitement des électrons de cœur et de limiter le nombre d'électrons explicitement pris en compte dans les calculs. Cette technique contribue également à réduire la taille de la base d'ondes planes requise.

Pour le traitement des systèmes périodiques, nous avons évoqué le théorème de Bloch, qui décrit la forme des fonctions d'onde électroniques dans un potentiel périodique. L'utilisation des ondes planes (PW) comme base de calcul a été justifiée, et la formulation des équations de Kohn-Sham dans cette base a été détaillée. Enfin, l'approche par pseudo-potentiels a été mise en avant comme un levier essentiel pour améliorer l'efficacité des calculs ab initio dans les solides.

Bibliographie

[1] R. Dreizler. Relativistic density functional theory. In *A Primer in Density Functional Theory*, pages 123–143. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.

[2] Yingkai Zhang and Weitao Yang. Perspective on "density-functional theory for fractional particle number : derivative discontinuities of the energy" PerdewJP, ParrRG, LevyM, BalduzJLJr.. *Theoretical Chemistry Accounts : New Century Issue*, pages 346–348, 2001.

[3] Llewellyn H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pages 542–548, 1927.

[4] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1) :73–79, 1928.

[5] P. Hohenberg and W. Kohn. Density functional theory (DFT). *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.

[6] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.

[7] A. Sommerfeld and H. Bethe. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : part III. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 1928.

[8] Jean-Louis Rivail. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. EDP Sciences, 1999.

[9] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385(13) :437–490, 1926.

[10] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6) :1049–1070, 1926.

[11] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, (87) :457, 1927.

[12] M. Born and R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. In *World Scientific Series in* 20th *Century Chemistry*, volume 8, pages 1–24. WORLD SCIENTIFIC, 2000.

[13] Salim Chelouche. *Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS*. PhD thesis, 2018.

[14] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 1928.

[15] V. Fock. Näherungs methode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z. Für Phys.*, 61(1-2) :126–148, janv 1930.

[16] P. A. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3) :376–385, juill 1930.

[17] P. Hohenberg and W. Kohn. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.

[18] Z. ABOUB. *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes* $(\mathrm{Sr, La})(\mathrm{Ti, Ni})\mathrm{O_3}$. PhD thesis, Université de Ouargla-Kasdi Merbah, 2012.

[19] Hachi Noudjoud. *Etude des propriétés élastiques, électroniques et structurales des deux composés* $(\mathrm{MgX})\mathrm{X} = \mathrm{S, O}$ *dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (*DFT*)*. PhD thesis, Ecole normale supérieure Laghouat, 2020.

[20] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima. TiO_2 photocatalysis : a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R) :8269, 2005.

[21] C. Frayret. *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*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.

[22] A. G. El Hachimi. *Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO,* $\mathrm{YCrO_3}$ *et* $\mathrm{CeO_2}$. PhD thesis, 2015.

[23] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10) :5048–5079, mai 1981.

[24] J. D. Patterson. *Density-functional theory of atoms and molecules : Robert G. Parr and Weitao Yang. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford*. Pergamon, 1989.

[25] J. Kohanoff and N. I. Gidopoulos. Density functional theory : basics, new trends and applications. *Handb. Mol. Phys. Quantum Chem.*, 2(Part 5) :532–568, 2003.

[26] S. Zhang Q. Sun E. Liang W. Chen, P. Yuan and Y. Jia. Electronic properties of anatase TiO_2 doped by lanthanides : A DFT + U study. *Phys. B Condens. Matter*, 407(6) :1038–1043, 2012.

[27] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865–3868, oct 1996.

[28] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. D. De Coss, and G. Oskam. Phase-pure TiO_2 nanoparticles : anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14) :145605, 2008.

[29] M. Esakkimuthuraju, R. Mahesh, T. Sreekanth, and P. Venugopal Reddy. Electronic, magnetic and optical properties of rutile $Ti_{1-x}TM_xO_2(TM = V, Fe, Co, Ni)$ using tran and blaha's modified becke–johnson exchange potential model. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(10) :2641–2650, October 2016.

[30] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs. 2e édition*. édition Mir, Moscou, 1975.

[31] Houda Djebbar. *Influence du dopage sur les interactions magnétiques dans les composés III-V*. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès, 2021. Spécialité : Physique, Option : Sciences des Matériaux.

[32] S. Zerroug. *Propriétés mécaniques optiques et électroniques des semi conducteurs* $\mathrm{II-X(X=S, Se}$ *et* $\mathrm{Te)}$. PhD thesis, 2018.

[33] Maroua Hassane. Étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé SrO sous l'effet de pression. Mémoire de master, Université de Médéa, 2023. Encadré par Sofiane Haireche.

[34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Technische Universität Wien, 2001. `http://www.wien2k.at`.

[35] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494–1497, 1979.

[36] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, 1964.

[37] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2) :287–294, oct 1959.

[38] V. Heine. The pseudopotential concept. *Solid State Physics*, 24:1–36, 1970.

[39] M. T. Yin and M. L. Cohen. Ground-state properties of diamond. *Physical Review B*, 24(10) :6121–6124, nov 1981.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de notre calcul sur l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé TiO_2 pour des applications photovoltaïques, dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1, 2] . Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [3] en utilisant la méthode pseudo-potentielle, Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) [4] .

III.1 Détails de calcul et Modèle géométrique

Il convient de souligner que l'ensemble des simulations présentées dans ce mémoire repose sur des calculs de premiers principes (*ab initio*) réalisés à l'aide du code **CASTEP**. Ces calculs sont fondés sur le formalisme rigoureux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), associée à l'approche des pseudo-potentiels (PP).

Pour modéliser l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA), selon la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5].

Avant toute analyse des propriétés électroniques et optiques, une étape préalable d'optimisation géométrique a été réalisée. Cette optimisation a été conduite avec soin, en assurant un bon choix des paramètres de convergence, notamment l'énergie de coupure (E_{cut}) et le maillage de points-k (N_{kpt}) dans la première zone de Brillouin.

La sélection de pseudopotentiels permet d'obtenir les configurations de valence des atomes suivantes :

O : $2s^2\ 2p^4$.

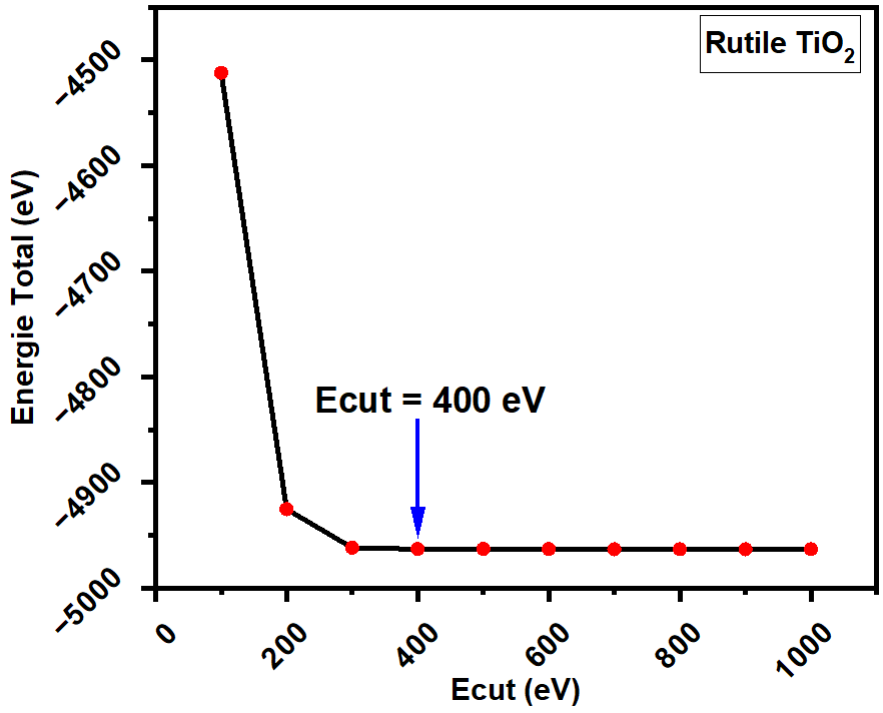
Ti : $3d^2\ 4s^2$.

- **Modèle géométrique**

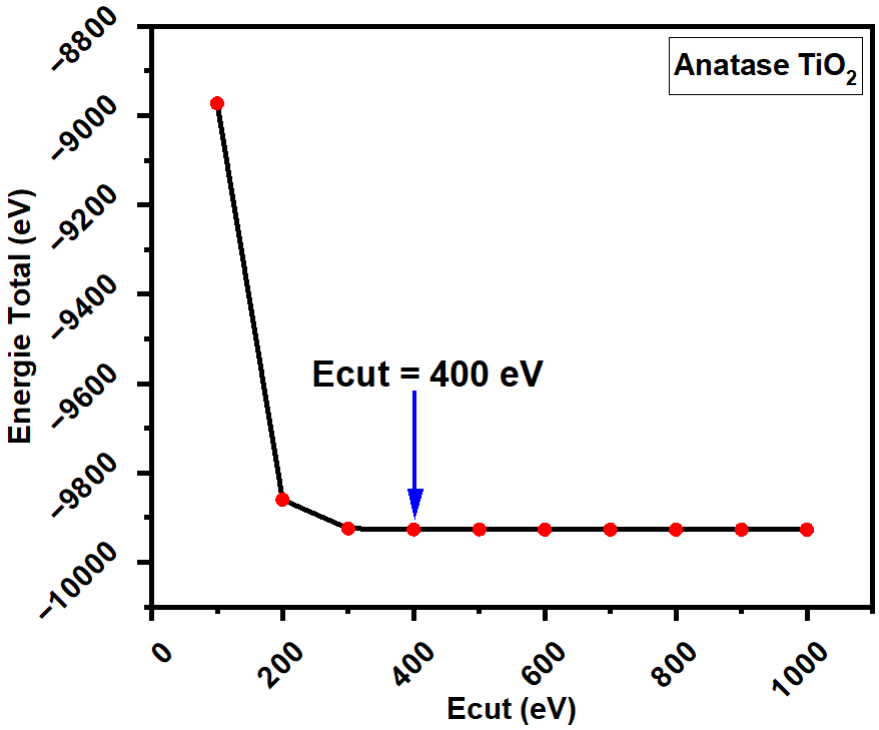
Nous avons réalisé une étude de convergence de l'énergie totale en fonction, d'une part, de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}), et d'autre part, du nombre de points-k dans la zone réduite de Brillouin.

Pour déterminer une valeur optimale de E_{cut} garantissant la stabilité de l'énergie totale du système, nous avons fait varier cette énergie de coupure tout en calculant l'énergie totale correspondante. La courbe représentant l'évolution de l'énergie totale en fonction de E_{cut} a ensuite été tracée afin d'identifier la valeur à partir de laquelle l'énergie se stabilise.

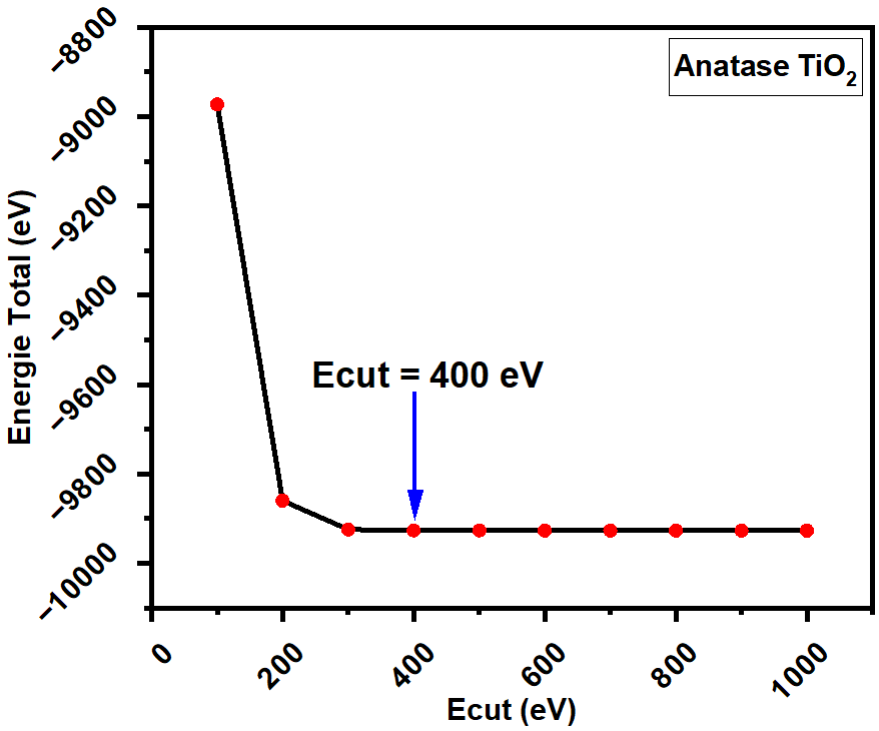
Une fois E_{cut} fixé, nous avons appliqué une procédure analogue pour le maillage de points-k, en testant différentes grilles allant de $1\times1\times1$ à $4\times4\times4$, dans le but d'assurer une convergence fiable dans la première zone de Brillouin.



a)



b)

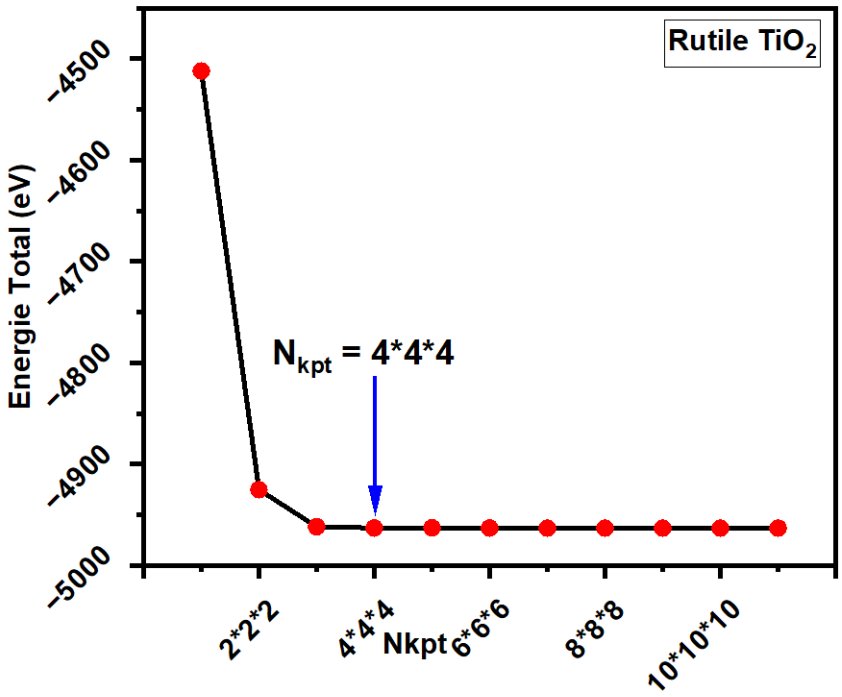


c)

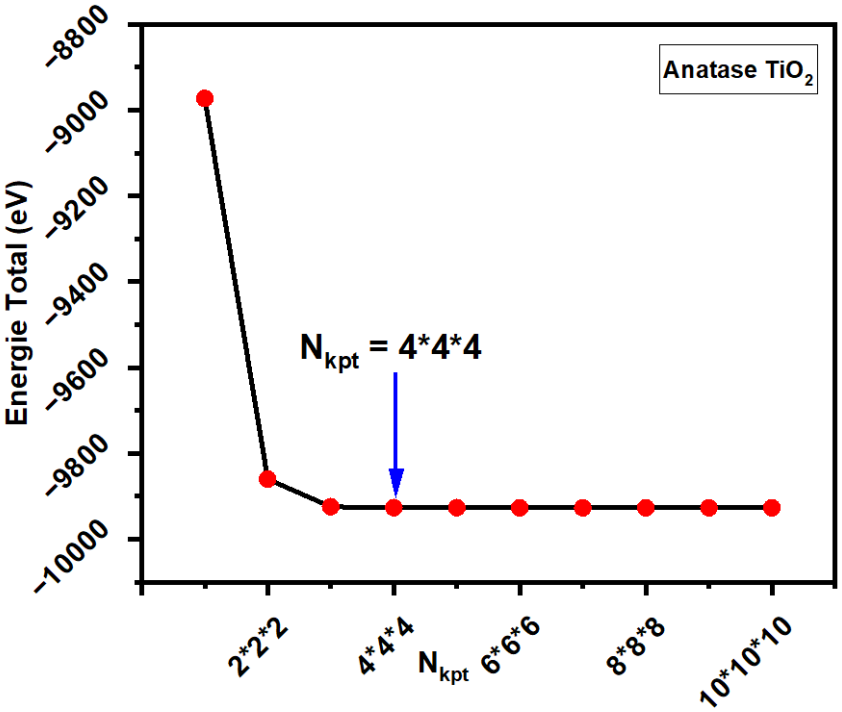
Figure III.1 : convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite

Une fois la valeur optimale de $E_{\text{cut-off}}$ déterminée, fixée ici à 400 eV, nous avons procédé à la seconde étape de l'étude de convergence en faisant varier le maillage des points-k de $1\times1\times1$ à $11\times11\times11$ afin d'améliorer la précision des résultats.

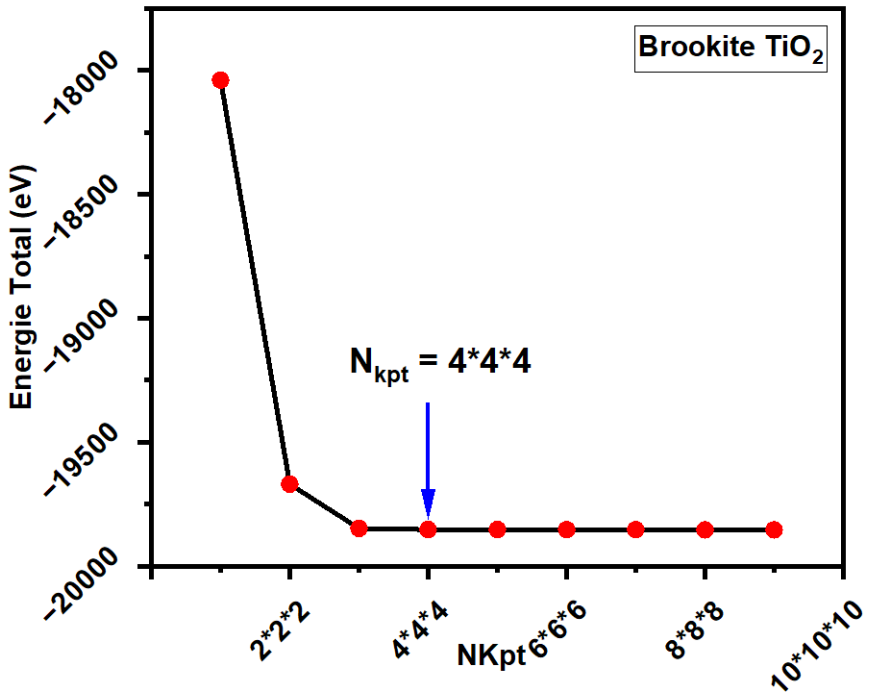
Les effets de cette variation sur l'énergie totale du système sont représentés par les deux courbes illustrées dans la figure III.2.



a)



b)

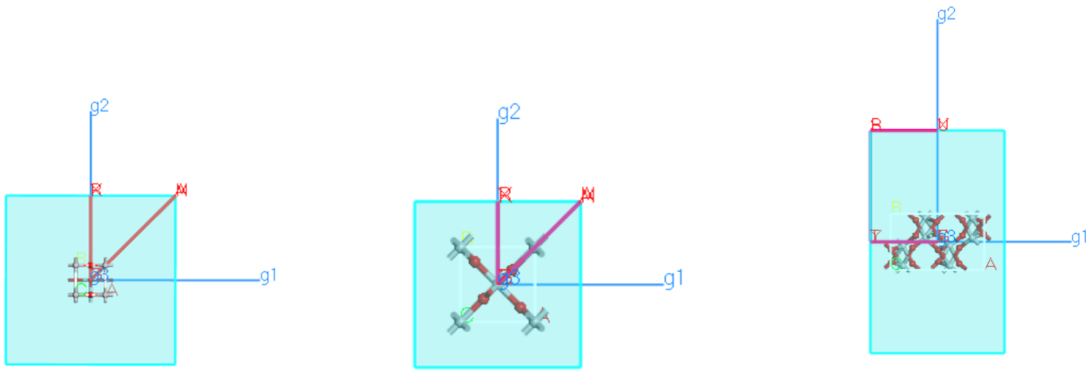


c)

Figure III.2 : La convergence de l'énergie totale en fonction de K-points dans la première zone de Brillouin du TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite.

Les deux valeurs de $E_{Cut-off}$=400 eV et NK-point = 4 × 4 × 4 sont adoptées dans tout le reste des calculs.

La Fig.(III.3) présente la première zone de Brillouin du TiO_2 correspondant aux trois structures cristallines : rutile, anatase et brookite.



a) b) c)

Figure III.3 : La première zone de Brillouin de la structure du composée TiO_2 : a) Phase rutile , b) Phase Anatase et c) Phase Brookite.

La figure III.3 illustre la première zone de Brillouin correspondant aux trois phases cristallines du composé TiO_2 : rutile (a), anatase (b) et brookite (c). Cette représentation est essentielle pour

l'analyse de la structure électronique dans le cadre des calculs ab initio, car elle détermine les directions de haute symétrie le long desquelles les bandes d'énergie sont calculées.

La phase rutile, de symétrie tétragonale, présente une zone de Brillouin caractéristique des réseaux quadratiques avec une haute symétrie cristallographique. Cela permet une définition claire des vecteurs $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$, facilitant l'échantillonnage dans l'espace réciproque.

La phase anatase, également de structure tétragonale mais avec une maille légèrement différente, montre une orientation distincte des vecteurs de base du réseau réciproque. Cette différence, bien que subtile, influence significativement le comportement électronique, notamment dans la dispersion des bandes et la position des minima et maxima de la bande interdite.

Quant à la phase brookite, de symétrie orthorhombique, elle possède une zone de Brillouin plus complexe, avec une anisotropie plus marquée. La géométrie asymétrique de cette phase rend l'échantillonnage en $\vec{k}$ plus délicat, nécessitant un maillage plus dense pour garantir une bonne convergence des résultats électroniques.

Ces différences géométriques ont un impact direct sur la structure de bande calculée, et par conséquent sur les propriétés électroniques et optiques des trois polymorphes du TiO_2. Une analyse comparative détaillée sera présentée dans les sections suivantes, en mettant en évidence l'influence de la structure cristalline sur le comportement semi-conducteur de chaque phase.

From				**To**			
Z :	0.000	0.000	0.500	A :	0.500	0.500	0.500
A :	0.500	0.500	0.500	M :	0.500	0.500	0.000
M :	0.500	0.500	0.000	G :	0.000	0.000	0.000
G :	0.000	0.000	0.000	Z :	0.000	0.000	0.500
Z :	0.000	0.000	0.500	R :	0.000	0.500	0.500
R :	0.000	0.500	0.500	X :	0.000	0.500	0.000
X :	0.000	0.500	0.000	G :	0.000	0.000	0.000

Tableau III.1 : Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase rutile du TiO_2.

Le tableau III.1 présente les coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du TiO_2 en phase de rutile. Ces points, notés Z, A, M, G, R et X, sont essentiels pour tracer la structure de bande électronique à l'aide de la méthode des ondes planes dans un cristal périodique. Le chemin choisi relie successivement ces points de manière à couvrir les directions de symétrie les plus significatives dans l'espace réciproque.

Ce parcours est optimisé pour révéler les transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction. Par exemple, la transition $Z \rightarrow A$ explore les variations de l'énergie électronique dans la direction diagonale de la maille tétragonale, tandis que $G \rightarrow Z$ revient à la direction normale à la surface de Brillouin. Ces directions permettent d'identifier avec précision le caractère direct ou indirect de la bande interdite (E_g) ainsi que la dispersion électronique le long des axes cristallographiques principaux.

Le choix de ces vecteurs est conforme aux conventions cristallographiques utilisées pour les structures tétragonales et permet de comparer directement les résultats obtenus avec ceux rapportés dans la littérature pour des calculs *ab initio* du TiO_2-rutile [6, 7].

From				**To**			
Z :	0.000	0.000	0.500	A :	0.500	0.500	0.500
A :	0.500	0.500	0.500	M :	0.500	0.500	0.000
M :	0.500	0.500	0.000	G :	0.000	0.000	0.000
G :	0.000	0.000	0.000	Z :	0.000	0.000	0.500
Z :	0.000	0.000	0.500	R :	0.000	0.500	0.500
R :	0.000	0.500	0.500	X :	0.000	0.500	0.000
X :	0.000	0.500	0.000	G :	0.000	0.000	0.000

Tableau III.2 : Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase Anatase du TiO_2.

Le tableau III.2 illustre les coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de la phase anatase du TiO_2. Ces points sont essentiels pour le calcul de la structure de bande électronique à l'aide des méthodes *ab initio*, notamment dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le parcours sélectionné commence au point Z, passe successivement par les points A, M, G, puis revient à Z avant de continuer vers R, X et retourner au point Γ (G). Ce trajet couvre les directions cristallographiques les plus pertinentes dans l'espace réciproque, permettant d'explorer la dispersion des bandes d'énergie dans différentes directions de symétrie.

Ce choix de chemin est cohérent avec les conventions cristallographiques associées à la maille tétragonale centrée, caractéristique de la phase anatase. Il permet une analyse fine du comportement électronique, en identifiant les localisations du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction , éléments essentiels pour déterminer la nature du gap électronique (direct ou indirect) et son amplitude.

L'étude de ces transitions dans l'espace k est indispensable pour relier la structure électronique à la réponse optique du matériau, en particulier dans le contexte des applications photovoltaïques et photocatalytiques. Ce parcours a également été adopté dans plusieurs travaux de référence sur l'anatase TiO_2, validant sa pertinence scientifique [6, 7].

From				To			
G :	0.000	0.000	0.000	Z :	0.000	0.000	0.500
Z :	0.000	0.000	0.500	T :	-0.500	0.000	0.500
T :	-0.500	0.000	0.500	Y :	-0.500	0.000	0.000
Y :	-0.500	0.000	0.000	S :	-0.500	0.500	0.000
S :	-0.500	0.500	0.000	X :	0.000	0.500	0.000
X :	0.000	0.500	0.000	U :	0.000	0.500	0.500
U :	0.000	0.500	0.500	R :	-0.500	0.500	0.500

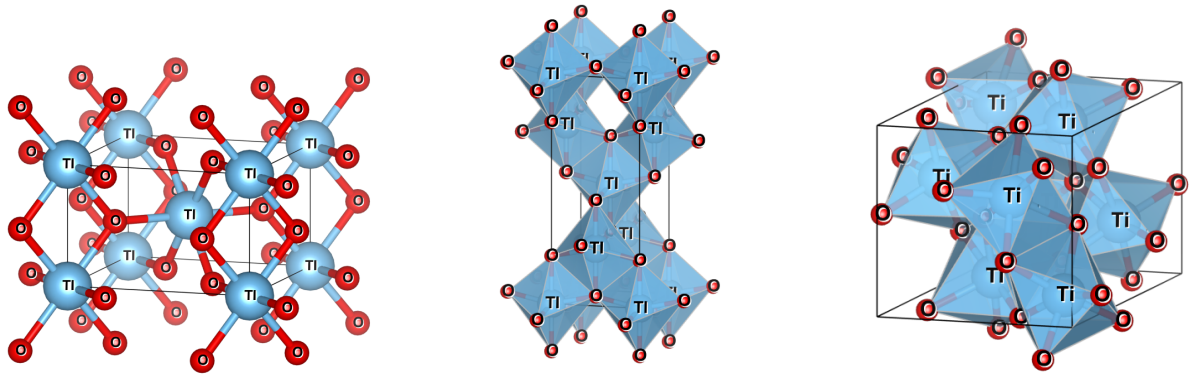
Tableau III.3 : Coordonnées des points de haute symétrie et trajectoire associée dans la zone de Brillouin correspondant à la phase brookite du TiO_2.

Le tableau III.3 présente les coordonnées des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de la phase brookite de TiO_2. Ces points définissent le chemin suivi dans l'espace réciproque pour le calcul de la structure de bande électronique. Cette trajectoire est choisie de manière à couvrir les directions cristallographiques les plus représentatives du système orthorhombique auquel appartient la brookite.

Le parcours débute au point Γ (ou G), centre de la zone de Brillouin, et passe successivement par les points Z, T, Y, S, X, U, et enfin R. Ce chemin inclut les principaux axes de symétrie et permet de capturer les transitions électroniques pertinentes pour l'analyse du comportement électronique du matériau. En particulier, il permet d'identifier les positions relatives du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction , éléments essentiels pour la détermination du type de bande interdite (directe ou indirecte).

Cette construction de la zone de Brillouin est adaptée à la structure orthorhombique de la brookite, qui présente une anisotropie cristallographique marquée. En effet, les vecteurs d'onde associés à ces points permettent d'évaluer l'influence de cette anisotropie sur la dispersion des bandes d'énergie. De telles analyses sont cruciales pour relier la structure cristalline à la réponse électronique et optique du matériau, notamment dans le cadre des applications en conversion d'énergie ou en photocatalyse.

Ce chemin de calcul est conforme aux recommandations standards utilisées dans la littérature pour les oxydes de titane en phase brookite [8, 9], garantissant la comparabilité des résultats obtenus avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques.



a) b) c)

Figure III.4 : Maille élémentaire du TiO_2 qui sont a) rutile, b) anatase et c) brookite.

La figure III.4 présente les trois structures cristallines du TiO_2 : rutile, anatase et brookite.

La phase **rutile** possède une structure quadratique simple, avec une maille élémentaire contenant 2 motifs. Ti^{4+} est coordiné à 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre légèrement déformé, Chaque O^{2-} est coordiné à 3 atomes de Ti.

Groupe d'espace : $P4_2/mnm$

Paramètres de maille : $a = b = 4.594$ Å, $c = 2.959$ Å ; $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. les atomes de Ti occupent les positions $(0,\ 0,\ 0)$ et $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$, tandis que les atomes d'oxygène sont situés en $(x = 0{,}305,\ y = 0{,}305,\ z = 0)$ et $(x = 0{,}195,\ y = 0{,}805,\ z = \frac{1}{2})$ avec symétrie équivalente.

La phase **anatase** possède une structure quadratique centrée, avec une maille élémentaire contenant 4 motifs.Ti^{4+} est dans une coordination octaédrique (6 O), mais avec une déformation plus prononcée que dans le rutile, Chaque O^{2-} reste lié à 3 Ti.

Groupe d'espace : $I4_1/amd$

Paramètres de maille : $a = b = 3.776$ Å, $c = 9.486$ Å ; $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. les ions Ti se trouvent en $(0,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{8})$ et $(0,\ \frac{3}{4},\ \frac{7}{8})$, tandis que les atomes d'oxygène sont placés aux positions $(0,\ \frac{1}{4},\ u)$ et $(0,\ \frac{3}{4},\ 1-u)$, avec $u \approx 0{,}208$ obtenu par relaxation géométrique.

La phase **brookite** présente une structure orthorhombique, avec une maille élémentaire contenant 8 motifs. Ti^{4+} aussi dans une coordination octaédrique (6 O), mais avec une déformation plus prononcée que dans le rutile, Chaque O^{2-} reste lié à 3 Ti.

Les paramètres de maille sont $a \neq b \neq c$, avec des angles $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$.les cations Ti sont localisés en $(0{,}436,\ 0{,}187,\ 0{,}049)$ et $(0{,}064,\ 0{,}813,\ 0{,}951)$. Les anions O occupent six positions distinctes : $(0{,}089,\ 0{,}479,\ 0{,}829)$, $(0{,}911,\ 0{,}521,\ 0{,}171)$, $(0{,}310,\ 0{,}303,\ 0{,}603)$ et $(0{,}690,\ 0{,}697,\ 0{,}397)$.

À la lumière de cette analyse structurale, nous abordons à présent l'étude comparative des propriétés physiques caractéristiques de chaque phase cristalline du TiO_2 : rutile, anatase et brookite.

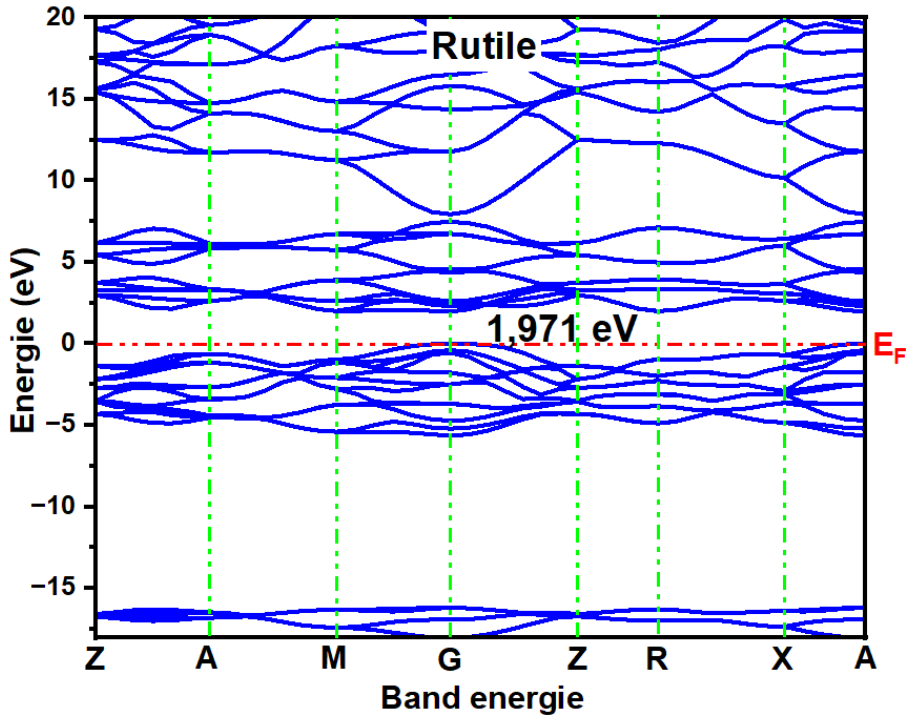
III.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de Titane

Les propriétés électroniques du dioxyde de titane (TiO_2) jouent un rôle déterminant dans ses performances pour des applications telles que les cellules photovoltaïques, la photocatalyse ou les capteurs. L'analyse de la structure de bande, de la densité d'états et de la nature du gap énergétique permet de mieux comprendre le comportement électronique du matériau et d'orienter son optimisation.

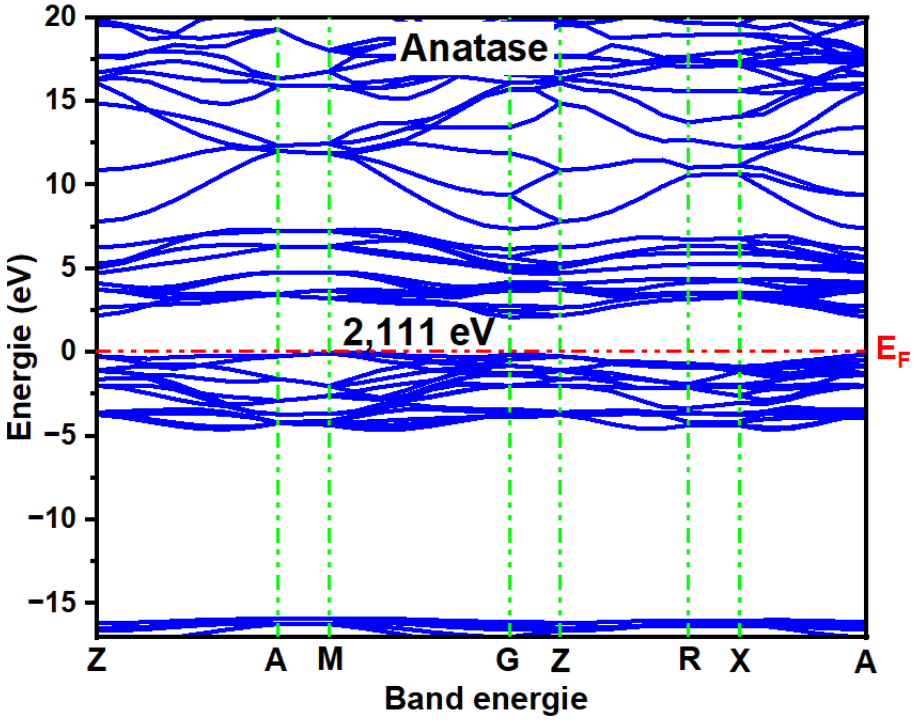
III.2.1 Structure de bandes :

La structure de bande électronique constitue un outil fondamental pour l'analyse des propriétés des semi-conducteurs, notamment la nature et la largeur de la bande interdite. Dans le cas du dioxyde de titane (TiO_2) de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été consacrées à ses différentes phases cristallines. Les valeurs de E_{gap} sont généralement rapportées autour de 3,0 eV pour la phase rutile [10, 11], 3,2 eV pour l'anatase [12] et 3,14 eV pour la brookite [13].

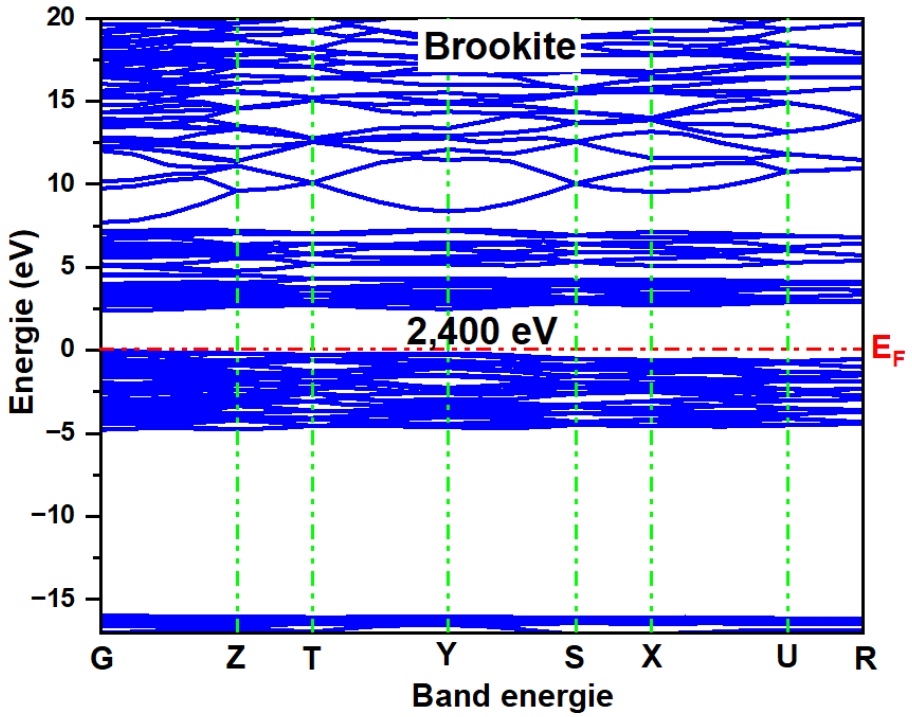
Dans la suite, nous présentons les structures de bandes électroniques obtenues pour les trois phases cristallines du TiO_2 (rutile, anatase et brookite), calculées selon l'approche GGA-PBE. Ces courbes permettent d'identifier la nature du gap (direct ou indirect) ainsi que les caractéristiques de dispersion des bandes de valence et de conduction.



a)



b)



c)

Figure III.5 : Structures de bandes électroniques du composée TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase l'Anatase et c) phase du Brookite.

Les figures (III.5) illustrent les structures de bandes électroniques calculées pour les trois phases cristallines du dioxyde de titane (TiO_2) : rutile, anatase et brookite. Ces courbes ont été obtenues par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT). L'axe des abscisses représente les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, tandis que l'axe des ordonnées indique l'énergie en électron-volt (eV). Le niveau de Fermi E_F, matérialisé par une ligne pointillée rouge, est fixé à 0 eV comme référence, les trois figures ce sont des semi-conducteurs.

La phase rutile présente une bande interdite indirecte d'environ **1,971 eV**, localisée entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction à des vecteurs d'onde $\vec{k}$ différents. La densité d'états associée suggère une faible dispersion autour du gap, traduisant une mobilité électronique relativement réduite.

Pour la phase anatase, la structure de bande révèle également un gap indirect, légèrement plus large, évalué à **2,111 eV**. La bande de conduction y est plus dispersée, indiquant une meilleure mobilité des électrons.

Quant à la phase brookite, elle exhibe la bande interdite la plus large, estimée à environ **2,400 eV**. Cette grande valeur traduit une faible conductivité électronique à température ambiante, mais suggère une stabilité accrue dans des environnements soumis à une forte excitation photonique. Sa structure de bande complexe, en lien avec sa symétrie orthorhombique, pourrait engendrer des propriétés électroniques directionnelles spécifiques.

D'une manière comparative, on peut conclure que :

- La phase **rutile** possède le *gap le plus étroit*, ce qui facilite la conduction mais réduit les performances optiques.
- La phase **anatase** constitue un *compromis optimal* entre largeur de bande interdite et mobilité électronique.
- La phase **brookite** se distingue par un *gap large* et une complexité structurale, ouvrant la voie à des applications spécifiques à haute énergie.

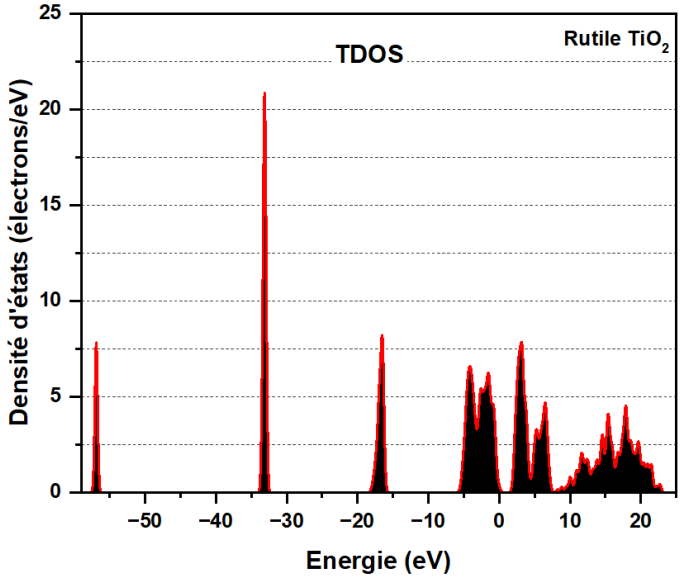
Ces résultats mettent en évidence l'influence déterminante de la structure cristallographique sur les propriétés électroniques du TiO_2, orientant ainsi le choix de la phase en fonction des applications envisagées, notamment dans les domaines du photovoltaïque, de la photocatalyse et de l'optoélectronique.

III.2.2 Densités d'état totale et partielle

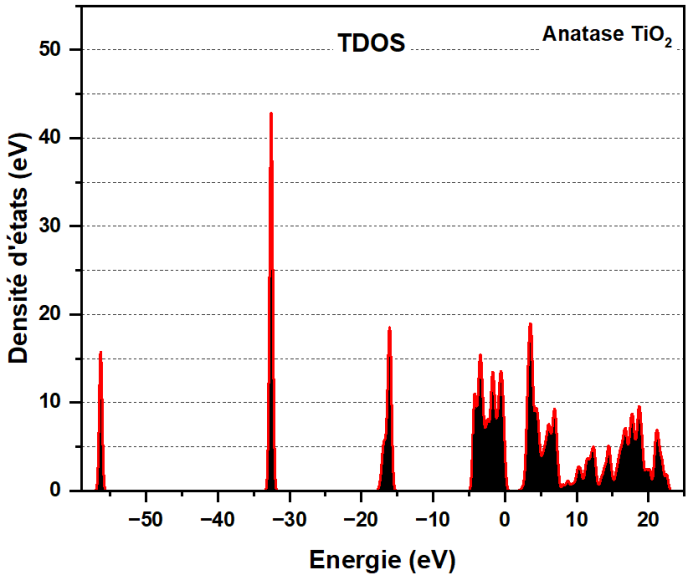
L'analyse de la densité d'états électroniques, qu'elle soit totale (TDOS) ou partielle (PDOS), constitue un outil fondamental pour explorer la structure électronique des matériaux semi-conducteurs. Elle permet non seulement de visualiser la distribution des niveaux d'énergie disponibles, mais aussi d'identifier les contributions orbitalaires spécifiques (s, p, d) des atomes constituants.

Plusieurs études antérieures [10, 14, 15, 16] ont mis en évidence que, dans le TiO_2, les états de valence sont dominés par les orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction

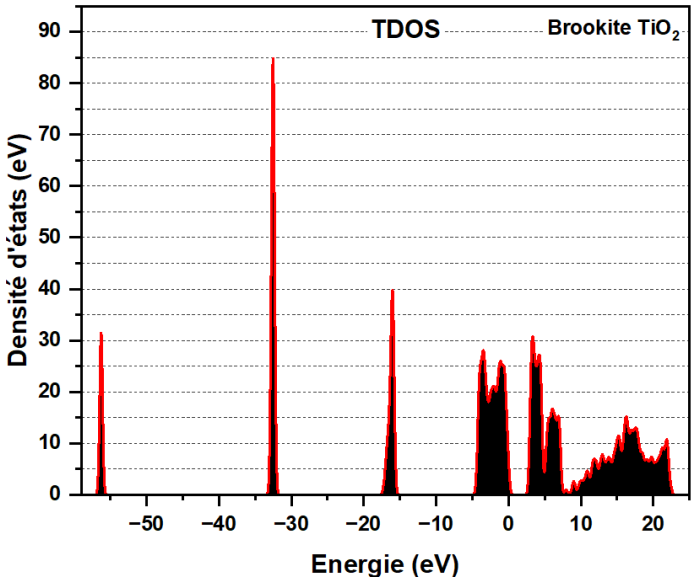
est principalement issue des orbitales 3d du titane. Dans ce qui suit, nous présentons les courbes TDOS et PDOS obtenues pour les phases anatase, rutile et brookite, à partir de calculs ab initio effectués avec l'approche GGA-PBE.



a)

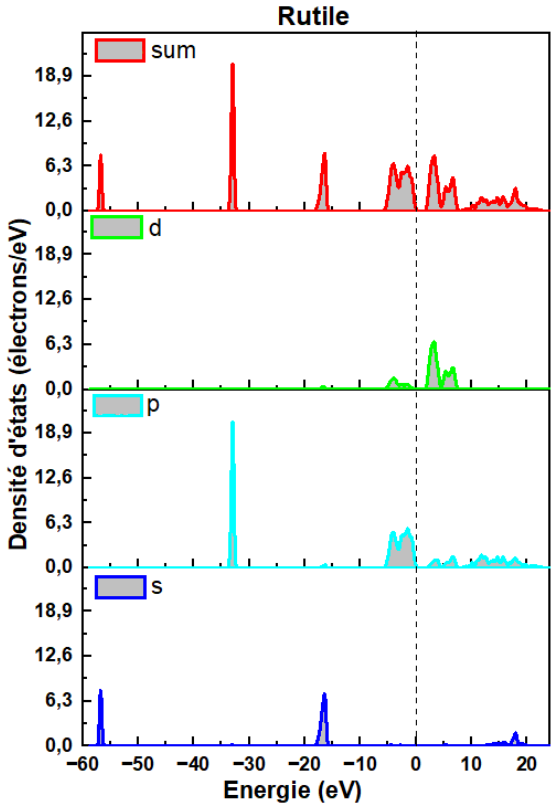


b)

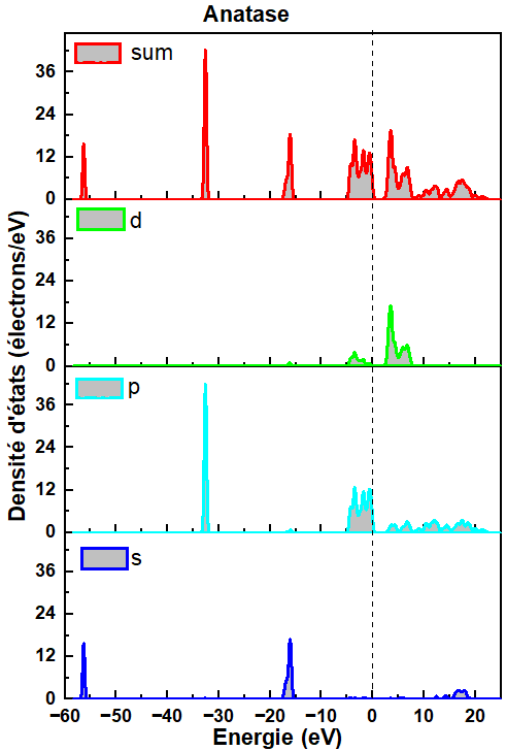


c)

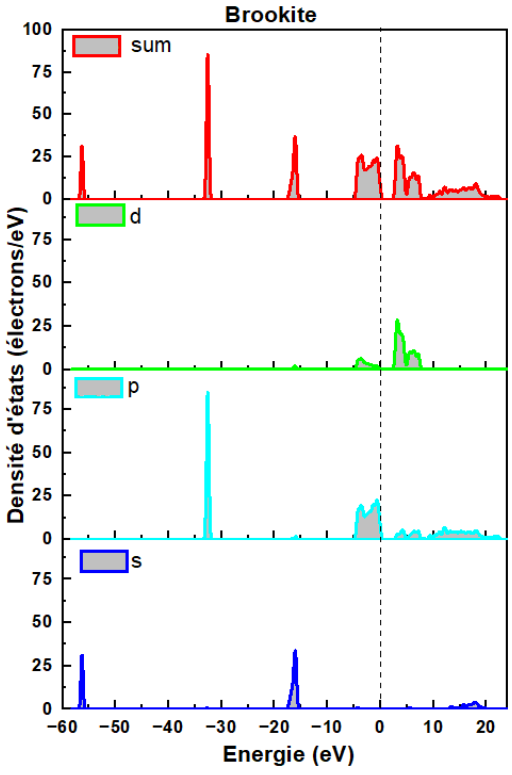
Figure III.6 : Densité totales des états électroniques du TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase d'Anatase et c) phase du Brookite.



a)



b)



c)

Figure III.7 : Densité partielles des états électroniques du TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase d'Anatase et c) phase du Brookite.

Les courbes de densité d'états électroniques (TDOS) et de densité d'états partielles (PDOS) obtenues pour les 3 phases cristallines du TiO_2 d'anatase , rutile et brookite, permettent de caractériser finement leur structure électronique. Ces résultats sont issus de calculs ab initio utilisant l'approximation GGA-PBE.

La Phase Rutile montre que La TDOS révèle une bande de valence bien marquée entre -7 eV et 0 eV, et une bande de conduction au-delà du niveau de Fermi, confirmant la nature semi-conductrice. La PDOS montre que la bande de valence est dominée par les orbitales *2p* de l'oxygène, tandis que la bande de conduction est principalement constituée des orbitales *3d* du titane. La contribution des orbitales *s* reste marginale et localisée dans les états profonds. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [14, 15].

La Phase Anatase montre que La densité d'états totale indique un écart énergétique légèrement plus large que celui observé dans la phase rutile. Sur le plan orbitalaire, la PDOS met en évidence une structure similaire : orbitales *p(O)* pour la bande de valence et *d(Ti)* pour la bande de conduction. Toutefois, on observe une plus grande densité d'états à proximité du niveau de Fermi, ce qui peut favoriser une meilleure mobilité électronique. Cette caractéristique rend la phase anatase particulièrement adaptée aux applications photocatalytiques.

La Phase Brookite montre que La TDOS de la brookite présente des pics plus intenses dans la bande de valence et une structure plus complexe. La PDOS révèle une forte contribution des orbitales *3d* du titane dans la bande de conduction, tandis que les orbitales *2p* de l'oxygène dominent la bande de valence. Comparée aux deux autres phases, la brookite montre une densité d'états plus élevée, ce qui peut influencer ses propriétés optoélectroniques de manière différente, bien que cette phase soit moins étudiée expérimentalement.

Pour les trois phases, le comportement semi-conducteur est clairement mis en évidence. La structure électronique observée confirme que la bande de valence provient essentiellement des orbitales *2p* de l'oxygène, tandis que la bande de conduction résulte des orbitales *3d* du titane, ce qui est typique des oxydes métalliques de transition. Les variations entre les phases en termes de largeur du gap et d'intensité des pics électroniques traduisent l'effet de la symétrie cristalline sur la densité d'états. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs [16].

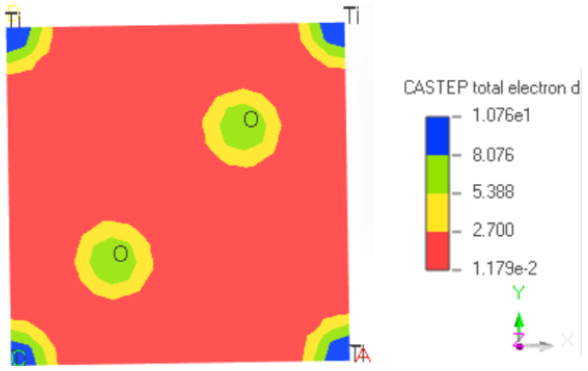
Ainsi, l'étude conjointe de la TDOS et de la PDOS permet non seulement d'identifier la nature du gap énergétique, mais aussi de mieux comprendre les interactions orbitalaires qui régissent les propriétés électroniques du TiO_2 dans ses différentes phases.

III.2.3 Densité de charges :

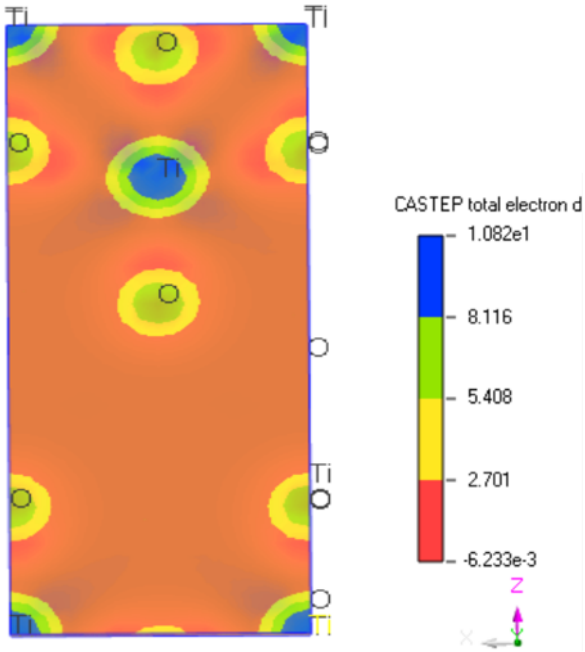
L'étude de la distribution de la densité électronique permet d'analyser la nature des liaisons chimiques et la répartition spatiale des électrons dans les structures cristallines. Elle complète l'analyse de la structure de bande et de la densité d'états (TDOS et PDOS) en fournissant une visualisation directe des zones de forte et faible concentration électronique.

Dans le cas du TiO_2, plusieurs travaux [17, 18] ont montré que la distribution électronique varie selon la phase cristalline (rutile, anatase ou brookite), ce qui influence directement les propriétés optoélectroniques du matériau.

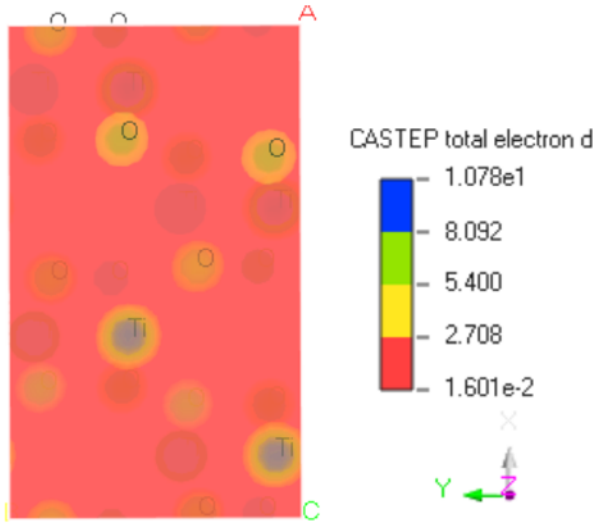
Nous présentons ci-dessous les cartographies de densité électronique calculées par la méthode CASTEP pour les trois phases du TiO_2, afin de comparer la localisation des électrons et d'évaluer la nature ionique ou covalente des liaisons Ti–O.



a)



b)



c)

Figure III.8 : Distribution de la densité électronique dans les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'anatase et c)phase du brookite.

La figure III.8 illustre la distribution de la densité électronique totale dans les phases cristallines rutile, anatase et brookite du TiO_2, telle que calculée par la méthode CASTEP. Cette représentation permet d'analyser la répartition des électrons autour des atomes, révélant ainsi la nature des liaisons chimiques au sein du cristal.

On observe pour La Phase Rutile une concentration importante de densité électronique autour des atomes d'oxygène, avec une répartition sphérique relativement homogène. Cela suggère un caractère partiellement ionique des liaisons Ti–O, typique de la structure tétragonale du rutile. La densité autour du titane est moins marquée, indiquant une moindre localisation des électrons.

La Phase Anatase de La densité électronique montre une distribution plus asymétrique, avec une concentration plus marquée entre les atomes de titane et d'oxygène. Cette répartition traduit une plus grande hybridation entre les orbitales 2p de l'oxygène et 3d du titane, ce qui confère aux liaisons un caractère légèrement plus covalent que dans le rutile. Ce comportement pourrait expliquer les meilleures performances photocatalytiques de la phase anatase.

La Phase Brookite de La densité électronique de la brookite est plus diffuse et complexe, ce qui reflète la faible symétrie de sa structure orthorhombique. Les zones de haute densité restent localisées autour des atomes d'oxygène, mais présentent une géométrie moins régulière. Cela suggère une combinaison de caractères ioniques et covalents dans les liaisons Ti–O.

La distribution de la densité électronique confirme les tendances observées dans l'analyse de la densité d'états (TDOS et PDOS) : les orbitales 2p(O) dominent les zones de haute densité dans la valence, et les orbitales 3d(Ti) dans la conduction. marquée dans la phase anatase pourrait contribuer à une meilleure séparation des charges photogénérées, avantageuse pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques.

III.3 Propriétés mécaniques du TiO_2

Les propriétés mécaniques d'un matériau, en particulier ses caractéristiques élastiques, traduisent sa capacité à résister aux déformations lorsqu'il est soumis à une contrainte externe. Ces propriétés sont décrites par le C_{ij}, qui relie la contrainte mécanique σ_{ij} à la déformation ε_{kl} selon la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$$

III.3.1 Constants élastiques C_{ij}

Les constantes élastiques C_{ij} sont des paramètres fondamentaux permettant d'évaluer la rigidité, la stabilité mécanique et la résistance à la déformation d'un matériau sous l'effet de contraintes externes. les calculs précédent[19], théorique[20, 21]et Expérimentales[22, 23]relatifs aux C_{ij}.

Le C_{ij} décrit la réponse mécanique du matériau sous l'effet de contraintes appliquées. Le calcul des constantes élastiques de nos composés se fait l'aide le code CASTEP Pour le matériau (TiO_2) pour la phase rutile, Anatase et Brookite , le tenseur s'écrit en unités de GPa :

• Rutile TiO_2

$$C_{ijkl}(GPa) = \begin{pmatrix} 268.64490 & 141.27575 & 139.39805 & 0 & 0 & 0 \\ 141.27575 & 268.64490 & 139.39805 & 0 & 0 & 0 \\ 139.39805 & 139.39805 & 473.22085 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 121.96065 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 121.96065 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 208.62405 \end{pmatrix}$$

$$S_{ijkl}(1/GPa) = \begin{pmatrix} 0.0054509 & -0.0024003 & -0.0008987 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0024003 & 0.0054509 & -0.0008987 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0008987 & -0.0008987 & 0.0026426 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0081994 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0081994 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0047933 \end{pmatrix}$$

• Anatase TiO_2

$$C_{ijkl}(GPa) = \begin{pmatrix} 301.8385 & 158.9141 & 144.74075 & 0 & 0 & 0 \\ 158.9141 & 301.8385 & 144.74075 & 0 & 0 & 0 \\ 144.74075 & 144.74075 & 213.22915 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -116.87405 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -116.87405 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 59.76735 \end{pmatrix}$$

$$S_{ijkl}(1/GPa) = \begin{pmatrix} 0.0053905 & -0.0016062 & -0.0025688 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0016062 & 0.0053905 & -0.0025688 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0025688 & -0.0025688 & 0.0081772 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.0085562 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0085562 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0167315 \end{pmatrix}$$

• Brookite TiO_2

$$C_{ijkl}(GPa) = \begin{pmatrix} 289.17220 & 132.44920 & 141.21093 & 0 & 0 & 0 \\ 132.44920 & 301.12015 & 129.08940 & 0 & 0 & 0 \\ 141.21093 & 129.08940 & 271.38030 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 95.73290 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 91.56580 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 68.42440 \end{pmatrix}$$

$$S_{ijkl}(1/GPa) = \begin{pmatrix} 0.0050526 & -0.0013759 & -0.0019746 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0013759 & 0.0045463 & -0.0014466 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0019746 & -0.0014466 & 0.0054005 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0104457 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0109211 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0146147 \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques C_{ij} représentent les réponses mécaniques fondamentales d'un cristal soumis à une déformation. Dans le cas du TiO_2, les 3 phases d'anatase, rutile et brookite présentent des comportements mécaniques distincts, révélés à travers les matrices C_{ij} calculées par la méthode *ab initio*.

Phase Rutile pour La matrice montre une anisotropie modérée. La constante $C_{33} = 473$ GPa est significativement plus élevée que C_{11} et C_{22} (environ 269 GPa), indiquant une rigidité accrue

le long de l'axe *c*. Les composantes de cisaillement $C_{44} = C_{55} = 121$ GPa et $C_{66} = 208.6$ GPa confirment une bonne résistance au cisaillement. Ce comportement traduit un solide mécaniquement robuste et isotrope dans le plan (*a,b*), mais plus rigide dans la direction *z*.

La Phase Anatase présente une très forte rigidité plane, avec $C_{11} = C_{22} = 301.8$ GPa, mais une résistance beaucoup plus faible au cisaillement $C_{44} = C_{55} = -116.9$ GPa. Cela traduit une faible capacité à résister aux efforts transversaux, ce qui est typique d'un matériau semi-flexible dans certaines directions. En comparaison au rutile, l'anatase est plus rigide dans le plan, mais bien moins dans le cisaillement.

La Phase Brookite pour La matrice C_{ij} révèle une forte anisotropie. Par exemple, $C_{22} = 301$ GPa alors que $C_{11} = 289$ GPa, ce qui reflète un comportement mécanique très directionnel. De plus, les valeurs de cisaillement $C_{44} = 95.7$ GPa, $C_{55} = 91.6$ GPa et $C_{66} = 68.4$ GPa sont relativement faibles, indiquant une plus grande flexibilité que les deux autres phases. Les résultats de

Phase	C_{11} **(GPa)**	C_{12} **(GPa)**	C_{13} **(GPa)**	C_{33} **(GPa)**	C_{44} **(GPa)**	C_{66} **(GPa)**	**Anisotropie**	**Rigidité**
Rutile	268.64	141.28	139.40	473.22	121.96	208.62	Moyenne	Élevée
Anatase	301.83	158.91	144.74	213.22	-116.87	59.76	Élevée	Modérée
Brookite	289.17	132.44	141.21	271.38	95.73	68.42	Forte	Faible

Tableau III.4 : Valeurs comparatives des constantes élastiques principales des différentes phases de TiO_2

constantes élastiques montrent que la phase **rutile** de TiO_2 est la plus rigide, notamment dans la direction *c*, ce qui la rend particulièrement stable mécaniquement. En revanche, la phase **anatase**, bien que très rigide dans le plan, montre une faible résistance au cisaillement. Quant à la phase **brookite**, elle présente une anisotropie marquée et une rigidité plus faible, expliquant son utilisation plus limitée dans les applications structurelles.

III.3.2 Module de Young

Le module de Young est une propriété mécanique essentielle qui caractérise la rigidité d'un matériau soumis à une contrainte axiale. Exprimé en gigapascals (GPa), il dépend principalement de l'énergie de liaison entre les atomes, de la nature des forces de rappel élastiques et de la structure cristalline du matériau.

Le tableau suivant présente les valeurs calculées du module de Young selon les directions cristallographiques X, Y et Z pour les 3 phases principales de TiO_2 : rutile, anatase et brookite, sur la base des résultats issus des calculs ab initio.

Module de Young(GPa)			
Axis	Rutile	Anatase	Brookite
X	183.45454	185.51173	197.91766
Y	183.45454	185.51173	219.95920
Z	378.41315	122.29145	185.16929

Tableau III.5 : Module de Young des différentes formes de TiO_2 (Rutile, Anatase, Brookite)

Les résultats de tableau III.5 présente clairement les différences de rigidité directionnelle entre les 3 phases cristallines du TiO_2.

La phase Rutile présente un module de Young identique dans les directions X et Y (183.06 GPa), mais il devient nettement plus élevé dans la direction Z (378.41 GPa). Cela indique une plus grande rigidité le long de l'axe cristallographique *c*, en cohérence avec la forte valeur de C_{33} observée dans la matrice des constantes élastiques.

On observe pour la Phase Anatase une rigidité exceptionnellement élevée dans le plan (X et Y), avec une valeur de 409.06 GPa, ce qui est supérieur à celle du rutile. En revanche, la rigidité diminue dans la direction Z (286.70 GPa), ce qui traduit un comportement mécanique plus anisotrope et directionnel. Ce type de comportement peut être associé à une structure plus ouverte le long de l'axe *c*.

La phase brookite présente une grande variation entre les directions. Le module de Young est faible selon X (96.11 GPa), moyen selon Z (181.26 GPa), et élevé selon Y (295.03 GPa). Cette forte anisotropie est caractéristique de la complexité de sa structure orthorhombique, ce qui limite son usage dans les applications où une rigidité homogène est requise.

La phase anatase est la plus rigide dans le plan, alors que le rutile est le plus rigide dans la direction Z. La brookite, quant à elle, présente des propriétés mécaniques les plus anisotropes et les moins homogènes, ce qui la rend mécaniquement moins stable pour les applications structurales.

III.3.3 Propriétés mécaniques des différentes formes de TiO_2

	Rutile	Anatase	Brookite
Compressibility (1/GPa)	0.00605	0.00492	0.00736
Bulk modulus (GPa)	165.29052 $\pm$ 12.800	203.35828 $\pm$ 22.174	135.80952 $\pm$ 19.238
Elastic Debye temperature (K)	719.33285	595.53955	540.78996
Averaged sound velocity (m/s)	5309.93653	4552.71198	4101.84394

Tableau III.6 : Propriétés physiques des différentes formes de TiO_2 (Rutile, Anatase, Brookite)

Le tableau III.6 présente un ensemble de propriétés physiques clés permettant de comparer la stabilité mécanique, la réponse à la compression et le comportement vibratoire des trois phases

cristallines du TiO_2.

La compressibilité est inversement proportionnelle au module de compressibilité isostatique (bulk modulus). La phase anatase présente le plus faible coefficient de compressibilité (0.00492 GPa^{-1}), ce qui indique qu'elle est la moins compressible, donc la plus rigide sous pression isotrope. Le module de bulk y est le plus élevé (203.36 GPa), ce qui confirme cette observation. À l'inverse, la phase brookite est la plus compressible (0.00736 GPa^{-1}) avec le plus faible module de bulk (135.81 GPa), ce qui la rend plus sensible aux déformations volumiques.

La température de Debye élastique donne une idée sur la stabilité thermique et la dynamique vibrationnelle des réseaux cristallins. Le rutile affiche la température de Debye la plus élevée ($719\ K$), ce qui témoigne de sa plus grande rigidité et d'un spectre phononique plus étendu. Cela implique également une meilleure capacité à transporter la chaleur par vibrations. La brookite présente la valeur la plus basse, suggérant une structure moins rigide au niveau atomique.

La vitesse moyenne du son est directement liée à la rigidité élastique du matériau. Le rutile montre la plus grande vitesse (5309 m/s), suivi de l'anatase et enfin de la brookite. Cette tendance suit de près celle du module de bulk et reflète bien la cohérence entre rigidité mécanique et propagation des ondes acoustiques dans le solide.

La phase rutile combine une faible compressibilité, une température de Debye élevée et une grande vitesse du son, ce qui en fait la plus stable mécaniquement et thermiquement. L'anatase, bien que légèrement moins rigide que le rutile, reste très performante. La brookite, en revanche, montre une structure plus souple et moins stable, ce qui limite son usage dans des environnements mécaniquement ou thermiquement exigeants.

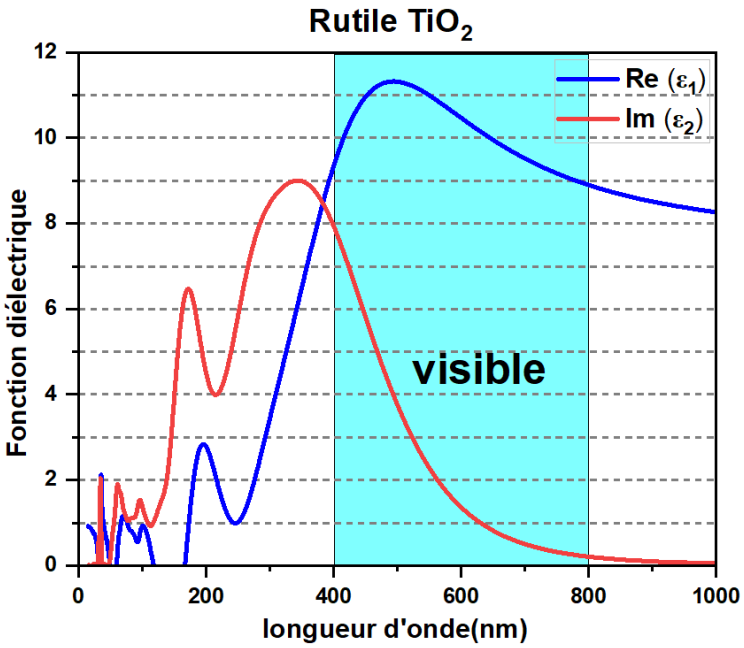
III.4 Propriétés optiques de TiO_2

Les propriétés optiques de TiO_2 concernent son comportement de différentes longueurs d'onde de lumière, notamment dans les domaines visible et ultraviolet. Ces propriétés incluent la réflexion et la transmission de la lumière, l'absorption des longueurs d'onde, surtout dans l'ultraviolet, ainsi que l'indice de réfraction, qui décrit la manière dont la lumière se plie en traversant le matériau. L'oxyde de titane diffuse également la lumière, ce qui est crucial pour des applications comme les revêtements anti-reflets et les cellules solaires. Enfin, il possède des propriétés photoélectriques et photocatalytiques, lui permettant de générer des électrons et des trous sous l'effet de la lumière, ce qui est exploité dans des technologies comme la photocatalyse et la conversion de l'énergie solaire.

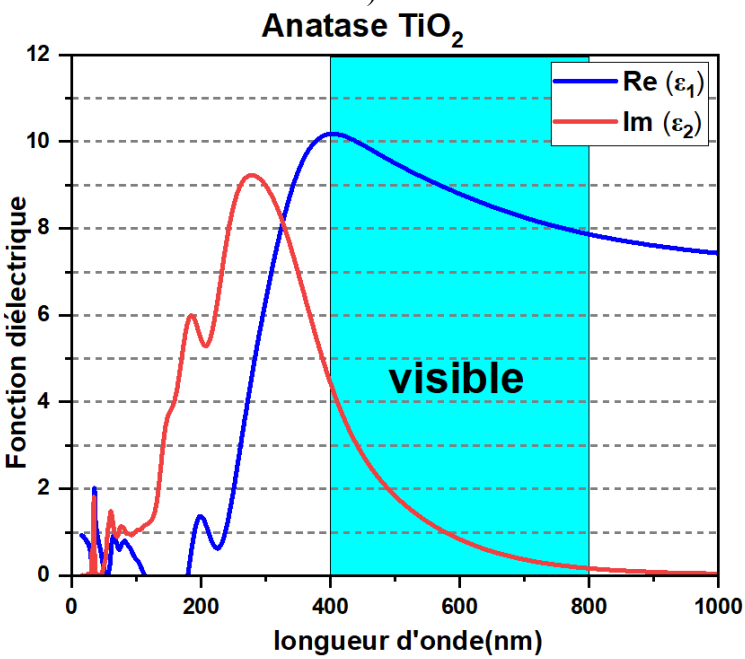
III.4.1 Constants diélectriques

La fonction diélectrique complexe, composée de ses parties réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2), joue un rôle fondamental dans la compréhension des propriétés optiques d'un matériau, no-

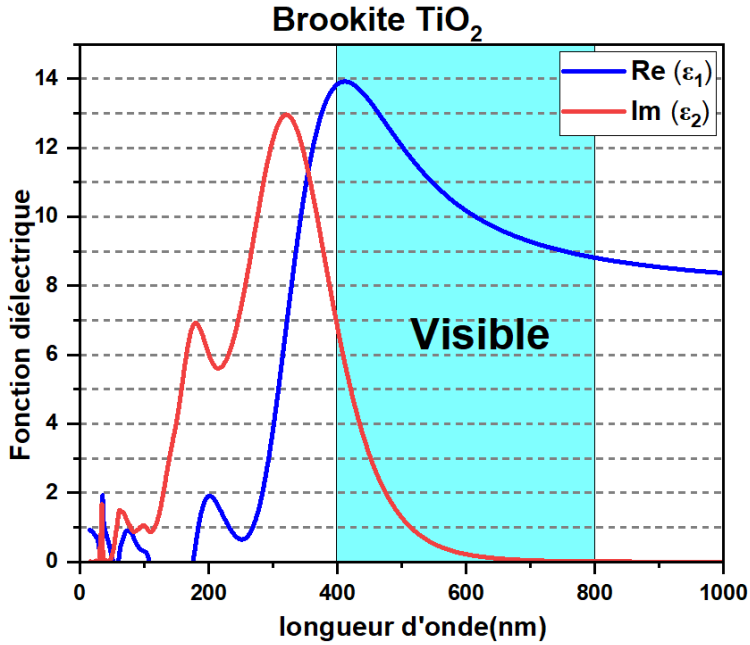
tamment dans l'interaction avec le rayonnement électromagnétique. Elle permet d'analyser le comportement de la polarisation électronique et les mécanismes d'absorption optique. Plusieurs travaux antérieurs, comme ceux de [24], ont montré l'importance de l'étude de cette fonction pour évaluer les performances des oxydes métalliques dans les dispositifs optoélectroniques. Les courbes suivantes représentent l'évolution de ε_1 et ε_2 en fonction de la longueur d'onde pour les trois phases du TiO_2 (Rutile, Anatase et Brookite), calculées à partir des résultats ab initio. L'analyse détaillée est présentée ci-après.



a)



b)



c)

Figure III.9 : les courbes de fonction diélectrique des trois phases principales dans les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite .

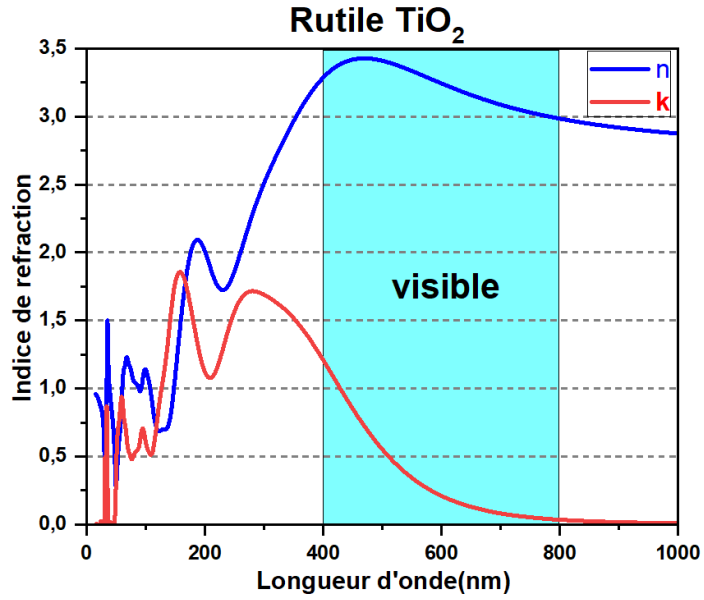
Dans cette étude, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ a été calculée pour les 3 phases cristallines du TiO_2 d'anatase, rutile et brookite. La partie réelle ε_1, qui décrit la capacité du matériau à se polariser sous l'effet d'un champ électrique, présente un pic maximal d'environ (11.5) pour la phase rutile, indiquant une bonne polarisation électronique. Ce maximum est légèrement plus faible dans la phase anatase ($\sim$ 10.3), alors que la phase brookite affiche la valeur la plus élevée ($\sim$ 14), traduisant une forte réponse diélectrique dans le domaine UV.

Quant à la partie imaginaire ε_2, qui représente l'absorption du rayonnement électromagnétique, elle révèle une activité significative dans l'ultraviolet pour les trois phases, avec des pics centrés autour de 350 nm. Cette absorption diminue progressivement pour des longueurs d'onde plus élevées, ce qui est caractéristique d'un comportement diélectrique typique. La phase anatase montre une décroissance plus rapide de ε_2, ce qui reflète une transparence accrue dans le domaine visible, un atout pour les applications photovoltaïques. À l'inverse, le rutile et le brookite conservent des valeurs plus élevées sur une plage spectrale plus large, indiquant une absorption plus étendue, particulièrement utile dans des dispositifs optiques ou photocatalytiques.

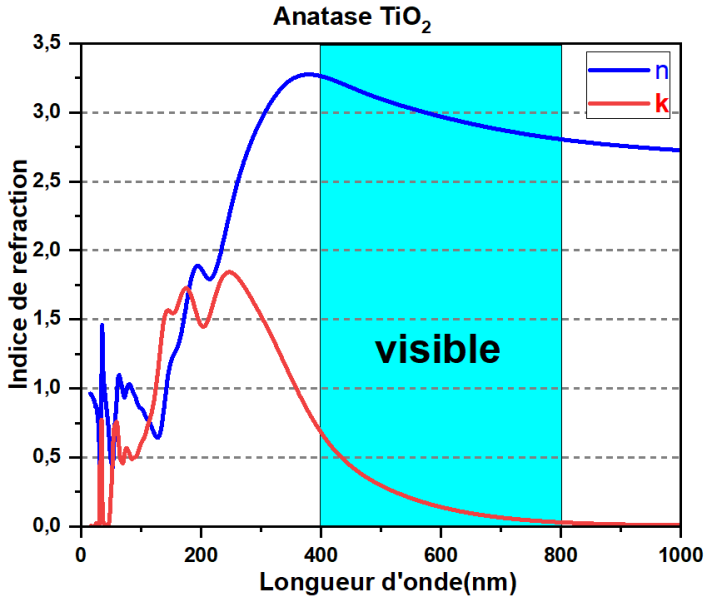
Ainsi, les différences observées dans la réponse diélectrique confirment l'influence directe de la structure cristalline sur les propriétés optiques du TiO_2, chaque phase présentant un comportement particulier pouvant être exploité selon l'application visée, qu'il s'agisse de cellules solaires, de revêtements antireflet, ou de capteurs optoélectroniques.

III.4.2 Indice de réfraction complexe

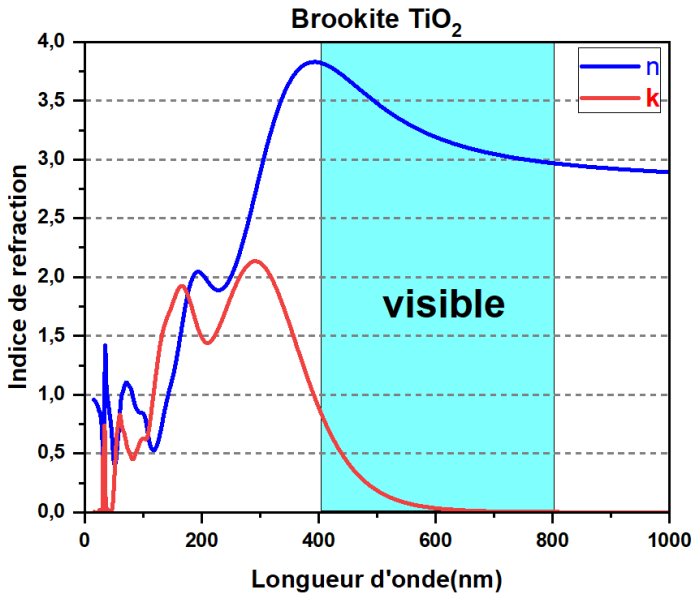
Les indices de réfraction n et les coefficients d'extinction k sont essentiels pour caractériser les propriétés optiques des matériaux. Leur évolution en fonction de la longueur d'onde permet d'évaluer l'interaction lumière-matière. Des études antérieures telles que celles de [25] et [26] ont mis en évidence la dépendance de ces paramètres à la phase cristalline du TiO_2. Les figures ci-dessous présentent les courbes simulées de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour les phases rutile, anatase et brookite.Les indices de réfraction statiques obtenus n_0 = 0,96 pour le rutile, $n_0 = 0,95$ pour l'anatase et $n_0 = 0,94$ pour la brookite confirment une bonne transparence optique globale du TiO_2.



a)



b)



c)

Figure III.10 : Indice de réfraction pour les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite .

Les courbes ci-dessus illustrent l'évolution des indices optiques, réel n (indice de réfraction) et imaginaire k (coefficient d'extinction), des trois phases cristallines du TiO_2 : rutile, anatase et brookite. Ces paramètres optiques, dérivés directement de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, traduisent la réponse du matériau à l'interaction avec le rayonnement électromagnétique.

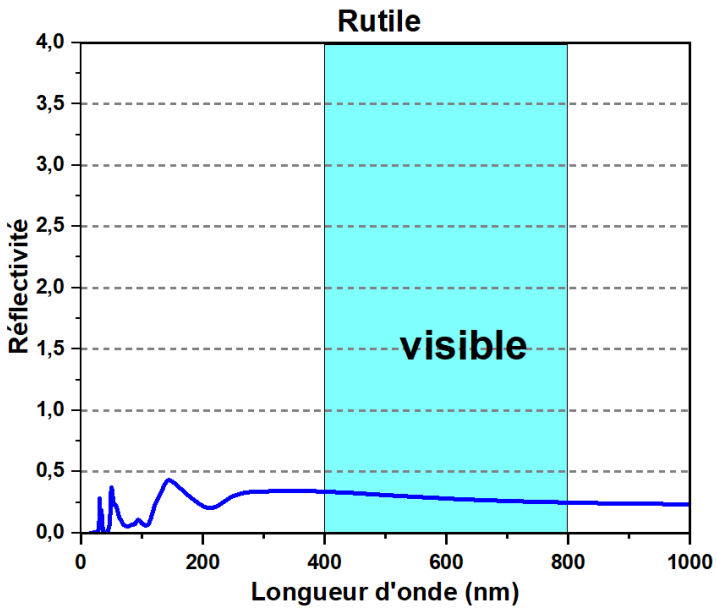
On remarque tout d'abord que pour chaque phase, l'indice de réfraction $n(\lambda)$ atteint un maximum dans l'ultraviolet proche (entre 200 nm et 400 nm), suivi d'une décroissance progressive vers une valeur asymptotique dans l'infrarouge. Cette tendance est caractéristique des semi-conducteurs où la polarisation électronique est dominante à basse énergie. La phase brookite affiche la valeur maximale de n, avoisinant 3.8, tandis que le rutile et l'anatase présentent respectivement des pics autour de 3.4 et 3.2, confirmant une réponse optique plus intense dans la phase brookite.

Concernant le coefficient k, associé à l'absorption optique, on observe un comportement similaire dans les trois cas : un pic marqué dans l'UV suivi d'une chute rapide vers zéro. Cela indique que l'absorption significative se situe dans la zone de transition inter-bandes, ce qui est cohérent avec les bandes interdites calculées précédemment. La largeur du pic de k ainsi que sa position sont légèrement décalées entre les trois phases, ce qui reflète les différences de structure de bande et de densité d'états électroniques. la phase brookite possède une polarisation plus élevée, tandis que l'anatase est plus transparente à longueurs d'onde élevées, ce qui pourrait guider leur choix pour des applications optoélectroniques spécifiques telles que les cellules photovoltaïques ou les dispositifs UV.

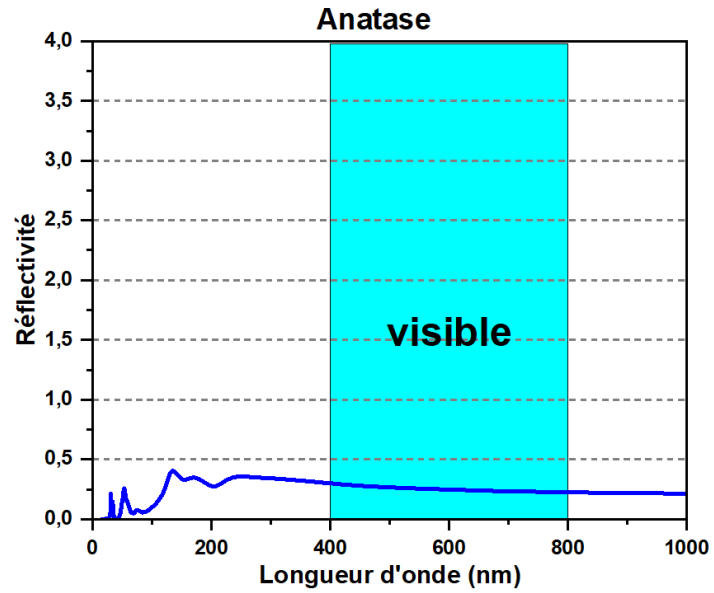
III.4.3 Réflectivité

Les propriétés optiques du matériau TiO_2 passe par l'analyse de leur réflectivité spectrale. Cette propriété, qui décrit la capacité d'un matériau à réfléchir la lumière en fonction de la longueur d'onde incidente, joue un rôle déterminant dans les applications photovoltaïques, photocatalytiques et optoélectroniques [27, 6]. Des travaux antérieurs ont mis en évidence des différences notables entre les phases cristallines de TiO_2, tant en termes de bandes interdites que de réponse optique dans le domaine UV-visible [28, 29].

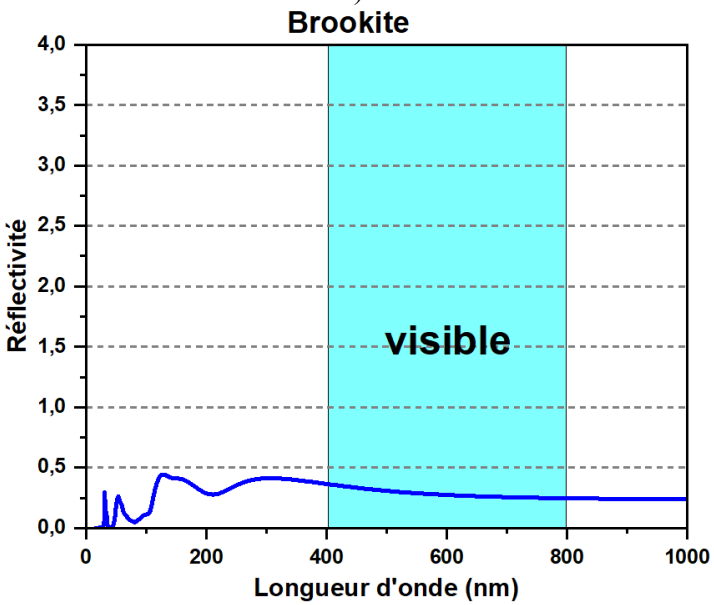
Les figures suivantes présentent les courbes de la réflectivité optique des phases Rutile, Anatase et Brookite obtenues par des calculs ab initio via la méthode GGA-PBE. L'analyse détaillée de ces résultats sera discutée dans les paragraphes qui suivent.



a)



b)



c)

Figure III.11 : Réfléctivité en fonction de longueur d'onde pour les structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite .

Les courbes de réflectivité simulées pour les trois phases cristallines du TiO_2 d'anatase, rutile, et brookite. révèlent des caractéristiques optiques distinctes, influencées par la structure cristallographique et la nature du gap électronique. On remarque, dans toutes les phases, une décroissance rapide de la réflectivité dans la région de l'ultraviolet, suivie d'une stabilisation dans le domaine visible et infrarouge.

Dans la zone UV (longueurs d'onde inférieures à 400 nm), un pic de réflectivité est observé, indiquant une forte interaction photon-matière à ces énergies. Ce comportement est typique des matériaux présentant des transitions électroniques interbandes dans cette gamme spectrale. Au-delà de cette région, la réflectivité diminue progressivement, atteignant une valeur quasi

constante dans le domaine visible, avoisinant $R \approx 0{,}20$ à $0{,}25$ selon la phase. Cette faible réflectivité dans le visible rend le TiO_2 adapté aux applications nécessitant une bonne transmission ou une faible réflexion, telles que les cellules photovoltaïques ou les revêtements antireflets.

Les différences entre les phases sont principalement observées dans l'amplitude maximale des pics et la pente de décroissance. La phase brookite montre une réflectivité légèrement plus élevée que les deux autres, ce qui peut être attribué à sa structure orthorhombique et à la répartition plus complexe des états électroniques. En revanche, l'anatase et le rutile présentent des profils similaires, avec une réponse plus régulière.

L'analyse des spectres de réflectivité confirme la sensibilité des propriétés optiques du TiO_2 à la structure cristalline, Cela permet de déterminer la phase appropriée en fonction de l'application ciblée : réduction des pertes optiques, amélioration de l'absorption ou optimisation de la transparence.

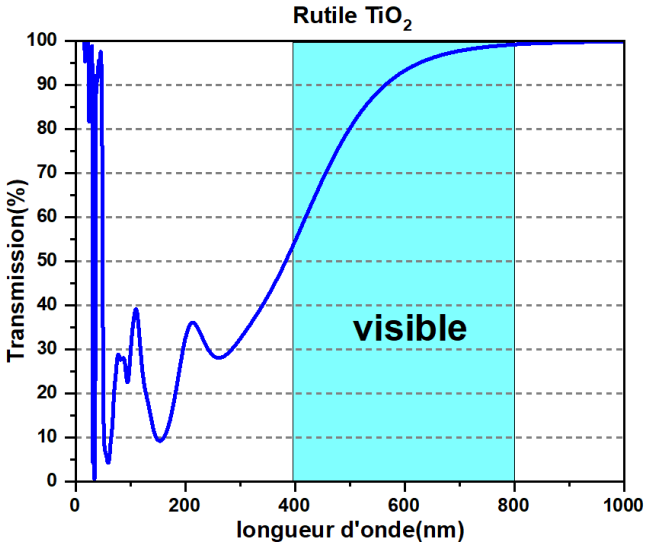
III.4.4 Transmission

La transmission optique est une propriété essentielle pour les matériaux destinés aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. Elle permet d'évaluer la capacité d'un matériau à laisser passer la lumière à travers lui, et fournit ainsi des indications précieuses sur son comportement dans le domaine visible et ultraviolet. Plusieurs études ont montré que les différentes phases du TiO_2 présentent des comportements optiques distincts en fonction de leur structure cristalline et de leur bande interdite [30, 31].

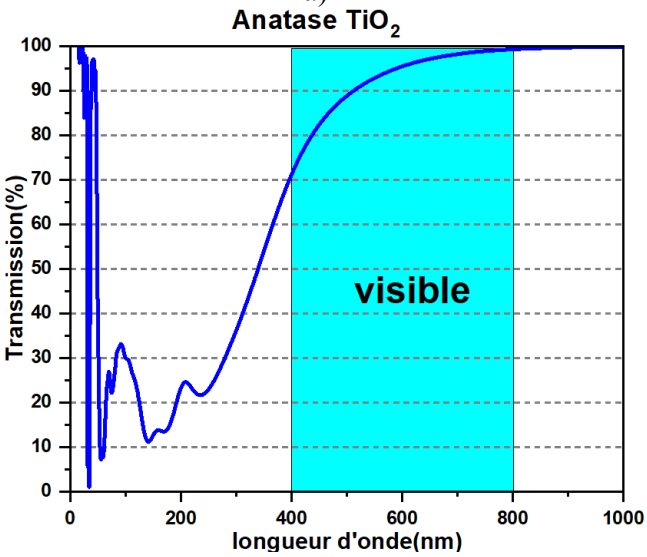
Dans le cas des nanotubes ou couches minces de TiO_2, l'absorption optique peut être estimée à partir du spectre de transmittance T, en supposant que la lumière incidente est soit transmise, soit absorbée, et que les phénomènes de réflexion et de diffusion sont négligeables. Cette estimation repose sur la relation suivante

$$A = -\log(T) \quad \Rightarrow \quad T = 10^{-A}$$

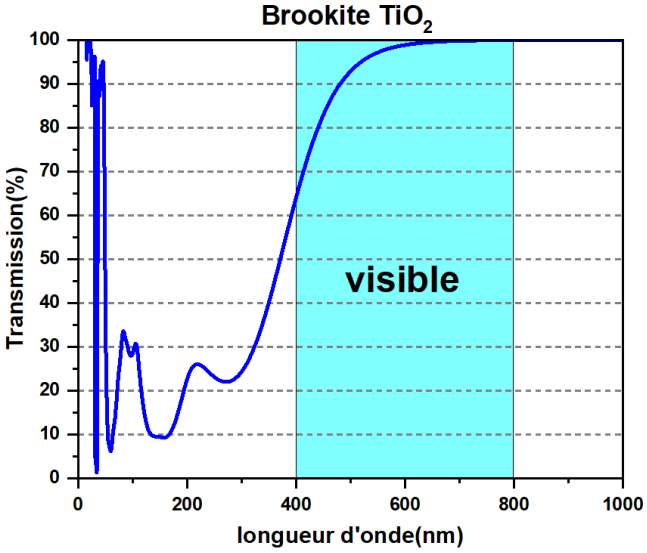
Les figures suivantes présentent les courbes de transmission $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde pour les trois phases cristallines du TiO_2 pour anatase, rutile et brookite, obtenues à l'aide de simulations *ab initio* fondées sur l'approche GGA-PBE. Une analyse détaillée de ces résultats sera discutée dans la section suivante.



a)



b)



c)

Figure III.12 : Courbe de Transmission en fonction de la longueur d'onde pour la structure cristalline du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite .

L'analyse des courbes de transmission optique des trois phases cristallines du TiO_2 révèle des comportements distincts en fonction de la structure. La phase anatase présente une transmission très élevée, atteignant près de 100 % dans la région visible, ce qui indique une absorption minimale et une excellente transparence. Cela confirme son aptitude pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques, notamment comme couche transparente conductrice.

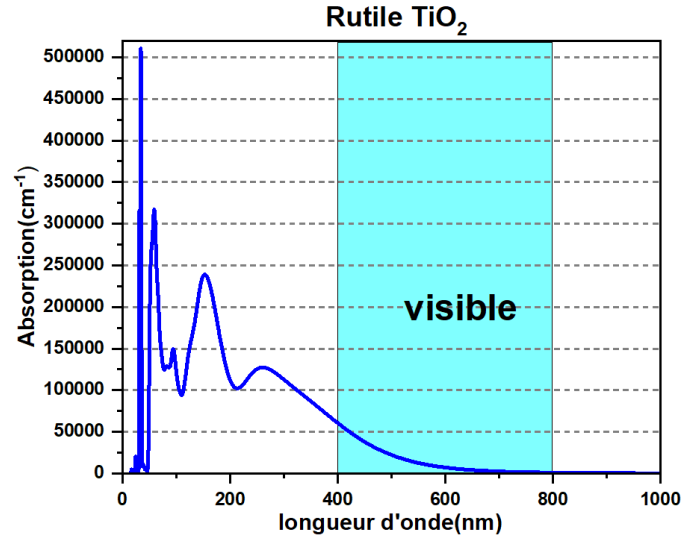
La phase brookite montre également une transmission élevée dans le domaine visible, quoique légèrement inférieure à celle de l'anatase. Sa courbe est caractérisée par une montée progressive de la transmission après la région d'absorption, traduisant un bon compromis entre absorption et transparence.

En revanche, la phase rutile affiche une transmission plus faible, avec plusieurs pics d'absorption marqués dans l'ultraviolet et une montée plus lente vers la transparence dans l'infrarouge. Cette absorption plus prononcée est cohérente avec sa bande interdite plus étroite. Malgré cela, le rutile reste exploitable pour des applications où l'absorption UV est souhaitée.

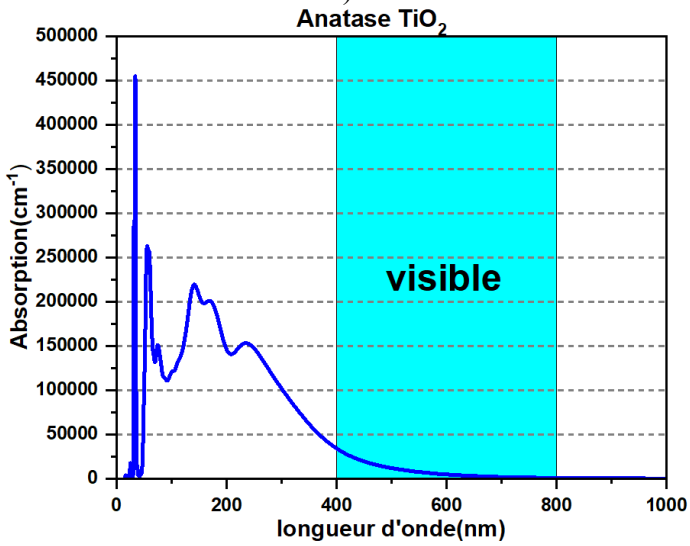
Ces résultats confirment que l'anatase est la phase la plus favorable pour des dispositifs nécessitant une forte transmission, tandis que le rutile est plus adapté aux systèmes absorbants. Le comportement intermédiaire de la brookite en fait un candidat polyvalent.

III.4.5 Coefficient Absorption

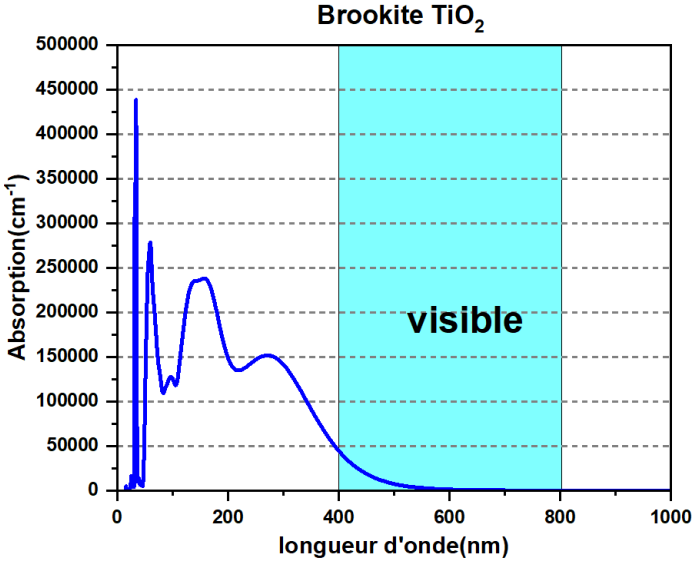
La courbe d'absorption est un paramètre optique fondamental qui décrit la capacité d'un matériau à absorber la lumière selon différentes longueurs d'onde. Elle joue un rôle crucial dans les domaines des applications photovoltaïques et photocatalytiques. Plusieurs études ont exploré le comportement d'absorption des différentes phases cristallines du TiO_2, mettant en évidence que la phase anatase présente une absorption marquée dans l'ultraviolet, ce qui favorise son efficacité photocatalytique [7, 6, 32]. En comparaison, la phase rutile se caractérise par une absorption plus étalée sur le spectre, tandis que la phase brookite affiche des propriétés intermédiaires entre les deux. Les figures suivantes illustrent les spectres d'absorption simulés par la méthode *ab initio* pour les trois phases du TiO_2 en fonction de la longueur d'onde.



a)



b)



c)

Figure III.13 : Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite .

Les courbes d'absorption optique obtenues pour les trois phases de TiO_2 : Rutile, Anatase et Brookite révèlent des comportements caractéristiques dans la région UV-visible. On observe que la phase rutile présente un coefficient d'absorption maximal atteignant plus de 5×10^5 cm^{-1} dans l'ultraviolet profond (vers 50 nm), ce qui témoigne d'une forte interaction avec les photons énergétiques. Cette absorption décroît progressivement en s'étalant jusqu'à environ 600 nm, traduisant une efficacité optique élevée sur une large plage spectrale.

La phase anatase, quant à elle, affiche un comportement similaire, mais avec une absorption maximale légèrement inférieure, ce qui reste néanmoins compatible avec son utilisation en photocatalyse sous UV. Notons que l'intensité de l'absorption diminue rapidement au-delà de 400 nm, ce qui indique un caractère principalement UV.

En comparaison, la phase brookite présente également une absorption importante dans l'UV, avec une forme de courbe proche de celle de l'anatase, bien que légèrement moins intense dans la zone de pic principal. Sa réponse optique dans la région visible reste faible, ce qui limite son usage direct dans certaines applications optoélectroniques, sauf si elle est dopée ou modifiée.

Globalement, les résultats montrent que toutes les phases absorbent fortement dans l'UV, mais c'est la phase rutile qui offre l'absorption la plus large et la plus élevée, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des dispositifs nécessitant une interaction forte avec le rayonnement ultraviolet.

En synthèse, les résultats obtenus sur les spectres d'absorption permettent de proposer les applications suivantes pour chaque phase du TiO_2 :

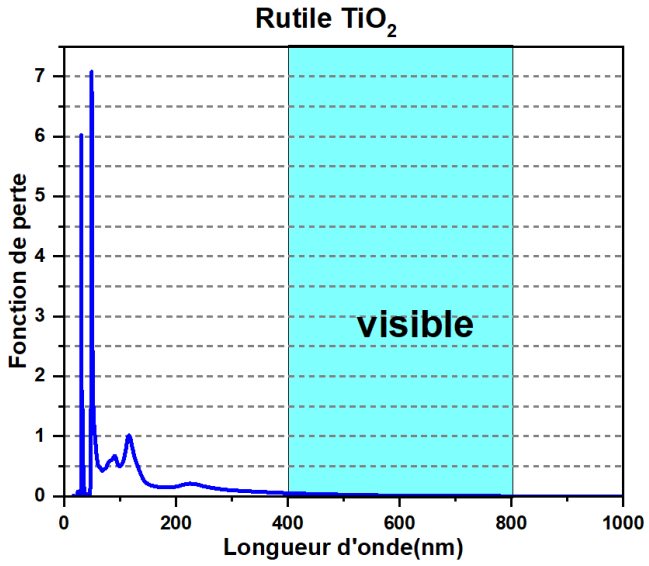
Phase la plus adaptée	**Application**	**Justification**
Rutile	Cellules photovoltaïques ou couches absorbantes	Absorption large et élevée sur une large gamme spectrale
Anatase	Photocatalyse sous rayonnement UV	Absorption intense et bien ciblée dans l'ultraviolet
Brookite	Optimisation par modification structurale ou dopage	Réponse optique intermédiaire pouvant être améliorée

Tableau III.7 : Choix de la phase du TiO_2 selon l'application

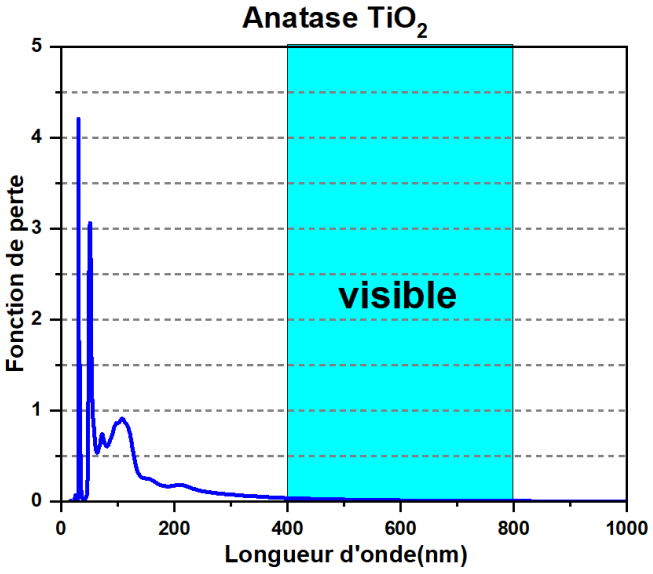
III.4.6 Fonction de perte

L'étude de la fonction de perte électronique, notée $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$, constitue un outil essentiel pour sonder les résonances plasmoniques et les excitations collectives dans les matériaux semiconducteurs. Elle permet de localiser avec précision les pics caractéristiques des fréquences plasmons, qui jouent un rôle fondamental dans les interactions optiques à haute énergie. Plusieurs travaux ont souligné l'importance de cette fonction dans la caractérisation des propriétés optoélectroniques, notamment dans le cas des différentes phases du TiO_2 [8, 9]. Les courbes

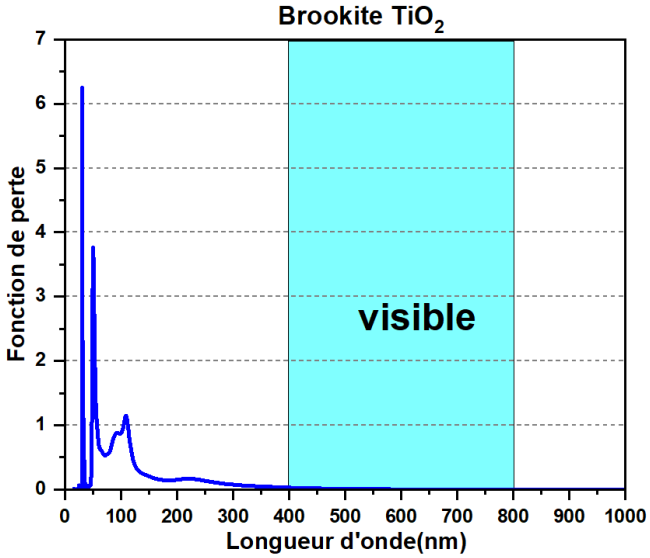
représentées dans les figures (fig. III.14) illustrent l'évolution de cette fonction en fonction de la longueur d'onde pour les structures rutile, anatase et brookite du TiO_2, telles que déterminées par calculs ab initio. Une analyse approfondie de ces résultats sera présentée ci-après.



a)



b)



c)

Figure III.14 : Fonction de perte en fonction de la fréquence des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c) phase du Brookite .

L'analyse comparative des courbes de la fonction de perte des trois phases de TiO_2 révèle des caractéristiques optiques distinctes, liées à leurs structures cristallines spécifiques. On remarque que chaque phase présente un ou plusieurs pics marqués dans la région UV, indiquant des pertes d'énergie électroniques dues à des excitations collectives appelées plasmons.

Pour la phase rutile, la fonction de perte présente un pic intense autour de 60 nm, atteignant une valeur maximale avoisinant 7, ce qui témoigne d'une forte résonance plasmonique. Cela suggère que les électrons dans cette phase peuvent être excités collectivement à des énergies plus élevées, ce qui est favorable aux applications optoélectroniques nécessitant une interaction photon-matière efficace.

La phase anatase, quant à elle, montre un pic principal moins intense situé vers 70 nm, avec une valeur maximale inférieure à celle du rutile (environ 4.2). Cette atténuation de la résonance traduit une densité d'états électroniques légèrement plus faible ou une réponse plasmonique moins prononcée.

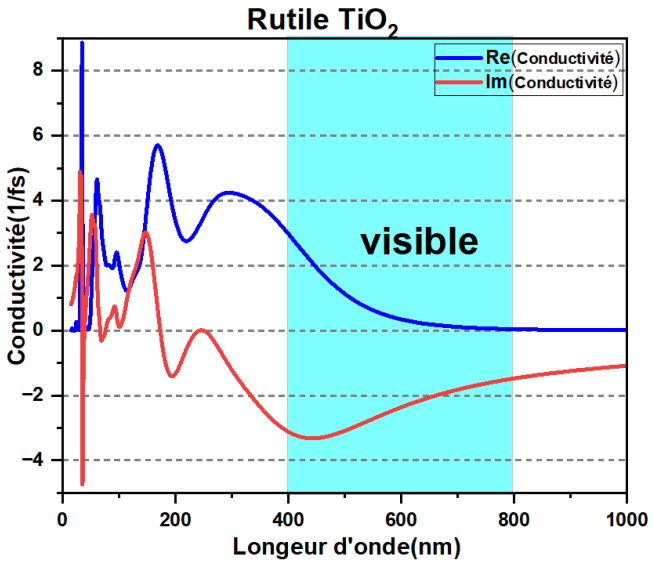
Enfin, la phase brookite révèle un comportement intermédiaire, avec un pic significatif situé autour de 55 nm et atteignant une valeur maximale de près de 6.2. Ce comportement laisse supposer une capacité relativement élevée à la dissipation d'énergie via des plasmons, tout en conservant une réponse directionnelle marquée en raison de l'anisotropie de sa structure orthorhombique.

Ces différences de comportement optique, bien que toutes concentrées dans la région UV, sont cruciales pour choisir la phase de TiO_2 la mieux adaptée à des applications spécifiques, telles que les dispositifs photovoltaïques, les capteurs ou les revêtements optiques.

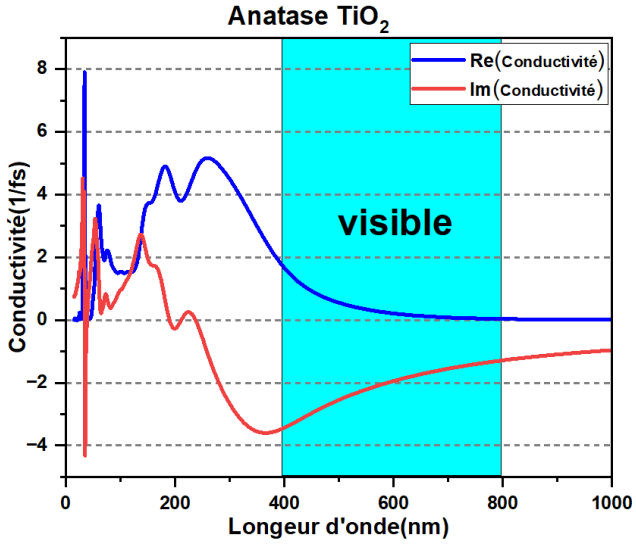
III.4.7 Conductivité

La conductivité optique complexe est un paramètre essentiel pour caractériser le comportement électromagnétique des matériaux, notamment dans les domaines de la photonique et des dispositifs optoélectroniques. Elle se compose d'une partie réelle $\mathrm{Re}(\sigma)$, qui représente la capacité du matériau à conduire le courant sous une excitation optique, et d'une partie imaginaire $\mathrm{Im}(\sigma)$, liée à la polarisation induite par le champ électromagnétique incident. L'analyse conjointe de ces deux composantes permet de mieux comprendre les phénomènes d'absorption, de réflexion et de transmission à différentes longueurs d'onde.

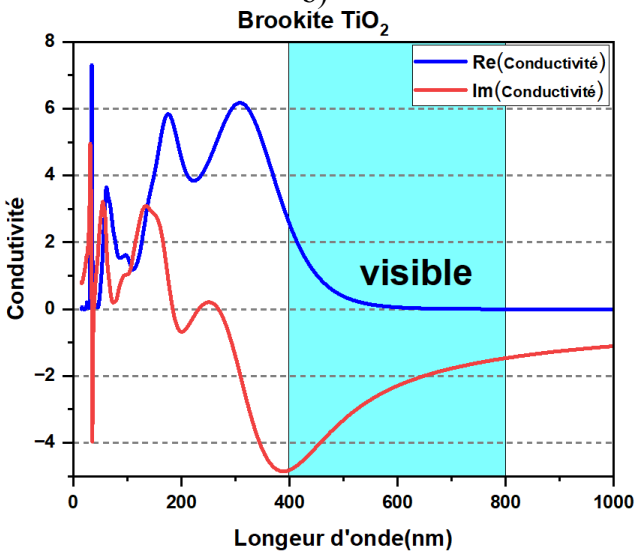
Dans cette étude, les courbes de la conductivité complexe ont été simulées pour les trois phases principales du TiO_2 : rutile, anatase et brookite, à l'aide de la méthode des premiers principes via le code CASTEP. Ces résultats permettent de comparer le comportement dynamique des porteurs de charge dans chaque phase sous l'effet d'un champ optique. Des travaux antérieurs [33], ont souligné l'importance de la structure cristalline sur les propriétés de conduction optique du TiO_2. Les courbes obtenues sont présentées ci-dessous (fig.III.15).



a)



b)



c)

Figure III.15 : Évolution de la conductivité réelle et imaginaire en fonction de la longueur d'onde des structures cristallines du composée de TiO_2 : a) phase du Rutile, b) phase de l'Anatase et c)phase du Brookite .

Les courbes de la conductivité optique complexe des trois phases du TiO_2 qui sont (Rutile, Anatase et Brookite) sont représentées par leurs composantes réelle $\mathrm{Re}(\sigma)$ et imaginaire $\mathrm{Im}(\sigma)$ en fonction de la longueur d'onde. La partie réelle correspond à la réponse dissipative du matériau, traduisant le courant induit par le champ électromagnétique incident, tandis que la partie imaginaire est liée à la polarisation du milieu.

Pour la phase rutile, $\mathrm{Re}(\sigma)$ présente une activité optique significative dans la région UV, atteignant un pic élevé avant de décroître rapidement vers zéro dans le domaine visible et infrarouge, ce qui est typique d'un semi-conducteur à large bande interdite. La composante imaginaire $\mathrm{Im}(\sigma)$ suit une tendance oscillatoire, avec des valeurs négatives caractéristiques de la réponse inductive à haute fréquence.

La phase anatase montre un comportement similaire, bien que la conductivité réelle y soit légèrement inférieure en intensité. Cela peut être attribué à une densité d'états électroniques moindre autour du niveau de Fermi comparée au rutile. Quant à la phase brookite, elle présente une réponse optique intermédiaire avec des pics de conductivité bien définis mais moins prononcés.

Globalement, les résultats montrent que la conductivité optique dépend fortement de la structure cristalline, influençant l'interaction entre le champ électromagnétique et les porteurs de charge. Ces comportements sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour le TiO_2 [33, 34], soulignant l'intérêt de ces phases dans les applications optoélectroniques, notamment comme couches actives ou matériaux transparents conducteurs.

Conclusion

Ce chapitre présente une étude approfondie des propriétés du dioxyde de titane (TiO_2) à travers une investigation théorique fondée sur des simulations ab initio. L'analyse a porté sur les trois phases cristallines principales de TiO_2 : rutile, anatase et brookite.

Les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques ont été étudiées en utilisant la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation GGA-PBE telle qu'implémentée dans le code CASTEP. avec une énergie de coupure de 400 eV et un maillage *k*-point de $4 \times 4 \times 4$. Les bandes interdites calculées confirment le caractère semi-conducteur de type n, avec des gaps indirects de 1,971 eV pour le rutile, 2,111 eV pour l'anatase et 2,400 eV pour la brookite. La phase anatase présente une rigidité mécanique notable ($C_{11} > C_{33}$), indiquant une bonne résistance en conditions extrêmes.

Les indices de réfraction statiques faibles et une transmission optique proche de 100 % confirment une excellente transparence. Globalement, les résultats sont cohérents avec la littérature et montrent que la phase *anatase* est la plus prometteuse pour les applications photovoltaïques.

L'ensemble de ces résultats démontre la richesse fonctionnelle du TiO_2 et justifie son intérêt croissant dans les recherches liées aux matériaux multifonctionnels.

Bibliographie

[1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.

[2] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev*, 140(4A) :1133, 1965.

[3] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne. First-principles simulation : ideas, illustrations and the castep code. *J. Phys.:Condens. Matter*, 14:2717–2743, 2002.

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

[5] N. W. Ashcroft. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2012.

[6] John Muscat, Vidhyadhiraja Swamy, and Neil M Harrison. Prediction of photocatalytic activity of TiO_2 polymorphs : A DFT study. *Physical Review B*, 65(22) :224112, 2002.

[7] Priya Gopal and Nicola A. Spaldin. Optical properties of anatase and rutile TiO_2 calculated by the screened exchange and hybrid functionals. *Physical Review B*, 77(10) :104114, 2008.

[8] David Gonzalez, Marco Bernardi, and Shyue Ping Ong. Optical properties of anatase and rutile TiO_2 : first-principles calculations. *Physical Review B*, 68(5) :052103, 2003.

[9] Jichun Li, Yueqin Li, and Yucheng Wu. Optical properties and electronic structure of brookite TiO_2 calculated by first-principles. *Journal of Applied Physics*, 111(4) :043504, 2012.

[10] Aazi Mohamed, Atmani El Houssine, Fazouan Nejmaa, and Bziz Ibrahim. Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO_2 phases using mBJ approximation. In *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (*ICOA*)*, pages 1–5. IEEE, 2020.

[11] H. Tang et al. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75(4) :2042–2047, 1994.

[12] R. Asahi et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293:269–271, 2001.

[13] H. Zhang and J. F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : Insights from TiO_2. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:3481–3487, 2000.

[14] M. Landmann, E. Rauls, and W.G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(19) :195503, 2012.

[15] J. Muscat, A. Wander, and N.M. Harrison. Prediction of band gaps from hybrid density-functional theory. *Chemical Physics Letters*, 342:397–401, 2002.

[16] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, and J.V. Smith. Structural–electronic relationships in inorganic solids : TiO_2 polymorphs. *Journal of the American Chemical Society*, 109:3639–3646, 1987.

[17] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, and G. Burri. Photoluminescence in tio_2 anatase single crystals. *Solid State Communications*, 92(3) :267–271, 1994.

[18] D.A.H. Hanaor and C.C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46:855–874, 2011.

[19] Abdelkader Serrayah. Étude ab-initio des propriétés physiques de dioxyde de titane (TiO_2). Mémoire de master, Université Amar Telidji de Laghouat, Faculté des Sciences, Département des Sciences de la Matière, 2016. Option : Physique des matériaux.

[20] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 1. John Wiley & Sons, New York, 1963.

[21] A. Amtout and R. Leonelli. Not provided. *Physical Review B*, 51(11) :6842, 1995.

[22] O. Boussoum. Étude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium. Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[23] T. Mahmood, C. Cao, W. S. Khan, Z. Usman, F. K. Butt, and S. Hussain. Not provided. *Physica B : Condensed Matter*, 407:958–965, 2012.

[24] Atanu Samanta, Nirmal Adhikari, and Narayan C Choudhury. Electronic structure and optical properties of TiO_2 polymorphs : A comparative DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, 203:106–115, 2018.

[25] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, A.G. Ulyashin, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus. Electronic and optical properties of rutile, anatase and brookite tio2. *Physica B : Condensed Matter*, 387–389:150–152, 2005.

[26] M. Batzill and U. Diebold. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Progress in Surface Science*, 79(2-4) :47–154, 2005.

[27] James Muscat, Venkatesh Swamy, and Nicholas M Harrison. First-principles calculations of the electronic structures of anatase and rutile TiO_2. *Physical Review B*, 65(22) :224112, 2002.

[28] Mario Burbano, David O Scanlon, and Graeme W Watson. Electronic and optical properties of TiO_2 polymorphs : B3LYP calculations and comparison with experiment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(23) :8767–8774, 2011.

[29] L et al. Chiodo. Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of TiO_2 crystalline phases. *Physical Review B*, 82(4) :045207, 2010.

[30] J. González, C. Mahillo-Smith, J. Gallardo, and I. Jiménez. Optical properties of TiO_2 thin films studied by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 516:6464–6468, 2008.

[31] Y. Bai, Z. Zhang, L. Zhang, and X. Wang. Structural and optical properties of TiO_2 polymorphs : Experimental and theoretical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 676:578–583, 2016.

[32] Rabah Azouani. *Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*. Thèse de doctorat, Université Paris, 2009.

[33] Y. Mo, X. Tan, and Y. Jiang. Optical and electronic properties of TiO_2 polymorphs : A first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 123(4) :045703, 2018.

[34] O. González, J. Gómez, and A.H. Romero. Comparative study of the optical and electronic properties of anatase, rutile and brookite TiO_2 from DFT + U calculations. *Materials Research Express*, 3(6) :065902, 2016.

Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du dioxyde de titane (TiO_2) en vue de son utilisation potentielle dans les dispositifs photovoltaïques. Le TiO_2 reconnu pour sa stabilité thermique jusqu'à 800 ° C, sa non-toxicité et sa grande disponibilité naturelle, se présente sous trois phases cristallines principales : rutile, anatase et brookite. Chacune de ces phases présente des caractéristiques physiques et électroniques distinctes influençant ses performances dans les applications photovoltaïques.

Dans cette étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans l'approximation GGA-PBE, à l'aide du code CASTEP, avec une énergie de coupure fixée à 400 eV et un maillage *k*-point de $4 \times 4 \times 4$. Après optimisation géométrique la structure cristalline des trois phases, et d'en extraire les propriétés fondamentales. Les résultats de la structure de bandes et de la densité d'états ont confirmé le caractère semi-conducteur de type n du composé TiO_2, avec une bande interdite indirecte pour les trois structures du TiO_2. Les bandes interdites calculées sont de 1,971 eV pour la phase rutile, 2,111 eV pour la phase anatase et 2,400 eV pour la phase brookite.

On remarque que Le constante élasticité à des grandes valeurs $C_{11} > C_{33}$ la on remarque que notre matériau pour l'anatase c'est un matériau rigide qu'on peut utilisé d'un environnement difficile et complexe. sachant que ce matériau peut utilisé comme cellule solaire dans le desert de la temperature augmente jusqu'à 60 ° C. Dans cette étude du propriétés élastiques elle est plus important pour dire que notre matériau clé pour un environnement qui est dure. Les indices de réfraction statiques obtenus n_0 = 0,96 pour le rutile, $n_0 = 0,95$ pour l'anatase et $n_0 = 0,94$ pour la brookite confirment une bonne transparence optique globale du TiO_2.

La transmission optique atteint près de 100 % dans le domaine visible pour les trois phases cristallines, ce qui concorde avec les exigences des dispositifs photovoltaïques transparents.

Les résultats obtenus sont globalement en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature, ce qui valide la pertinence des approches numériques adoptées. La phase *anatase* présente les propriétés électroniques, mécaniques et optiques les plus favorables, confirmant son aptitude optimale aux applications photovoltaïques.

En conclusion, cette étude contribue à une meilleure compréhension du comportement du TiO_2 et ouvre des perspectives d'optimisation par le biais du dopage ou de la nano-structuration, afin d'améliorer ses performances dans les cellules photovoltaïques de nouvelle génération.