UNIVERSITE YAHYA FARÉS DE MÉDÉA
FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DES MATÉRIAUX

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme du :

Master En Physique

Spécialité :

Physique des matériaux

Par :

Douma Siham et Sahraoui Rihab

Thème :

Etude des propriétés physiques des couches minces de TiO_2 dopé au Co/Mn préparées par PECVD : Expériences associées aux calculs DFT

Soutenu publiquement le :21 /06 /2026, devant le jury composé de :

Dr. Mekhtiche Abdelhalim	MCB U. Médéa	Président
Dr. Lachenani Hanane	MCA U.Médéa	Examinatrice
Dr. Haireche Sofiane	MCA U.Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2025 / 2026

Dédicace

Derrière chaque réussite se trouvent des personnes qui n'apparaissent pas sur la photo, mais qui en sont le véritable fondement. Je dédie ce travail à :

À moi-même, à celle qui a cru que chaque effort porte ses fruits, que chaque patience mène au succès, et que derrière chaque obstacle se cache une grande sagesse et un immense bien.

Ma chère mère, à ce cur qui m'a offert son amour sans condition, et à cette âme qui m'a entouré de prières à chaque instant de ma vie.

Mon cher père, à celui qui a été mon soutien et ma fierté, à celui qui a consacré tous ses efforts pour me voir atteindre ce niveau. Je ne pourrai jamais vous remercier assez pour tous les sacrifices que vous avez faits pour moi, ni pour votre volonté de me voir atteindre les plus hauts sommets. Votre soutien et votre amour ont toujours illuminé mon chemin. Je prie Dieu de bénir leur vie, de toujours les protéger et de leur accorder le paradis éternel.

À mes frères Omar et Mohamed, et ma seule sœur Ahlem, vous avez été et vous resterez mon premier et meilleur soutien. Votre présence à mes côtés a toujours été une source de sécurité et de sérénité, et constitue en elle-même la motivation qui m'encourage à donner le meilleur de moi-même. Que vous restiez pour moi une bénédiction sans fin.

À ma grand-mère, à celle dont les paroles simples ont été pour moi le plus grand soutien. Que Dieu te protège.

À ceux qui ont semé l'espoir dans mon cur et qui ont été à mes côtés à chaque étape de ma vie, je vous exprime tout mon amour et ma profonde gratitude. Amel, Hanine, Romaissa et Yasmine.

À la compagne de route grâce à qui le parcours est devenu plus beau et plus agréable, Rihab, que Dieu te guide et te bénisse dans ta vie future. Rihab, que Dieu te bénisse et t'accorde succès et réussite dans ta vie future.

À toutes mes amies qui ont partagé mon parcours académique : Salima, Heba, Asmaa. vous resterez toujours la plus belle partie de cette aventure.

Douma Siham

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿فَرِحِينَ بِمَا آتَاهُمُ اللَّهُ مِنْ فَضْلِهِ﴾

لم تكن الرحلة قصيرة، ولم يكن الطريق سهلاً، لكنني فعلتها، ووصلت إلى نهاية رحلتي بعد سنوات من الإصرار والمثابرة. وها أنا اليوم أحمل بين يدي ثمرة سعيي وتعبي.إلى كل عثرةٍ علمتني القوة، ولم تكن سقوطًا بل محطة انطلاق، وإلى كل حلم قادني إلى هذه اللحظة ولم يكن وهمًا، بل كان خريطة طريق نحو النجاح.

الحمد لله الذي أنار دربي، ومدّني بالقوة والصبر، ويسّر لي الطريق حتى بلغت هذه اللحظة التي طالما انتظرتها.

أهدي هذا العمل إلى نفسي أولاً، تقديرًا لصبرها واجتهادها، وإيمانها بقدرتها على الوصول رغم كل التحديات

ثم إلى من سعى معي لإتمام هذه المسيرة

إلى العزيز الذي حملت اسمه فخرًا، وإلى من كلّله الله بالهيبة والوقار، إلى من حصد الأشواك عن دربي وزرع لي الراحة بدلاً منها، ودعمني بلا مقابل، وعلّمني أن الدنيا كفاح سلاحه العلم والمعرفة.

إلى فخري واعتزازي،

أبي العزيز

وإلى من علمتني الأخلاق قبل أن أتعلمها، إلى الجسر الذي يقودني إلى الجنة، إلى اليد الخفية التي أزالت العقبات من طريقي، وإلى من ظلت دعواتها ترافقني ليلاً ونهارًا.

أمي الغالية

وإلى من وهبني الله نعمة وجودهم، إلى مصدر قوتي وسندي، وإلى أرضي الصلبة وجدار قلبي المتين، إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي.

أختي وإخوتي: مروة، عبد المؤمن، وعبد الرحيم

وإلى الرجل العظيم الذي أخرج أجمل ما في داخلي، وشجعني على الوصول وتحقيق أحلامي، وكان خير رفيق درب وشريك عمر، سندًا وعونًا في كل خطوة، فله مني كل الحب والتقدير والامتنان.

زوجي العزيز

وإلى من رافقوني في الدرب قبل القلب، وكانوا عونًا وسندًا في أوقات الشدة والأزمات، وشاركوا معي لحظات التعب قبل الفرح، فكان وجودهم مصدر قوة وطمأنينة طوال هذه الرحلة.

شروق، رميساء، خالتي حليمة، خالتي كلثوم، وخالي بن عيسى

وإلى رفيقات الدرب، اللواتي شاركنني أجمل اللحظات والذكريات، وكان لهن أثر طيب في مسيرتي، أشكركن على دعمكن ومساندتكن، وأتمنى لكن كل التوفيق والنجاح في حياتكن.

سليمة، هيبة، أسماء، إيناس، كريمة، وأنفال

وإلى رفيقة التخرج، شكرًا لكِ على كل السنوات التي قضيناها معًا، وعلى كل الذكريات والمواقف التي جمعتنا، أتمنى لكِ السعادة والهناء ودوام النجاح.

سهام

أهديكم هذا الإنجاز وثمرة نجاحي التي طالما حلمت بها. فالتخرج لم يكن أمنية عابرة، بل كان رحلة طويلة وصعبة، تعلمت فيها أن الاستمرار رغم التعب والألم انتصار، وأن الثقة بالنفس قوة لا تنطفئ، وأن الإيمان بالهدف هو الطريق إلى تحقيقه.

الحمد لله على تمام النعمة واكتمال المسيرة.

Remerciemnt

Avant tout, nous rendons grâce à Allah, le Tout-Puissant, qui nous a guidés sur le chemin du savoir et nous a accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance et notre estime à notre encadrant, le **Dr Haireche Sofiane**, pour avoir supervisé ce travail et pour les précieux conseils, orientations et le soutien continu qu'il nous a prodigués tout au long de notre parcours universitaire. Nous tenons également à souligner la pertinence de ses directives, la qualité de ses remarques constructives ainsi que son accompagnement scientifique constant, animé par un grand sens de responsabilité et un souci permanent de nous guider vers la réalisation d'un travail soigné et de qualité.

Nos sincères remerciements vont également aux membres du jury, **Dr. Lachenani Hanane** et **Dr. Mekhtiche Abdelhalim**, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que pour leurs remarques et suggestions constructives.

Nous remercions ensuite le responsable du laboratoire de physique de l'Université de Médéa, Monsieur **S. Mouloud**, pour son accueil et pour nous avoir permis d'effectuer ce travail au sein de son laboratoire. Nous exprimons également notre reconnaissance à l'ensemble des membres des laboratoires de physique et d'écologie pour leur aide et leur collaboration tout au long de ce projet.

Nos remerciements s'adressent aussi à Madame **K. Louz**, ingénieure au laboratoire informatique, ainsi qu'à Monsieur **R. Mazari**, pour leur précieuse assistance dans l'accès et l'utilisation des ressources de calcul haute performance (HPC), indispensables à la réalisation de ce travail. Nous exprimons également notre gratitude à Madame **M. Benhaoua**, ingénieure en caractérisation infrarouge pour leur aide technique et leur disponibilité.

Nous remercions sincèrement nos enseignants, particulièrement ceux du département de physique de lUniversité de Médéa, pour leur accompagnement et leur contribution à notre formation. Nous exprimons également notre gratitude à nos parents, à nos amis et à toutes les personnes ayant participé à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans ce travail, le dioxyde de titane (TiO_2) a été étudié au moyen d'une approche conjointe théorique et expérimentale, dans le but de comprendre l'influence de la structure cristalline et du dopage sur ses différentes propriétés physiques. La méthode des premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la correction DFT+U, a été utilisée pour l'investigation de trois phases cristallines : anatase, rutile et brookite. Les résultats énergétiques ont mis en évidence que la phase rutile présente la stabilité la plus élevée par rapport aux deux autres phases, ce qui a motivé son choix comme structure de référence pour la suite de l'étude.

Par la suite, le dopage du rutile par le cobalt (Co) a été étudié par simulation DFT à l'aide du logiciel CASTEP dans l'approximation GGA-PBE, en utilisant une supercellule $(2 \times 1 \times 1)$ et différentes concentrations de dopage : 6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %. En parallèle, En parallèle, les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été simulés théoriquement à l'aide du logiciel VESTA, tandis que des couches minces de TiO_2 :Co ont été déposées par la technique PECVD et caractérisées expérimentalement par spectroscopie infrarouge (IR). Les résultats ont montré le maintien de la phase rutile avec de légères variations dans l'intensité des pics et les modes vibrationnels en fonction de la concentration en cobalt. Au Propriété électronique, les résultats montrent une diminution progressive de la bande interdite (E_g) avec l'augmentation du dopage, passant de 1,881 eV à l'état pur à environ 1,8 eV pour 6,25 %, puis à 1,7 eV pour 12,5 %, jusqu'à des valeurs proches de 1 eV pour 25 % et 50 %. Cette diminution est attribuée à l'apparition de niveaux d'énergie induits par les orbitales $3d$ du Co dans la bande interdite, facilitant ainsi les transitions électroniques.

Les résultats théoriques et expérimentaux montrent que le dopage du TiO_2 par le cobalt améliore significativement l'absorption optique dans le domaine visible. Cette amélioration est associée au rétrécissement de la bande interdite et au décalage vers le rouge du bord d'absorption avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Parallèlement, la transmission moyenne diminue légèrement, passant d'environ 94,5 % pour le TiO_2 pur à 76,8 %, 71,57 %, 77,13 % et 79,47 % pour les échantillons dopés à 6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 % de Co, respectivement. Malgré cette diminution, les échantillons conservent une transparence optique élevée, ce qui confirme l'efficacité du dopage au cobalt pour améliorer la réponse optique du TiO_2 tout en préservant de bonnes propriétés de transmission.

En ce qui concerne la stabilité mécanique, le TiO_2 conserve son intégrité structurale malgré le dopage au cobalt, sans effondrement du réseau cristallin. Le module de compressibilité $B = (222.17 \pm 1.13)\,\mathrm{GPa}$ traduit une rigidité élevée du matériau, tandis que

le coefficient de Poisson ($\nu = 0,289$) confirme un comportement élastique stable. Ces résultats indiquent que l'incorporation du cobalt n'altère pas de manière significative la stabilité structurale de la phase rutile, même à des concentrations de dopage élevées.

Ainsi, Le dopage du TiO_2 au cobalt permet un ajustement significatif des propriétés électroniques et optiques tout en préservant une bonne stabilité mécanique, ce qui rend ce matériau prometteur pour des applications en photocatalyse, dans les cellules solaires et les dispositifs optiques.

Mots-clés :
Dioxyde de titane (TiO_2), dopage au cobalt (Co), DFT et DFT+U, phase rutile, PECVD, CASTEP.

Abstract

In this work, titanium dioxide (TiO_2) was investigated using a combined theoretical and experimental approach in order to understand the influence of crystal structure and doping on its various physical properties. The first-principles method based on Density Functional Theory (DFT), together with the DFT+U correction, was employed to study three crystalline phases : anatase, rutile, and brookite. The energetic results revealed that the rutile phase exhibits the highest stability compared with the other two phases, which motivated its selection as the reference structure for the remainder of the study.

Subsequently, cobalt (Co) doping of rutile TiO_2 was studied by DFT simulations using the CASTEP code within the GGA-PBE approximation, employing a $(2 \times 1 \times 1)$ supercell and different doping concentrations : 6.25%, 12.5%, 25%, and 50%. In parallel, The X-ray diffraction (XRD) patterns were theoretically simulated using the VESTA software, while TiO_2 :Co thin films were deposited by the PECVD technique and experimentally characterized by infrared (IR) spectroscopy. The results showed the preservation of the rutile phase with slight variations in peak intensities and vibrational modes depending on the cobalt concentration.

Regarding the electronic properties, the results indicate a gradual decrease in the band gap (E_g) with increasing doping concentration, from 1.881 eV for pure TiO_2 to about 1.8 eV at 6.25%, 1.7 eV at 12.5%, and values close to 1 eV at 25% and 50%. This reduction is attributed to the appearance of energy levels induced by Co $3d$ orbitals within the band gap, thereby facilitating electronic transitions.

The theoretical and experimental results show that cobalt doping significantly enhances the optical absorption of TiO_2 in the visible region. This improvement is associated with the narrowing of the band gap and the red shift of the absorption edge as the cobalt content increases. At the same time, the average optical transmittance decreases slightly, from approximately 94.5% for pure TiO_2 to 76.8%, 71.57%, 77.13%, and 79.47% for samples doped with 6.25%, 12.5%, 25%, and 50% Co, respectively. Despite this decrease, the samples maintain high optical transparency, confirming the effectiveness of cobalt doping in improving the optical response of TiO_2 while preserving good transmission properties.

Concerning mechanical stability, TiO_2 retains its structural integrity despite cobalt doping, without collapse of the crystal lattice. The bulk modulus $B = (222.17 \pm 1.13)\,\mathrm{GPa}$ reflects the high rigidity of the material, while the Poisson ratio ($\nu = 0.289$) confirms a stable elastic behavior. These results indicate that cobalt incorporation does not significantly affect the structural stability of the rutile phase, even at high doping concentra-

tions.

Therefore, cobalt doping of TiO_2 enables significant tuning of the electronic and optical properties while maintaining good mechanical stability, making this material promising for applications in photocatalysis, solar cells, and optical devices.

Keywords :
Titanium dioxide (TiO_2), cobalt doping (Co), DFT and DFT+U, rutile phase, PECVD, CASTEP.

الملخص:

في هذا العمل، تمت دراسة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة مقاربة مشتركة نظرية وتجريبية، بهدف فهم تأثير البنية البلورية والتطعيم على مختلف خصائصه الفيزيائية. استخدمت طريقة المبادئ الأولى المعتمدة على نظرية دالة الكثافة (DFT)، مع تصحيح *DFT+U*، لدراسة ثلاثة أطوار بلورية: الأناتاز، الروتيل، والبروكيت. أبرزت النتائج الطاقوية أن طور الروتيل يمتلك أعلى استقرار مقارنة بالطورين الآخرين، مما برر اختياره كبنية مرجعية لمواصلة الدراسة.

بعد ذلك، تمت دراسة تطعيم ثاني أكسيد التيتانيوم من طور الروتيل بالكوبالت (Co) بواسطة محاكاة DFT باستعمال برنامج CASTEP ضمن تقريب GGA-PBE ، مع استخدام خلية فائقة (2×1×1) وتراكيز تطعيم بلغت 6.25%، 12.5%، 25%، و50%. وبالتوازي، تمت محاكاة أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) نظريًا باستعمال برنامج VESTA، بينما رُسبت الأغشية الرقيقة TiO_2:**Co** بتقنية PECVD ، وتم توصيفها تجريبيًا بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR). أظهرت النتائج الحفاظ على طور الروتيل، مع وجود تغيرات طفيفة في شدات قمم الحيود وأنماط الاهتزاز بالأشعة تحت الحمراء تبعًا لتركيز الكوبالت.

على المستوى الإلكتروني، أظهرت النتائج انخفاضًا تدريجيًا في فجوة الطاقة (Eg) مع زيادة نسبة التطعيم، حيث انتقلت من 1.881 إلكترون فولت في الحالة النقية إلى حوالي 1.8 إلكترون فولت عند 6.25%، ثم إلى 1.7 إلكترون فولت عند 12.5%، وصولاً إلى قيم تقارب 1 إلكترون فولت عند 25% و50%. ويُعزى هذا الانخفاض إلى ظهور مستويات طاقة ناتجة عن مدارات الكوبالت 3d داخل فجوة الطاقة، مما يسهل الانتقالات الإلكترونية.

أظهرت النتائج النظرية والتجريبية أن تطعيم ثاني أكسيد التيتانيوم بالكوبالت يحسن بشكل ملحوظ الامتصاص البصري في المجال المرئي. ويرتبط هذا التحسن بتضيق فجوة الطاقة وانزياح حافة الامتصاص نحو الأحمر مع زيادة محتوى الكوبالت. وفي الوقت نفسه، ينخفض متوسط النفاذية الضوئية بشكل طفيف، حيث ينتقل من حوالي 94.5% بالنسبة لثاني أكسيد التيتانيوم النقي إلى 76.8%، و71.57%، و77.13%، و79.47% للعينات المطعمة بنسبة 6.25%، و12.5%، و25%، و50% من الكوبالت، على التوالي. وعلى الرغم من هذا الانخفاض، تحتفظ العينات بدرجة عالية من الشفافية البصرية، مما يؤكد فعالية التطعيم بالكوبالت في تحسين الاستجابة البصرية لثاني أكسيد التيتانيوم مع الحفاظ على خصائص جيدة للنفاذية.

فيما يتعلق بالاستقرار الميكانيكي، يحتفظ ثاني أكسيد التيتانيوم بسلامته البنيوية رغم التطعيم بالكوبالت، دون حدوث انهيار في الشبكة البلورية. ويعكس معامل الانضغاط ($B = 222.17 \pm 1.13$ GPa) الصلابة العالية للمادة، بينما يؤكد معامل بواسون ($\nu = 0.289$) سلوكًا مرنًا مستقرًا. وتشير هذه النتائج إلى أن إدماج الكوبالت لا يؤثر بشكل ملحوظ في الاستقرار البنيوي لطور الروتيل، حتى عند تراكيز تطعيم مرتفعة.

وبالتالي، فإن تطعيم ثاني أكسيد التيتانيوم بالكوبالت يسمح بإجراء تعديل مهم في الخصائص الإلكترونية والبصرية مع الحفاظ على استقرار ميكانيكي جيد، مما يجعل هذه المادة واعدة لتطبيقات التحفيز الضوئي، والخلايا الشمسية، والأجهزة البصرية.

الكلمات المفتاحية:

ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، التطعيم بالكوبالت ، DFT و*DFT+U*، طور الروتيل، CASTEP، PECV.

Abréviation

Abréviation	Définition
ALCVD	Atomic Layer Chemical Vapor Deposition.
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition.
C_{ij}	Constantes élastiques.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
DRX	Diffraction des rayons X.
E_g	Énergie de gap.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
In_2O_3	Oxyde dindium.
IR	Spectrophotométrie infrarouge.
LDA	Approximation de la densité locale.
MEB	Microscope électronique à balayage.
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition.
PDOS	Densité détats partielle.
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.
PLD	Déposition pulsée par lumière.
PP	Pseudo Potentiel.
PVD	Physical Vapor Deposition.
PW	Plane Wave.
RF	Radio Frequency.
SnO_2	Dioxyde détain.
TCO	Transparent Conducting Oxide.
TDOS	Densité détats totale.
TiO_2	Dioxyde de titane.
UV	Ultraviolet.
ZnO	Oxyde de zinc.

Table des matières

1 Etat de l'art de l'oxyde de titane **24**

1.1 Matériaux TCO (Oxydes Conducteurs Transparents) 24

1.2 Différents types de TCO (TiO_2, ZnO, SnO_2, In_2O_3) 26

1.3 Sources naturelles de l'oxyde de Titane sur l'écorce terrestre 27

1.3.1 Matières premières 27

1.3.2 Types de minerais 28

1.4 Méthodes expérimentales d'élaboration du TiO_2 sous différentes formes . 29

1.4.1 Élaboration des couches minces de TiO_2 29

1.4.2 Élaboration du TiO_2 massif (Bulk) 32

1.4.3 Élaboration du TiO_2 sous forme de nanoparticules 32

1.4.4 Élaboration du TiO_2 nanostructuré 32

1.5 Applications 33

1.6 Propriétés physiques du TiO_2 non dopé et dopé aux éléments métalliques 33

1.6.1 Propriétés structurales 34

1.6.2 Propriétés électroniques 38

1.6.3 Propriétés élastiques 40

1.6.4 Propriétés optiques 42

2 Dépôt de couches minces de dioxyde de titane par PECVD **52**

Introduction 52

2.1 Technique de croissance cristalline par PECVD 52

2.1.1 Four tubulaire à trois zones (Chambre de réaction) 54

2.1.2 Contrôle du débit et mélange doxygène et dargon 54

2.1.3 Générateur de plasma (PECVD) 56

2.1.4 Vide primaire 57

2.2 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions 58

2.2.1 Découpage des substrats 58

2.2.2 Nettoyage des substrats 59

2.3 Préparation de la solution précurseur 61
2.3.1 Première solution 62
2.3.2 Première solution dopante (Cobalt) 63
2.3.3 Deuxième solution contenant le dopant 63
2.3.4 Préparation de la solution initiale et obtention des solutions dopées 64
2.3.5 Préparation du dispositif et dépôt de la couche mince de TiO_2 . . . 65
2.4 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD 66
Conclusion 67

3 Aspects théoriques 68
Introduction 68
3.1 Équation de Schrödinger 69
3.2 Approximation fondamentale (approximation de Born-Oppenheimer) . . . 71
3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 72
3.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 73
Théorème 1 73
Théorème 2 74
3.5 Approximation de Kohn et Sham 74
3.6 Approximations d'échange-corrélation 77
3.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) 77
3.6.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) 77
3.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 78
3.6.4 Fonctionnelles Hybrides-GGA (H-GGA) 78
3.7 Théorème de Bloch 79
3.8 Approximation des ondes planes (PW) 79
3.9 Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes 80
3.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP) 80
3.11 DFT+U 81
Conclusion 83

4 Résultats et discussions 86
4.1 Introduction 86
4.2 Détails de calcul (Maille élémentaire et supercellule 2*1*1) 87
4.2.1 Simulation par CASTEP 87
4.2.2 Conditions de calculs 88
4.3 Propriétés structurales de l'oxyde de titane non dopé et dopé 89
4.3.1 Spectre de DRX par simulation théorique 89

4.3.2 Optimisation géométrique 90
4.3.3 Positionnement des atomes de cobalt (Co) dans la supercellule de TiO_2 pour différents taux de dopage 94
4.3.4 Variation des paramètres de maille du TiO_2 rutile $(2 \times 1 \times 1)$dopé . 94
4.4 Propriétés électroniques 94
4.4.1 Structure de Bande 95
4.4.2 Densité d'états Totale et Partielles (DOS) 98
4.5 Propriété élastique 99
4.5.1 Constantes élastiques C_{ij} 99
4.5.2 Propriétés mécaniques 100
4.6 Propriété optique 102
4.6.1 Fonction diélectrique 102
4.6.2 Absorption 103
4.6.3 Conductivité optique 105
4.6.4 Indice de réfraction complexe 105
4.6.5 Réflectivité 106
4.6.6 Transmission optique 108
4.6.7 Analyse IR 110
Conclusion 113

Table des figures

1.1 Schéma du dépôt d'une couche mince d'oxyde (TiO_2) sur un substrat en verre. 25
1.2 (a) Représentation de l'état naturel du dioxyde de titane (TiO_2) [27] et (b) la structure cristalline de la phase anatase. 28
1.3 (a) Morphologie du TiO_2 à l'état naturel [27] et (b) structure cristalline associée à la phase rutile. 29
1.4 Différentes techniques de dépôt des couches minces de TiO_2. 30
1.5 Schéma du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour la synthèse de couches minces. 31
1.6 Structures cristallines de TiO_2 : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite. 34
1.7 Motif de base des principales phases de TiO_2 [42]. 35
1.8 La structure tétragonale (rutile) [47]. 37
1.9 La structure cristalline de l'anatase [47]. 38
1.10 Structure orthorhombique (brookite) [55]. 38
1.11 Structures de bandes électroniques : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite [43]. 39
1.12 Densité d'états totale et partielle de TiO_2 pour la structure anatase pure et dopée au Se [58]. 40
1.13 Transmittance du dioxyde de titane pour ses deux variétés : anatase et rutile [67]. 42
1.14 Spectre de transmittance de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68]. 43
1.15 Spectre dAbsorbance de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68]. 44
1.16 Spectre de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour des nanoparticules de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68]. 44

2.1 Technique de la croissance cristalline PECVD. 53
2.2 Four tubulaire à trois zones. 54

2.3 Unité de contrôle et de régulation des flux gazeux utilisés lors des procédés de dépôt. 55
2.4 Bouteilles de gaz argon et oxygène. 55
2.5 Système de commande des gaz. 56
2.6 Générateur de plasma (RF). 57
2.7 Pompe à vide primaire. 57
2.8 Outils de protection. 58
2.9 Outils de découpage des substrats et des supports-substrat. 59
2.10 Schéma de létape de nettoyage des substrats. 59
2.11 Solutions utilisées pour le nettoyage. 60
2.12 Nettoyage du substrat. 60
2.13 Séchage des substrats. 61
2.14 Substrats après nettoyage. 61
2.15 Préparation des solutions précurseurs dopées (TiO_2 :Co et TiO_2 :Mn/Co). . 64
2.16 Disposition du creuset et des substrats pour lélaboration des films minces. 65
2.17 Influence du dopage (Co et Mn/Co) sur laspect des couches minces de TiO_2 élaborées par PECVD. 66

3.1 Schéma représentant le cycle auto-cohérent de la DFT pour la résolution des équations de Kohn-Sham. 76
3.2 Le potentiel de tout-électron (lignes continues), le pseudo-potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [20]. 81

4.1 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite 89
4.2 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 . 89
4.3 Spectres de diffraction des rayons-X des troix phase de loxyde de Titane. . 90
4.4 Structures du TiO_2 91
4.5 Structure cristalline du TiO_2 pur (supercellule $2 \times 1 \times 1$) 91
4.6 Modélisation de la structure du TiO_2 à différents taux de dopage Co . . . 93
4.7 Représentation de la supercellule $2 \times 2 \times 2$de TiO_2 dopé au Co et Mn avec une concentration de 25 % 93
4.8 Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Rutile par DFT et DFT+U 95
4.9 Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Anatase par DFT et DFT+U 96

4.10 Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Brookite par DFT et DFT+U 96
4.11 Structure de bande pour TiO_2 pur et TiO_2 dopé Co avec différentes concentrations 97
4.12 TDOS et PDOS de TiO_2 pur et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations 99
4.13 Fonction diélectrique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé à différents pourcentages (6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 %) 103
4.14 Spectres d'absorption optique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé au cobalt (Co) pour différentes concentrations en fonction de la longueur d'onde 104
4.15 Variation de la conductivité optique du TiO_2 pur et TiO_2 en fonction du taux de dopage 105
4.16 Indice de réfraction du TiO_2 pur et TiO_2 dopé à différents taux de concentration (6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 %) 106
4.17 Variation de la réflectivité du TiO_2 pur et TiO_2 en fonction du taux de dopage107
4.18 Transmission optique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé en fonction de la longueur d'onde 109
4.19 Spectrophotomètre infrarouge IR 110
4.20 Spectre IR de l'oxyde de TiO_2 et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD (Absorption) 111
4.21 Spectre IR de l'oxyde de TiO_2 et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD (Transmission) 112

Liste des tableaux

1.1 Quelques oxydes transparents conducteurs avec type de dopage. 26
1.2 Quelques types TCO de diverses formes (couches minces, bulk, nanomatériaux ou moléculaires), ainsi que leurs méthodes de synthèse et propriétés spécifiques. 27
1.3 Propriétés structurales des différentes structures de TiO_2 36
1.4 Modules d'élasticité C_{ij} du TiO_2 (Rutile, Anatase et Brookite (Orhthorhombique)) 41
1.5 Propriétés mécaniques du TiO_2 (module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young). 42
1.6 Quelques propriétés optiques de TiO_2. 43

2.1 Variation de la masse du précurseur Ti(OR) en fonction du taux de dopage (%) 62
2.2 Propriétés de $Ti(OC_2H_5)_4$ et HCl 62
2.3 Variation de la masse du dopant $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ en fonction du taux de dopage (%) 63
2.4 Propriétés de$CoSO_4 \cdot 7H_2O$et H_2O 63
2.5 Tableau des masses des précurseurs pour la synthèse de TiO_2 dopé (Mn / Co) à 25%. 63
2.6 Propriétés de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 64
2.7 Paramètres expérimentaux 66

4.1 Paramètres de maille des phases du TiO_2. 91
4.2 Propriétés électroniques et atomiques des éléments (Ti, O, Co et Mn) utilisés dans l'étude du TiO_2 dopé. 92
4.3 Variation de la concentration de dopage dans TiO_2 (Co et Co/Mn). 92
4.4 Coordonnées des atomes de Co dans la supercellule de TiO_2 dopé au cobalt. 94
4.5 Variation des paramètres de maille du TiO_2 rutilé ($2 \times 1 \times 1$) en fonction du dopage au cobalt (Co). 94

4.6 Valeurs de la bande interdite du TiO_2 obtenues par différentes méthodes théoriques et expérimentales. 98
4.7 Étude de leffet du dopage sur les constantes élastiques du TiO_2. 100
4.8 Propriétés élastiques du TiO_2 pur et dopé à différents taux de concentration. 102

Introduction générale

Dans le contexte actuel de transition énergétique et de réduction de l'empreinte carbone, les oxydes transparents conducteurs (TCO) occupent une place stratégique. Parmi eux, le dioxyde de titane (TiO_2) suscite un intérêt particulier en raison de ses propriétés optoélectroniques exceptionnelles, de sa stabilité chimique et de son faible coût [1,2]. Matériau semiconducteur de type n, le TiO_2 possède une large bande interdite (environ 3,0 à 3,2 eV selon la phase cristalline), une transparence élevée dans le domaine visible (transmission $> 85\,\%$ au-delà de 400 nm) et un indice de réfraction élevé, ce qui en fait un candidat de choix pour les cellules solaires de troisième génération, les photoélectrodes, les fenêtres intelligentes, les capteurs de gaz et les revêtements photocatalytiques [3,4].

Le TiO_2 cristallise principalement sous trois polymorphes : le rutile (tétragonal, $\sim$3,0 eV), l'anatase (structure tétragonale, bande interdite $\sim$3,2 eV), et la brookite (orthorhombique, $\sim$3,1 eV). L'anatase est souvent préféré pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques en raison de sa plus grande mobilité électronique et de sa meilleure activité sous rayonnement UV, tandis que le rutile, thermodynamiquement plus stable, est utilisé dans les revêtements résistants à la corrosion et les optiques [5,6]. Cependant, la coexistence de ces phases et leur sensibilité aux conditions de croissance rendent difficile la maîtrise des propriétés finales des couches minces.

L'élaboration de couches minces de TiO_2 peut être réalisée par de nombreuses techniques physiques et chimiques. Parmi ces techniques, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) présente l'avantage de permettre une croissance à basse température (souvent inférieure à 300 řC), un contrôle précis de l'épaisseur et une bonne conformité sur des substrats de géométries complexes [7]. Le plasma active les précurseurs gazeux (par exemple, le tétraisopropoxyde de titane ou le $TiCl_4$), ce qui favorise la formation de phases cristallines spécifiques sans nécessiter de recuit post-dépôt [8].

Une voie prometteuse pour étendre l'activité du TiO_2 vers le spectre visible et améliorer sa conductivité électrique consiste à le doper avec des éléments métalliques (Fe, Co, Ni, Mn, V, Nb) ou non métalliques (N, C, S). Le dopage introduit des niveaux d'énergie interstitiels dans la bande interdite, réduit son seuil d'absorption et peut générer

des porteurs libres supplémentaires [9]. Par exemple, le dopage au fer (Fe^{3+}) permet à la fois d'améliorer la séparation des paires électron-trou et de conférer des propriétés magnétiques, ouvrant la voie à des applications en spintronique et en photocatalyse visible [10, 11].

Parallèlement aux efforts expérimentaux, la modélisation *ab initio* basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est devenue un outil indispensable pour comprendre et prédire les propriétés électroniques et structurales du TiO_2 dopé ou imparfait [12]. Des codes comme CASTEP, VASP ou Quantum ESPRESSO permettent de calculer la structure de bandes, la densité d'états, et l'énergie de formation des défauts (lacunes d'oxygène, titane interstitiel). Toutefois, la DFT standard sous-estime souvent la largeur de bande interdite, ce qui nécessite l'utilisation de fonctions hybrides (telles que HSE06) ou de la méthode DFT+U pour une description plus réaliste [13].

Malgré plus de 20 000 publications annuelles consacrées au TiO_2, plusieurs verrous scientifiques persistent. La reproductibilité des propriétés (transparence, conductivité, activité photocatalytique) est souvent limitée par la sensibilité extrême des couches minces aux paramètres de dépôt (pression, puissance plasma, débit de précurseur, température de substrat). De plus, les rôles respectifs des défauts intrinsèques et des dopants sur le transport électronique restent débattus. Enfin, le contrôle de la pureté de phase (anatase vs rutile) et de la texture cristalline constitue un défi majeur pour l'industrialisation.

Face à ces constats, ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de couches minces de TiO_2 pur, dopées au cobalt (Co) puis co-dopées Co/Mn, élaborées par PECVD. Cette étude combine des analyses expérimentales par infrarouge et des simulations *ab initio* basées sur la DFT (code CASTEP). L'objectif principal est d'établir une corrélation entre les conditions d'élaboration, la microstructure, ainsi que les propriétés optoélectroniques et électriques, afin de proposer des matériaux performants destinés à des applications en photocatalyse, photovoltaïque et capteurs.

Le choix d'étudier successivement le dopage au cobalt puis le co-dopage Co/Mn repose sur l'intérêt d'une approche comparative. En effet, le dopage au cobalt introduit des états électroniques modifiant les propriétés optiques et électriques, tandis que le manganèse induit un effet synergique améliorant la séparation des charges et réduisant leur recombinaison, conduisant à une optimisation globale des performances du matériau [14].

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les oxydes transparents conducteurs et le dioxyde de titane (TiO_2), en mettant l'accent sur ses propriétés structurales, optiques et électroniques, ainsi que sur ses principales applications. Le deuxième chapitre décrit le procédé de dépôt PECVD ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'élaboration et l'étude

des couches minces de TiO_2 pur et dopé. Le troisième chapitre présente les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses différentes approximations (LDA, GGA, DFT+U et méthodes hybrides), avec une application au calcul des propriétés du TiO_2. Enfin, le quatrième chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux et numériques, incluant une étude comparative des couches minces de TiO_2 pur, dopé au cobalt (Co) et co-dopé Co/Mn, ainsi qu'une discussion des performances obtenues en vue d'applications environnementales et vertes.

Bibliographie

[1] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–344.

[2] Zhang, H., Chen, Y., Wang, X., et al. (2020). Recent advances in TiO_2-based photocatalysts for environmental and energy applications. *Applied Catalysis B : Environmental*, 270, 118871.

[3] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21.

[4] Transparent Conductive Oxide Films and Their Applications in Silicon Heterojunction and Perovskite/Silicon Tandem Photovoltaics (2025).

[5] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5–8), 53–229.

[6] Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., ... & Walsh, A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO_2. *Nature Materials*, 12(9), 798–801.

[7] Zhou, Y., Li, H., & Chen, X. (2023). Recent developments in plasma-enhanced chemical vapor deposition of oxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 462, 129451.

[8] S. Hadjadj, ń Calcul par la méthode de Monte Carlo des probabilités de la réactivité à la surface lors de la déposition d'une couche mince a-Si :H par le procédé PECVD ż, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.

[9] Khan, H., & Shah, M. U. H. (2023). Modification strategies of TiO_2 based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111532.

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

[11] Comprehensive review and future perspectives of efficient N-doped, Fe-doped and (N,Fe)-co-doped titania as visible light active photocatalysts (2020).

[12] Zavatski, S., Neilande, E., Bandarenka, H., Popov, A., Piskunov, S., & Bocharov, D. (2024). Density functional theory for doped TiO_2 : Current research strategies and advancements. *Nanotechnology*, 35(19), 195702.

[13] Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207–8215.

[14] Diego-Rucabado et al. (2021). Enhanced visible light photocatalytic activity of Fe, Co, and S co-doped TiO_2 for degradation of Congo red. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 255, 119644.

Chapitre 1

Etat de l'art de l'oxyde de titane

Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) constituent une catégorie remarquable de matériaux qui combinent deux propriétés apparemment contradictoires : une haute conductivité électrique et une transparence dans le domaine visible. Cet équilibre unique est rendu possible grâce à une large bande interdite $E_g \approx 3.2 - 4.0$ eV [1] qui empêche l'absorption de la lumière visible, ainsi qu'à des électrons libres généralement issus de défauts structuraux ou de procédés de dopage. Grâce à cette combinaison rare de propriétés, les matériaux TCO sont devenus essentiels dans des industries avancées telles que : les cellules solaires, les écrans, les LED/OLED et les capteurs.

Parmi cette famille, le dioxyde de titane (TiO_2) se distingue comme l'un des oxydes fonctionnels les plus importants. Le TiO_2 se caractérise par une excellente stabilité thermique et chimique, une transparence remarquable, ainsi que la possibilité d'améliorer sa conductivité grâce au dopage sans affecter ses propriétés optiques. De plus, sa grande abondance naturelle et son coût relativement faible en font un choix privilégié par rapport à d'autres matériaux comme l'ITO ou le ZnO. Pour ces raisons, le TiO_2 est largement utilisé dans des applications photovoltaïques, TCO, revêtements optiques et nanotechnologies.

1.1 Matériaux TCO (Oxydes Conducteurs Transparents)

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il doit posséder une bande interdite (gap) supérieure à environ 3,1 eV [1], ce qui correspond généralement à des matériaux de type isolant. À l'inverse, les métaux présentent une très bonne conductivité électrique grâce à la présence d'électrons libres, mais ils réfléchissent fortement la lumière visible, ce qui les rend opaques. Ainsi, la combinaison simultanée de transparence optique et de conductivité électrique est rare. Cependant, il existe une classe particulière de matériaux appelée oxydes conducteurs transparents (TCO), qui

surmontent cette contradiction. Les TCO présentent généralement une résistivité de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} ůcm (selon le matériau et le niveau de dopage) [1], ce qui correspond à une conductivité élevée tout en conservant une transparence supérieure à 80 % dans le domaine visible [2]. Ces propriétés en font des matériaux uniques et essentiels pour de nombreuses applications technologiques modernes [3].

La figure 1.1 présente le schéma du dépôt d'une couche mince de TiO_2 sur un substrat en verre.

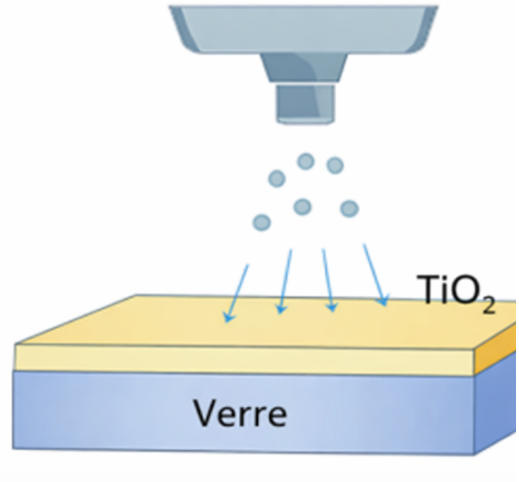


Figure 1.1 – Schéma du dépôt d'une couche mince d'oxyde (TiO_2) sur un substrat en verre.

Ces propriétés des TCO résultent de plusieurs facteurs :

— **Influence de la structure cristalline :** l'organisation des ions dans le réseau cristallin favorise le transport des électrons, tout en maintenant une large bande interdite, ce qui assure la transparence optique.

— **Influence de la morphologie du matériau :** qu'il soit sous forme de couche mince, de matériau massif (bulk) ou de nanostructures, la morphologie influence à la fois la conductivité électrique et la transparence optique.

— **Rôle des défauts et du dopage :** la présence de lacunes d'oxygène ou d'atomes interstitiels génère des électrons libres, tandis que le dopage externe permet d'améliorer la conductivité sans altérer significativement la transparence optique [4,5].

La plupart des TCO sont de type n, où les électrons constituent les principaux porteurs de charge. Toutefois, certains matériaux peuvent présenter un comportement de type p selon les conditions d'élaboration et le type de dopage [6].

Par exemple, le ZnO est généralement de type n, mais peut devenir de type p dans des conditions spécifiques de synthèse ou de dopage.

Parmi les oxydes conducteurs transparents les plus connus, on peut citer :

Type n	Type p
ZnO	ZnO
ITO	NiO
TiO_2	Cu_2O
SnO_2	PdO

Table 1.1 – Quelques oxydes transparents conducteurs avec type de dopage.

Remarque : Certains matériaux comme ZnO peuvent présenter un comportement de type n ou p selon les conditions expérimentales, notamment le type de dopage, les conditions de croissance et les défauts structuraux [7].

Les TCO peuvent également être fabriqués sous différentes formes : couches minces pour l'électronique et les écrans, matériaux bulk pour la stabilité mécanique et thermique, nanomatériaux (fils, nanotubes, nanoparticules) pour optimiser les performances optiques et électroniques, et clusters moléculaires pour l'étude des propriétés quantiques et du transport électronique [8, 9]. Grâce à cet équilibre unique entre transparence et conductivité électrique, les TCO constituent la base de nombreuses technologies modernes telles que les cellules photovoltaïques, LED et OLED, écrans tactiles, capteurs optiques et dispositifs photoniques avancés, et la recherche continue pour développer de nouveaux TCO afin d'améliorer leur efficacité, leur durabilité et leur compatibilité avec des supports flexibles [3, 10].

1.2 Différents types de TCO (TiO_2, ZnO, SnO_2, In_2O_3)

Ce tableau présente une synthèse des principaux oxydes conducteurs transparents (TCO), notamment TiO_2, ZnO, SnO_2 et In_2O_3, en mettant en évidence leurs caractéristiques structurales, leurs formes d'existence, ainsi que les principales méthodes de synthèse utilisées pour leur élaboration sous différentes échelles (couches minces, bulk, nanomatériaux et formes moléculaires). Il compare également leurs propriétés physiques essentielles, telles que la largeur de bande interdite, la transparence optique, le type de conductivité (principalement de type n) et l'effet du dopage sur l'amélioration des performances électriques.

Ce regroupement permet de mieux comprendre les similitudes et les différences entre ces matériaux TCO, ainsi que leur importance dans les applications optoélectroniques, photovoltaïques et les dispositifs transparents conducteurs.

Matériaux	Forme	Méthode	Propriétés spécifiques
TiO_2	Couche mince	Sol-gel, CVD, ALD	Haute transparence visible (85 %), absorption UV < 390 nm [11]
	Bulk	Pressage et frittage	Stabilité thermique jusqu'à 600–800řC, comportement isolant (gap large) [12]
	Nanomatériaux	Nanotubes, nanofils	Effets quantiques, photocatalyse renforcée (UV) [13]
	Moléculaire	Clusters TiO_{2n}	Gap dépend de la taille et du confinement quantique [14]
ZnO	Couche mince	Sol-gel, Sputtering, ALD, MOCVD	Transparence >85 %, conduction type n (gap 3,3–3,37 eV) [15]
	Bulk	Croissance hydrothermale, Bridgman	Stabilité + effet piézoélectrique (d_{33} ≈12 pC/N) [16]
	Nanomatériaux	Hydrothermal, Solvothermal, CVD	Émission UV, propriétés optiques améliorées [17]
	Moléculaire	Chimie en solution, ligands stabilisants	Gap variable, transitions électroniques discrètes [18]
SnO_2	Couche mince	Sputtering, ALD, MOCVD	Très transparent >85 %, faible résistivité dopée [19]
	Bulk	Croissance hydrothermale, Bridgman	Isolant stable [20]
	Nanomatériaux	Hydrothermal, Solvothermal, CVD	Sensibilité élevée (capteurs) [21]
	Moléculaire	Chimie en solution, ligands stabilisants	États de surface dominants, modélisation électronique [22]
In_2O_3	Couche mince	Sputtering, PLD, Sol-gel, ALD	Conductivité élevée (après dopage Sn) + transparence (ITO) [23]
	Bulk	Pressage, frittage	Stable [24]
	Nanomatériaux	Hydrothermal, solvothermal, CVD	Effets plasmoniques [25]
	Moléculaire	Synthèse chimique en solution	Étude des défauts, transport électronique [24]

Table 1.2 – Quelques types TCO de diverses formes (couches minces, bulk, nanomatériaux ou moléculaires), ainsi que leurs méthodes de synthèse et propriétés spécifiques.

1.3 Sources naturelles de l'oxyde de Titane sur l'écorce terrestre

1.3.1 Matières premières

La concentration moyenne du titane dans la croûte terrestre est d'environ 0,44 %.

Dans la nature, le titane oxydé se rencontre soit sous forme de TiO_2 pur (rutile), soit

plus fréquemment combiné au fer oxydé dans des oxydes mixtes constituant l'ilménite. Cette association empêche une séparation physique simple entre le titane et le fer. Les gisements apparaissent principalement sous forme de roches dans l'hémisphère nord, tandis que dans l'hémisphère sud ils se présentent plutôt sous forme de sables minéraux.

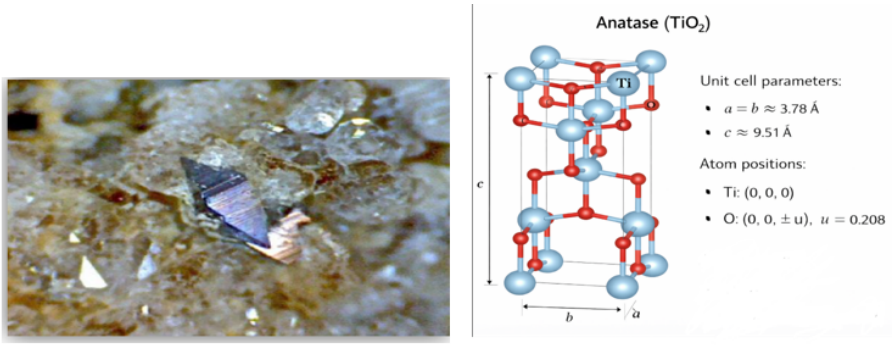
On retrouve souvent du zircon ($ZrSiO_4$) associé à ces minerais, dans des proportions de 1 tonne de zircon pour 4 à 5 tonnes de TiO_2, et il est récupéré comme co-produit. En 2014, les mines de dioxyde de titane ont fourni 1,1 million de tonnes de zircon sur une production mondiale totale de 1,4 million de tonnes.

Les minerais de titane et le zircon appartiennent à la famille des minéraux lourds, dont la densité dépasse 2,87. Issus de l'érosion des roches, ils se concentrent dans des placers côtiers, de manière similaire à l'or, sous forme de sables accumulés en bord de mer (Australie, Afrique du Sud, Inde, Kenya, Mozambique, Madagascar, Sénégal), sur des épaisseurs atteignant une dizaine de mètres. L'action du vent peut transformer ces sables en dunes pouvant dépasser 100 m, comme dans la province sud-africaine du KwaZulu-Natal [26].

1.3.2 Types de minerais

Ilménite

L'ilménite est un oxyde complexe constitué principalement de TiO_2, FeO et Fe_2O_3, avec une teneur en TiO_2 comprise entre 35 et 65 %, ce qui en fait le minerai de titane le plus abondant. Les ilménites riches en Fe(II) sont généralement utilisées dans le procédé sulfurique, tandis que celles contenant majoritairement du Fe(III) et environ 60 % de TiO_2 peuvent être traitées par le procédé au chlore pour l'extraction du titane [26].

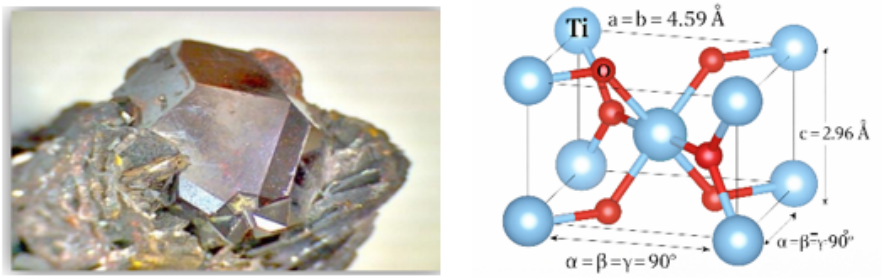


a) b)

Figure 1.2 – (a) Représentation de l'état naturel du dioxyde de titane (TiO_2) [27] et (b) la structure cristalline de la phase anatase.

Rutile

Ce minéral est constitué presque exclusivement de TiO_2, avec une teneur variant entre 92 et 96 %. Il est relativement rare et se trouve en quantités limitées dans les gisements riches en ilménite [26].



a) b)

Figure 1.3 – (a) Morphologie du TiO_2 à l'état naturel [27] et (b) structure cristalline associée à la phase rutile.

Autres minéraux associés

Le leucoxène est une forme altérée d'ilménite, contenant entre 65 et 91 % de TiO_2. L'anatase correspond à une des formes cristallines du TiO_2, stable à basse température, tandis que la pérovskite est un oxyde de type $CaTiO_3$, caractérisé par une structure cristalline particulière adaptée à diverses applications industrielles et électroniques [27].

1.4 Méthodes expérimentales d'élaboration du TiO_2 sous différentes formes

Le dioxyde de titane ($TiO2_2$) peut être élaboré sous différentes formes selon lapplication visée. Les principales formes rencontrées sont les couches minces, les matériaux massifs (bulk), les nanoparticules et les nanostructures. Chaque forme nécessite des techniques de synthèse spécifiques permettant de contrôler la morphologie, la structure cristalline et les propriétés physicochimiques du matériau.

1.4.1 Élaboration des couches minces de TiO_2

Les couches minces de TiO sont largement utilisées dans les domaines de loptoélectronique, de la photocatalyse, des cellules photovoltaïques, des capteurs et des revêtements optiques. Leur élaboration repose principalement sur des méthodes physiques et chimiques.

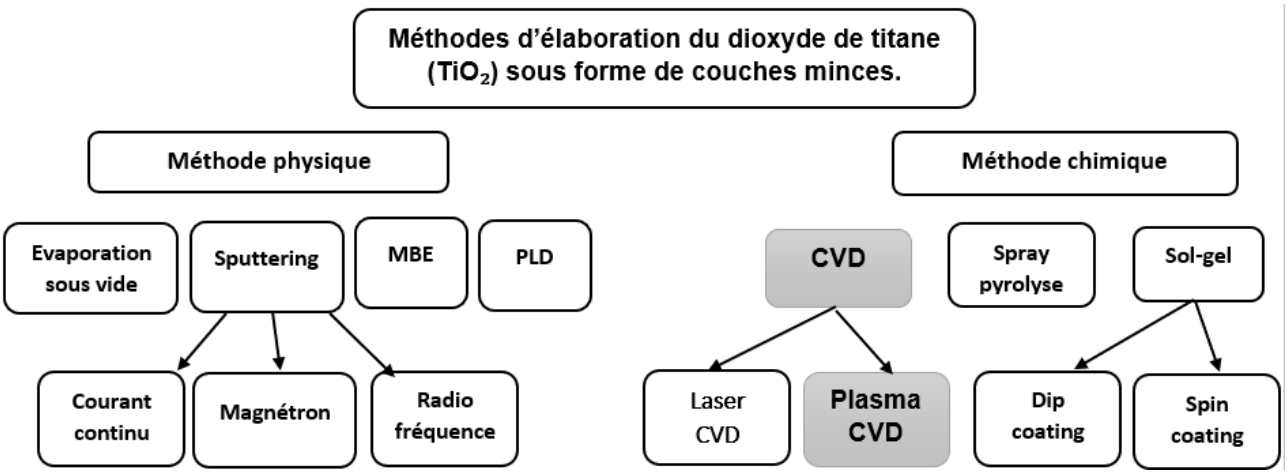


Figure 1.4 – Différentes techniques de dépôt des couches minces de TiO_2.

Dépôts physiques (PVD – Physical Vapor Deposition)

Évaporation thermique : consiste à vaporiser le matériau sous vide puis à le condenser sur un substrat. Cette technique est simple et permet dobtenir des couches relativement uniformes [28].

Pulvérisation cathodique (Sputtering) : repose sur le bombardement dune cible de TiO2 par un plasma afin déjecter des atomes qui se déposent sur le substrat [28].

Ablation laser pulsée (PLD) : utilise un faisceau laser de forte énergie pour vaporiser une cible et former un film mince dont la composition est proche de celle de la cible [28].

Épitaxie par jet moléculaire (MBE) : technique réalisée sous ultra-haut vide permettant une croissance contrôlée couche par couche avec une excellente qualité cristalline [28].

Dépôts chimiques (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Le schéma représente le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisé pour lélaboration de couches minces. Les précurseurs gazeux sont introduits dans la chambre de réaction où ils sont transportés vers la zone chauffée. Dans cette zone, ils subissent des réactions en phase gazeuse, puis les espèces formées sadsorbent à la surface du substrat chauffé. Sensuivent des phénomènes de réaction de surface et de nucléation qui permettent la croissance progressive du film mince. Enfin, les sous-produits gazeux issus des réactions sont désorbés et évacués vers la sortie du réacteur. Ce procédé, fortement contrôlé par la température et le flux des gaz, permet dobtenir des couches homogènes et de bonne qualité sur le substrat.

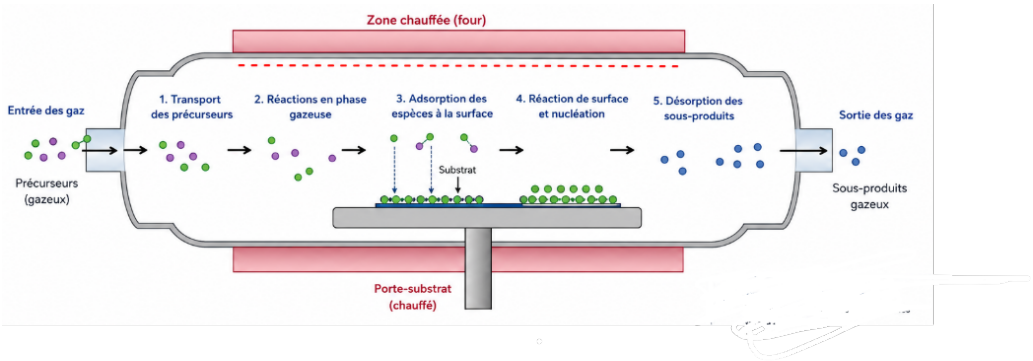


Figure 1.5 – Schéma du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour la synthèse de couches minces.

CVD thermique :formation du film par décomposition thermique de précurseurs gazeux [29, 30].

LPCVD (Low Pressure CVD) :dépôt à basse pression permettant daméliorer luniformité et la qualité des couches. [29, 30].

MOCVD (Metal-Organic CVD) :utilise des précurseurs organométalliques pour obtenir des films de composition précisément contrôlée [29, 31].

APCVD (Atmospheric Pressure CVD) : procédé réalisé à pression atmosphérique, adapté aux dépôts à grande échelle [30, 32].

PECVD (Plasma-Enhanced CVD) : Le PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est une technique de dépôt de couches minces dans laquelle un plasma est utilisé pour activer les réactions chimiques nécessaires à la formation du film. Dans le cas du TiO_2, des précurseurs contenant du titane réagissent avec loxygène sous laction du plasma pour former une couche mince uniforme à la surface du substrat. Cette technique permet de déposer des films de TiO_2 à des températures relativement faibles, généralement comprises entre 100 et 400 °C , ce qui la rend compatible avec différents types de substrats. Les paramètres de dépôt tels que la puissance du plasma, la pression de travail, la température du substrat et le débit des gaz influencent fortement la qualité, lépaisseur et la structure des couches obtenues. Le PECVD présente plusieurs avantages, notamment une bonne uniformité des films, une excellente adhérence au substrat ainsi quun contrôle précis de lépaisseur et de la composition chimique. Grâce à ces caractéristiques, cette technique est largement utilisée pour lélaboration de couches minces de TiO_2 destinées aux applications photocatalytiques, optiques, photovoltaïques et aux capteurs [33].

Méthode sol-gel

La méthode sol-gel repose sur lhydrolyse et la condensation de précurseurs organométalliques tels que le TTIP ou le TBOT. Le dépôt est généralement effectué par spin-

coating ou dip-coating puis suivi dune calcination entre 400 et 600 °C afin dobtenir une couche cristalline de TiO_2 . Cette méthode permet un bon contrôle de lépaisseur, de la porosité et de la microstructure du film [34].

1.4.2 Élaboration du TiO_2 massif (Bulk)

Le TiO_2 massif correspond à un matériau dense obtenu sous forme de pastilles, de blocs ou de céramiques techniques.

Frittage (Sintering) : consiste à compacter des poudres de TiO_2 puis à les chauffer à des températures comprises entre 900 et 1500 °C . Ce procédé permet dobtenir des matériaux denses et mécaniquement résistants.

Fusion-solidification :le TiO_2 est porté à son point de fusion (1843 °C) puis refroidi de manière contrôlée afin dobtenir des matériaux homogènes de haute pureté [3].

1.4.3 Élaboration du TiO_2 sous forme de nanoparticules

Les nanoparticules de TiO_2 possèdent une taille inférieure à 100 nm et sont largement utilisées en photocatalyse, dans les filtres UV, les capteurs et les dispositifs de stockage dénergie.

Méthode Sol-Gel : permet dobtenir des nanoparticules de taille contrôlée grâce aux réactions dhydrolyse et de condensation.

Méthode hydrothermale ou solvothermale : réalisée dans un autoclave à température et pression élevées afin de produire des nanoparticules hautement cristallines.

Précipitation contrôlée : repose sur la formation dun précipité à partir de solutions contenant des ions titane.

Synthèse assistée par micro-ondes : Synthèse assistée par micro-ondes : technique rapide permettant une production homogène et efficace des nanoparticules. Les propriétés finales des nanoparticules dépendent fortement du pH, de la température, du temps de réaction et du type de précurseur utilisé. La phase anatase est généralement privilégiée en photocatalyse en raison de sa forte activité. [35].

1.4.4 Élaboration du TiO_2 nanostructuré

Le TiO2 peut être élaboré sous différentes morphologies nanostructurées telles que les nanotubes, les nanofils, les nanobâtonnets ou les nanofeuillets, offrant une grande surface spécifique et des propriétés améliorées.

Anodisation électrochimique : consiste à oxyder électrochimiquement une feuille de titane dans un électrolyte contenant des ions fluorure sous une tension de 10 à 60 V. Cette méthode permet dobtenir des nanotubes auto-organisés [3].

Méthode hydrothermale dirigée : réalisée dans un autoclave en présence dune solution concentrée de NaOH afin de produire des nanotubes et nanobâtonnets réguliers et fortement cristallisés [36]. Ces nanostructures présentent dexcellentes propriétés pour les applications en photocatalyse, batteries lithium-ion, capteurs chimiques, dispositifs photovoltaïques et conversion dénergie.

1.5 Applications

Le dioxyde de titane (TiO_2) est lun des oxydes métalliques les plus étudiés et les plus utilisés en raison de ses propriétés optiques, électroniques, chimiques et de surface remarquables. Sa forte hydrophilie, sa stabilité chimique, sa non-toxicité et sa large bande interdite lui confèrent un intérêt considérable dans de nombreuses applications technologiques. Le TiO_2 est notamment utilisé dans les revêtements anti-buée, où sa surface superhydrophile favorise la formation dun film deau uniforme empêchant lapparition de gouttelettes et préservant ainsi la transparence des surfaces. Dans le domaine photovoltaïque, il intervient comme matériau conducteur transparent et comme couche de transport des électrons, contribuant à améliorer labsorption de la lumière et lefficacité de conversion énergétique des cellules solaires. Le TiO_2 joue également un rôle important dans les capteurs de gaz grâce à sa sensibilité aux espèces adsorbées, permettant la détection de différents gaz par la variation de ses propriétés électriques. Par ailleurs, son indice de réfraction élevé, sa blancheur exceptionnelle et son fort pouvoir couvrant en font un pigment de référence dans les industries des peintures, des plastiques, des encres, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques. Ces multiples applications témoignent de limportance du TiO_2 comme matériau stratégique dans les secteurs industriels et scientifiques modernes [2] [37].

1.6 Propriétés physiques du TiO_2 non dopé et dopé aux éléments métalliques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur largement utilisé grâce à sa stabilité chimique, sa non-toxicité et son faible coût. Cependant, sa large bande interdite (environ 3,2 eV pour la phase anatase) limite son absorption au domaine ultraviolet, qui ne représente qu'une faible fraction du spectre solaire. Afin de surmonter cette limitation, le dopage par des éléments métalliques constitue une approche efficace pour modifier ses propriétés électroniques et optiques.

En effet, l'introduction d'ions métalliques dans le réseau cristallin du TiO_2 engendre

la formation de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet de réduire l'énergie du gap et d'étendre l'absorption vers le domaine visible. Par ailleurs, le dopage favorise la séparation des paires électron-trou en réduisant leur recombinaison, améliorant ainsi l'efficacité des procédés photocatalytiques. Ces modifications rendent le TiO_2 dopé particulièrement performant pour diverses applications, notamment en photocatalyse environnementale et en conversion de l'énergie solaire.

1.6.1 Propriétés structurales

Les oxydes conducteurs transparents TCO sont des matériaux semi-conducteurs combinant transparence optique dans la visible et bonne conductivité électrique, ce qui les rend indispensables pour les applications optoélectroniques telles que les cellules solaires et les capteurs. Parmi eux, le dioxyde de titane TiO_2 se distingue par sa grande stabilité chimique, sa non-toxicité et son faible coût. Le TiO_2 peut cristalliser sous plusieurs formes polymorphes, principalement l'anatase, le rutile et la brookite, chacune présentant des propriétés physiques et électroniques spécifiques [38, 39].

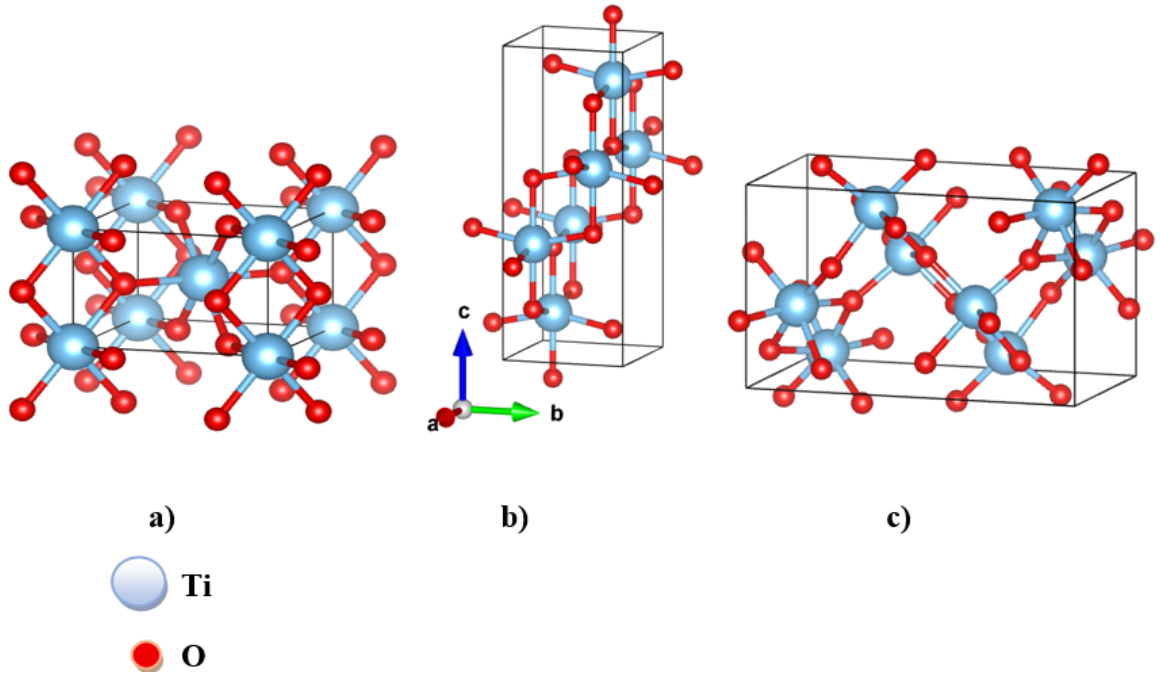


Figure 1.6 – Structures cristallines de TiO_2 : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est constitué dunités structurales fondamentales formées doctaèdres TiO_6, dans lesquels chaque atome de titane est coordonné à six atomes doxygène. Ce motif de base est commun aux trois principaux polymorphes du TiO_2 : anatase, rutile et brookite. Toutefois, les différences de distorsion et de connectivité des octaèdres au sein du réseau cristallin sont à lorigine de leurs propriétés structurales et électroniques distinctes.

Dans la phase anatase, de symétrie tétragonale, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus et reliés principalement par le partage darêtes et de sommets. Cette organisation conduit à une structure moins compacte que celle du rutile, avec une surface spécifique plus élevée. Laxe principal des liaisons O–Ti–O est généralement orienté suivant la direction cristallographique [001]. Lanatase est particulièrement connue pour ses excellentes propriétés photocatalytiques.

La phase rutile, également tétragonale, constitue la forme thermodynamiquement la plus stable du TiO_2. Les octaèdres TiO_6 y sont moins déformés et plus régulièrement agencés, ce qui confère à cette phase une structure plus dense et une meilleure stabilité thermique. Lorientation privilégiée des liaisons O–Ti–O est généralement associée à la direction [010].

La brookite, de structure orthorhombique, présente des octaèdres TiO_6 plus fortement distordus et des modes de connexion plus complexes. Cette particularité lui confère une structure plus anisotrope et rend sa synthèse sous forme pure plus difficile. Malgré sa moindre stabilité, la brookite suscite un intérêt croissant pour certaines applications photocatalytiques.

Ainsi, bien que les trois polymorphes du TiO_2 reposent sur le même motif octaédrique TiO_6, leurs différences de géométrie et dagencement conduisent à des propriétés physiques et fonctionnelles spécifiques. [40, 41].

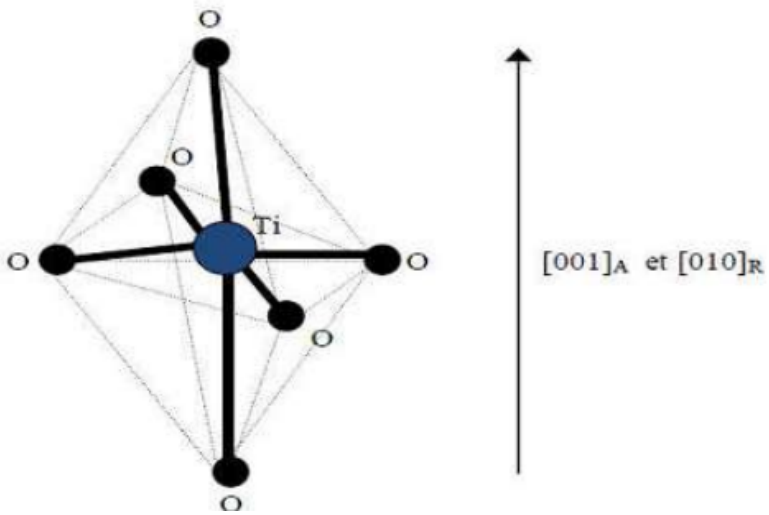


Figure 1.7 – Motif de base des principales phases de TiO_2 [42].

Le tableau 1.3 présente les caractéristiques des différentes structures du dioxyde de titane.

Phases de TiO_2			
Propriétés	**Quadratique (Anatase)**	**Quadratique (Rutile)**	**Orthorhombique (Brookite)**
Couleur	Bleu	Blanche	Brun foncé au noir verdâtre
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3.84	4.26	4.17
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti–O (Å)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti–Ti (Å)	/	2.96	/
Les paramètres de maille (Å) [43]	$a = b = 3.784$ $c = 9.514$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$a = b = 4.549$ $c = 2.959$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $c = 5.145$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Z	4	2	8
Densité volumique ($g.cm^{-3}$) [44]	3.79	4.13	3.99
Énergie de gap (eV)	3.2	3	3.14
Groupe de lespace [43]	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$P\,bca$
Coordinence	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$
Indice de réfraction (à 589 nm) [43]	2.488–2.561	2.605–2.903	2.58–2.70

Table 1.3 – Propriétés structurales des différentes structures de TiO_2

Structure cristalline tétragonale (rutile)

Cette phase de TiO_2 est plus stable et obtenue à des températures supérieures à 600 řC ; elle est constituée d'une maille tétragonale qui comporte deux motifs TiO_2 [45]. L'atome de titane est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, avec deux liaisons longues en position axiale et quatre liaisons courtes en position équatoriale. Les longueurs de

ces liaisons Ti-O sont de 1,979 Å et 1,945 Å respectivement. Chaque atome d'oxygène est relié à trois atomes de titane par l'intermédiaire d'une liaison longue et de deux liaisons courtes. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions [46].

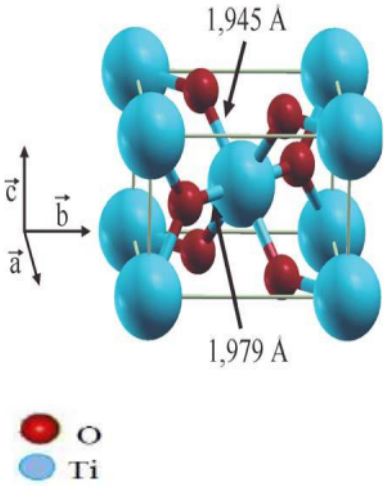


Figure 1.8 – La structure tétragonale (rutile) [47].

Structure cristalline tétragonale (anatase)

La phase anatase du dioxyde de titane présente une maille cristalline de symétrie tétragonale [48], mais sa structure est plus complexe que celle du rutile. Les longueurs de liaison y sont légèrement plus courtes : chaque atome de titane est coordonné à quatre atomes d'oxygène en position quasi équatoriale avec une distance d'environ 1,933 Å, et à deux autres en position axiale plus éloignée, autour de 1,978 Å. De leur côté, les atomes d'oxygène possèdent une coordination trivalente, impliquant deux liaisons courtes et une plus longue [49]. Sur le plan électronique, l'anatase se comporte comme un isolant, avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [50]. Cette phase se forme à des températures relativement plus basses que celles nécessaires pour le rutile ou la brookite, mais elle se transforme irréversiblement en rutile aux environs de 820 °C lorsque le matériau est massif.

Structurellement, les octaèdres TiO_6 de l'anatase sont plus déformés que ceux du rutile, tout en conservant une symétrie plus élevée que dans la phase brookite. Grâce à ses propriétés optoélectroniques et photocatalytiques, l'anatase fait l'objet d'un intérêt particulier dans de nombreuses recherches, notamment dans les domaines de la catalyse et de la conversion énergétique [51].

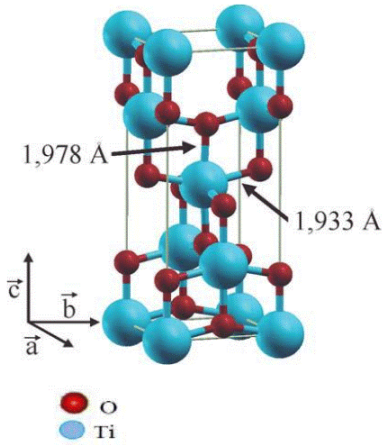


Figure 1.9 – La structure cristalline de l'anatase [47].

Structure cristalline brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2, la plus rare, est la brookite [52]. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle est formée à hautes températures et sous des pressions élevées, mais restent plus basses que celle du rutile ; c'est vers 800 °C que la brookite se transforme en rutile [53]. Son domaine de stabilité est limité, c'est pour cette raison que la plupart du temps elle est accompagnée soit d'anatase soit de rutile. Elle est caractérisée par une maille orthorhombique avec une structure plus complexe. La coordination des atomes de Ti et O est identique à celle du rutile, mais l'octaèdre est plus distordu. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que la dureté et la densité, et jusqu'en 2002 cette phase n'a pas été largement étudiée car elle présentait peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [54].

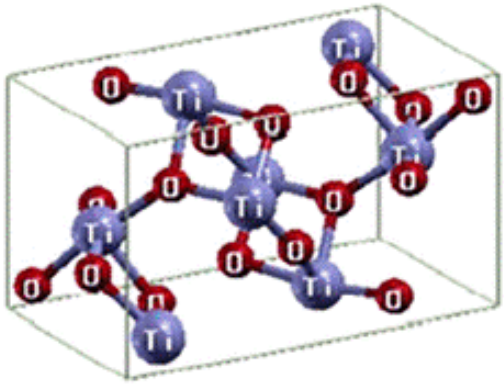


Figure 1.10 – Structure orthorhombique (brookite) [55].

1.6.2 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur de type n [56] à gap indirect à large bande interdite (légèrement supérieure à 3 eV) dont la bande de valence est prin-

cipalement constituée des orbitales $2p$ de l'oxygène, tandis que la bande de conduction provient des orbitales $3d$ du titane [57]. Dans TiO_2, le titane est généralement sous forme Ti^{4+}, ayant perdu ses électrons $4s$ et $3d$, tandis que l'oxygène est sous forme O^{2-}, ce qui crée des liaisons partiellement ioniques et covalentes.

Les configurations électroniques de l'oxygène et du titane peuvent être exprimées comme suit : pour l'oxygène ($Z = 8$), la configuration est $1s^2 2s^2 2p^4$ ou [He] $2s^2 2p^4$; pour le titane ($Z = 22$), elle est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ou [Ar] $3d^2 4s^2$.

À l'état stchiométrique, les états occupés (bande de valence) dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres (bande de conduction) dérivent des atomes de Ti. Des défauts tels que les lacunes d'oxygène apparaissent une fois le matériau réduit. Les valeurs 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV sont respectivement les énergies de gap du rutile, de l'anatase et de la brookite. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. La figure 1.11 donne les structures de bandes électroniques des trois phases de TiO_2 [57].

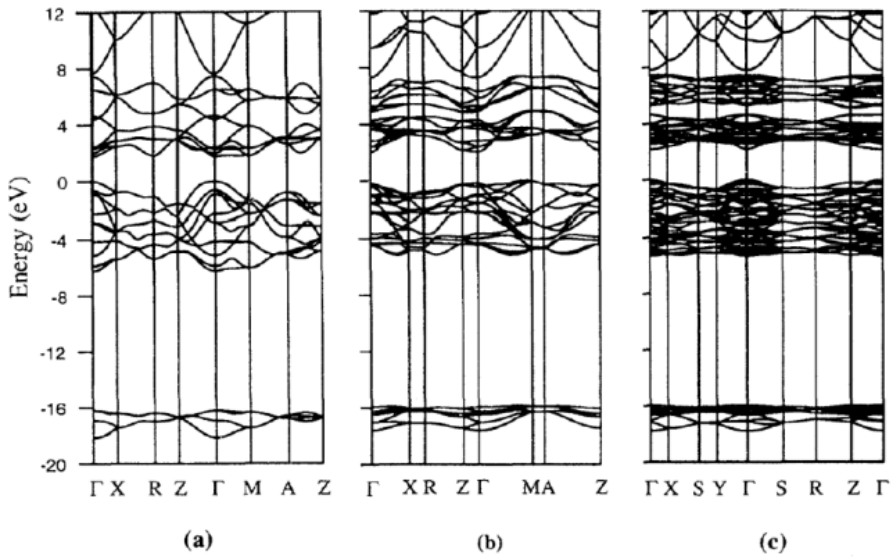


Figure 1.11 – Structures de bandes électroniques : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite [43].

Densité d'états (DOS)

La densité d'états représente le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie pour les électrons dans un matériau. Elle permet de visualiser quelles énergies sont accessibles aux électrons et quelles orbitales y contribuent, ce qui est essentiel pour comprendre les propriétés électroniques et optiques d'un matériau TiO_2.

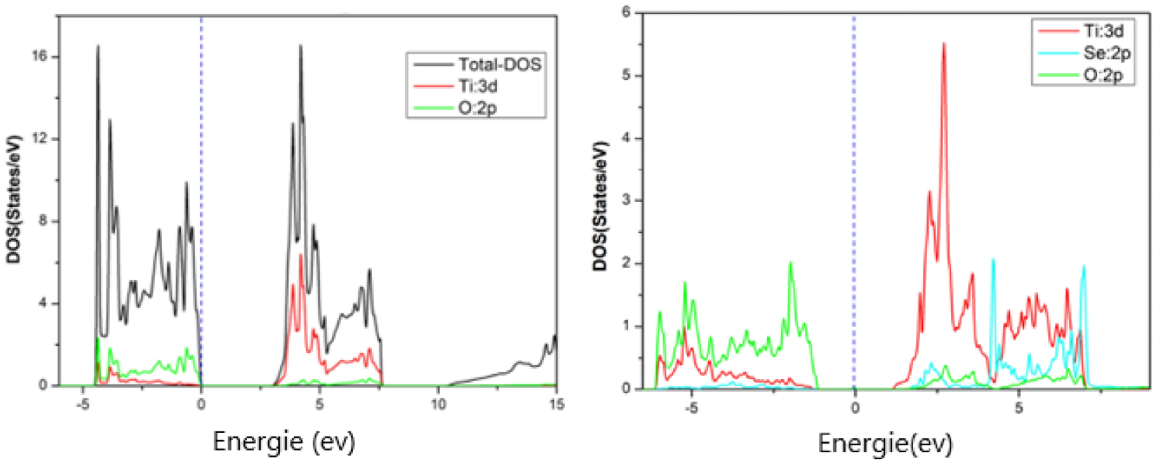


Figure 1.12 – Densité d'états totale et partielle de TiO_2 pour la structure anatase pure et dopée au Se [58].

La densité d'états électronique (DOS) du TiO_2 montre une large bande interdite, typique d'un semi-conducteur. La T-DOS traduit l'ensemble des états électroniques disponibles, tandis que la P-DOS précise l'origine atomique de chaque contribution. Dans TiO_2, la bande de valence est dominée par les orbitales O-$2p$, alors que la bande de conduction provient principalement des orbitales Ti-$3d$. Cette séparation nette confirme la nature iono-covalente des liaisons Ti–O et explique ses propriétés optiques et électroniques. Les défauts ou dopants peuvent introduire de nouveaux niveaux dans la bande interdite, modifiant ainsi la DOS et favorisant la conduction de type n.

1.6.3 Propriétés élastiques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est reconnu non seulement pour ses propriétés optiques et photocatalytiques, mais aussi pour ses propriétés mécaniques, en particulier son élasticité. L'élasticité reflète la capacité du matériau à retrouver sa forme initiale après une déformation due à une force externe. Elle est caractérisée par des paramètres tels que le module de Young, le module de cisaillement et le module de compressibilité, qui varient selon la phase cristalline (rutile, anatase, brookite) et peuvent être anisotropes. Ces propriétés expliquent la rigidité et la stabilité du TiO_2, ce qui justifie son utilisation dans les revêtements, les pigments et les matériaux composites.

Le TiO_2 possède des propriétés mécaniques importantes, notamment son élasticité, qui dépend de sa phase cristalline et peut être anisotrope. L'élasticité est caractérisée par le module de Young, le module de cisaillement et le module de compressibilité. Avant de déterminer les constantes élastiques C_{ij}, il faut tenir compte de la symétrie cristalline, qui conditionne le comportement mécanique et explique la rigidité et la stabilité du matériau, utile pour ses applications en revêtements, pigments et matériaux composites.

a.Symétrie tétragonale (D_{4h}) et invariance par rotation

Le TiO_2 rutile présente une symétrie tétragonale (groupe ponctuel D_{4h}), ce qui impose des contraintes spécifiques sur ses constantes élastiques.

- **Axe de rotation quadratique (C_4) autour de l'axe** c : les propriétés dans le plan x-y doivent être identiques, ce qui conduit à $C_{11} = C_{22}$; $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$.
- **Plans de symétrie miroir (σ_x et σ_d)** : certaines constantes sont nulles, à savoir $C_{16} = C_{26} = C_{36} = C_{45} = 0$.
- **Rotation de 180ř autour des axes secondaires** : conduit à $C_{14} = C_{15} = C_{24} = C_{25} = C_{34} = C_{35} = 0$.

Ainsi, pour la phase rutile, seules six constantes élastiques indépendantes restent :

$$\{C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}\}$$

Ces constantes, présentées pour les phases rutile et anatase, permettent de caractériser la réponse mécanique du TiO_2 sous différentes sollicitations et d'évaluer sa stabilité et rigidité dans les applications industrielles et technologiques.

TiO_2		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	C_{66}
Tétragonal (Rutile)	Theo [59]	267.107	160.43	115.08	147.69	474.22	211.70
	Exp [60]	268.0	174.9	147.4	484.20	123.8	190.2
	Exp [61]	267.4	180.8	146.6	479	123.3	189.4
	Theo [62]	267.4	154	152	483	123	211
	Theo [63]	271	143	144	465	124	211
Tétragonal (Anatase)	Theo [64]	369.140	153.918	44.281	153.260	215.389	58.665
Orthorhombique	Theo [65]	287.658	148.716	95.083	148.610	291.593	77.682

Table 1.4 – Modules d'élasticité C_{ij} du TiO_2 (Rutile, Anatase et Brookite (Orhthorhombique))

b.Module de Young

Le TiO_2 présente un module de Young élevé, reflétant sa rigidité intrinsèque et sa capacité à résister aux déformations mécaniques. Ses propriétés élastiques sont anisotropes, en raison de la symétrie cristalline tétragonale et de la variation entre ses phases (rutile, anatase, brookite), ce qui influence la réponse mécanique selon la direction des contraintes appliquées. De plus, ces propriétés sont dépendantes de la température : TiO_2 montre une augmentation de ductilité et une diminution de rigidité à haute tempé-

rature, modulant ainsi son comportement mécanique selon les conditions d'utilisation.

Structure	Rutile		Anatase		Brookite
	calculs [65]	Exp [66]	calculs [65]	Exp [66]	calculs [65]
Bulk modulus (GPa)	206.476	212	182.943	178	191.943
Shear modulus (GPa)	113.194	113	76.805	–	82.272
Module de Young (GPa)	287.114	–	201.379	–	215.845

Table 1.5 – Propriétés mécaniques du TiO_2 (module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young).

1.6.4 Propriétés optiques

Spectre de transmittance

Les spectres de transmittance des couches minces de TiO_2 dépendent de la technique d'élaboration, de l'épaisseur (durée d'élaboration, nombre de trempage pour le sol-gel) et de la température de recuit et/ou de dépôt.

Le TiO_2 présente une transmittance élevée (> 60–80 %) dans le visible (selon l'épaisseur); dans le domaine UV des longueurs d'onde courtes (< 380 nm), l'absorption de la lumière UV domine.

La Figure 1.13 présente la transmittance du dioxyde de titane (TiO_2) dans ses deux phases cristallines, l'anatase et le rutile.

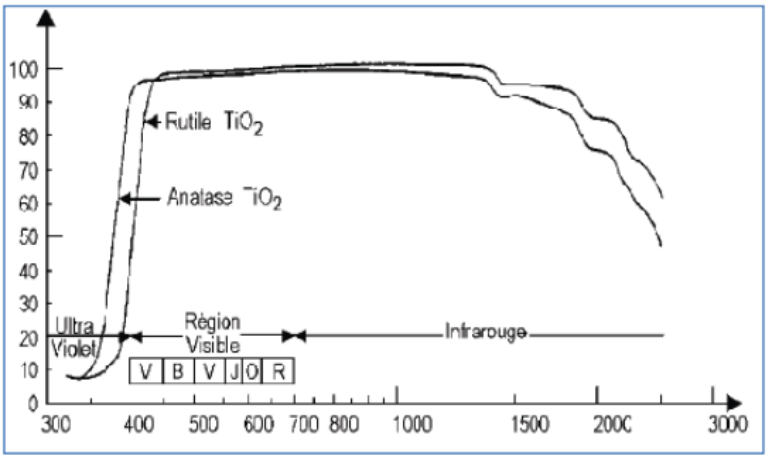


Figure 1.13 – Transmittance du dioxyde de titane pour ses deux variétés : anatase et rutile [67].

La Figure 1.14 illustre les spectres de transmittance du TiO pur et dopé au cobalt après calcination à différentes températures.

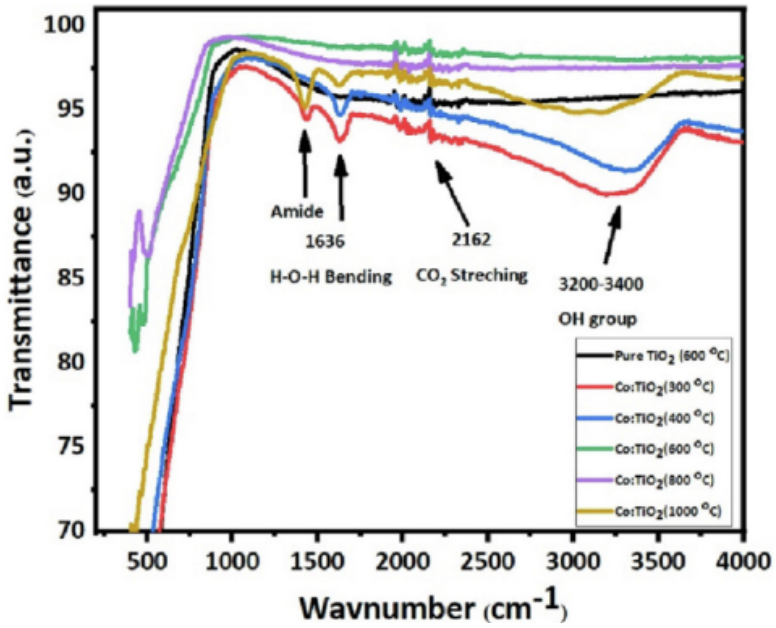


Figure 1.14 – Spectre de transmittance de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68].

Indice de réfraction du TiO_2

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

Le tableau 1.7 présente diverses propriétés optiques de l'oxyde de titane (TiO_2) :

Phase	**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Indice de réfraction [43]	2,605–2,903	2,488–2,561	2,583–2,700
Coefficient dabsorption [69]	∼328–395 nm	∼318–360 nm	$>$ ∼387 nm
Transmittance dans le visible [70]	∼80 %	∼80 %	∼80 %
Constante diélectrique [43]	6,62	6,04	7,89

Table 1.6 – Quelques propriétés optiques de TiO_2.

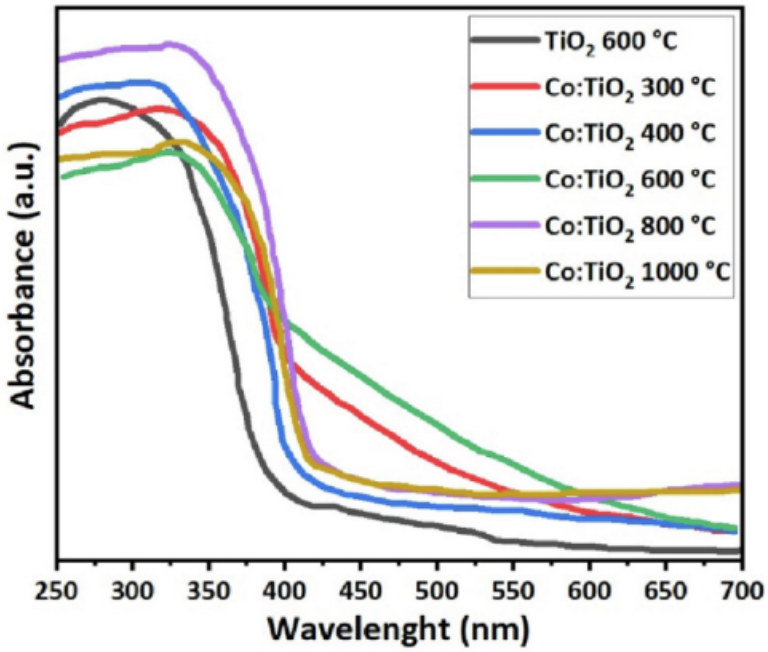


Figure 1.15 – Spectre dAbsorbance de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68].

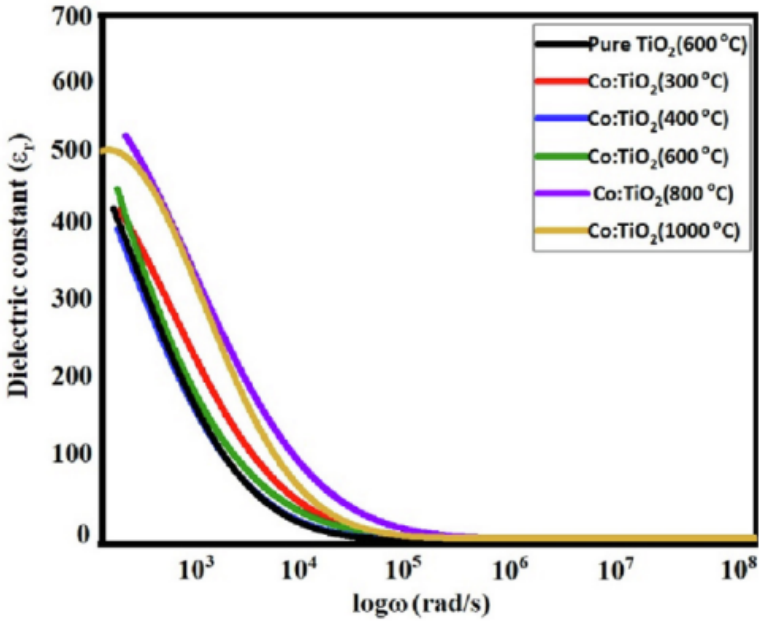


Figure 1.16 – Spectre de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour des nanoparticules de TiO_2 pur et dopé au cobalt, calcinées à différentes températures [68].

Conclusion

Le dioxyde de titane (TiO_2) s'impose comme un matériau de choix dans le domaine des oxydes conducteurs transparents (TCO), en raison de son abondance naturelle, sa stabilité chimique et thermique, ainsi que ses excellentes propriétés optiques et électroniques. Comparé aux autres TCO comme ZnO, SnO_2 ou In_2O_3, le TiO_2 présente l'avantage d'être facilement dopable, permettant ainsi d'ajuster sa conductivité, ses propriétés magnétiques et son activité photocatalytique.

L'étude de ses propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques montre que le TiO_2 peut être adapté à de multiples formes : couches minces, bulk, nanomatériaux ou moléculaires, ce qui ouvre la voie à une grande diversité d'applications technologiques allant des dispositifs optoélectroniques aux capteurs, en passant par la photocatalyse et la spintronique.

Ainsi, ce chapitre met en évidence que le TiO_2, qu'il soit pur ou dopé, constitue un matériau polyvalent et stratégique, justifiant pleinement son choix pour des études et applications avancées dans le domaine des TCO et des semi-conducteurs.

Bibliographie

[1] Ellmer K. Past achievements and future challenges in transparent conductive oxides. *Nat Rev Mater*. 2025 ;10 :550567.

[2] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, 2005 (updated reviews 2017).

[3] Ginley, D. S., Hosono, H., & Paine, D. C. (2011). *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, New York.

[4] Patel, J. et al., A Review of Transparent Conducting Films (TCFs) : Deposition Methods, Properties and Applications, *Nanomaterials*, 2024, 14(24), 2013.

[5] Wen, H. et al., Advancements in Transparent Conductive Oxides for Photoelectrochemical Applications, *Nanomaterials*, 2024.

[6] Chavan, G.T. et al., Transparent Conducting Oxides : Materials, Properties and Deposition Techniques A Review, *Nanomaterials*, 2024.

[7] Singh, J. & Bhardwaj, P., Progress in p-type Transparent Conducting Oxides and Emerging Challenges, *arXiv* (Review), 2024.

[8] Jeong, J. H., et al. "High Stability FTO Films by RF Magnetron Sputtering for Photoelectrochemical Cells". *Thin Solid Films*, vol. 765, pp. 138146, 2023.

[9] Chopra, K. L., Major, S., Pandya, D. K. "Transparent Conductors A Status Review". *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 64416478, 2009.

[10] Hübner, R., Ellmer, K. "Defect Engineering in Transparent Conductive Oxides for Optoelectronic Applications". *Advanced Functional Materials*, vol. 35, p. 2209098, 2025.

[11] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, vol. 414, pp. 338344, 2001.

[12] Fabrication of porous TiO2 foams by powder metallurgy, *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, vol. 299, pp. 299308.

[13] I. F. Mironyuk, L. M. Soltys, T. R. Tatarchuk, and Kh. O. Savka, Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review), *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 21, no. 3, pp. 462477, 2020.

[14] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53229 (2003).

[15] Klimm, D., Schulz, D., Ganschow, S., Galazka, Z., & Uecker, R. Growth techniques for bulk ZnO and related compounds *Journal of Crystal Growth*, 352, 17 (2012). DOI : 10.1007/s10832-012-9691-2.

[16] F. T. Z. Toma, M. S. Rahman, & K. H. Maria, A review of recent advances in ZnO nanostructured thin films by various deposition techniques, *Discover Materials*, vol. 5, article 60, 2025.

[17] Klingshirn, C. F., Fallert, J., Zhou, H., & Rösner, H. ZnO : From basics towards applications *Physica Status Solidi B*, 247(67), 14231441 (2010). DOI : 10.1002/pssb.200945151.

[18] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, Vol. 50, Issue 3, pp. 293340 (2005).

[19] Karthick, K., & Reddy, M. V. Influence of deposition parameters on structural and optical properties of SnO thin films. *Applied Surface Science*, 257(15), 64726478 (2011). DOI : 10.1016/j.apsusc.2011.02.066.

[20] Choi, S.-J., & Jang, J.-S. SnO-based gas sensors : From materials design to sensing mechanisms. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 329, 129216 (2021). DOI : 10.1016/j.snb.2020.129216.

[21] J. L. A. do Nascimento, L. Chantelle, I. M. G. dos Santos, A. L. M. de Oliveira & M. C. F. Alves, The Influence of Synthesis Methods and Experimental Conditions on the Photocatalytic Properties of SnO : A Review, *Catalysts*, vol. 12, no. 4, article 428, 2022.

[22] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide (SnO), *Progress in Surface Science*, Vol. 79, pp. 47154 (2005).

[23] Ghediya, P. R., et al. (2024). Reliable operation in high-mobility indium oxide thin film transistors. *Small Methods*, 2024.

[24] Avis, C., & Jang, J. (2025). InO : An oxide semiconductor for thin-film transistors, a short review. *Molecules*, 30(24), 4762.

[25] Liao, C.-T., Kao, C.-Y., Su, Z.-T., Lin, Y.-S., Wang, Y.-W., & Yang, C.-F. (2024). Investigations of InO-added SiC semiconductive thin films and manufacture of a heterojunction diode. *Nanomaterials*, 14(10), 881.

[26] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summary : Titanium and Mineral Sands, 2023.

[27] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, and F. Vaca, A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment, *Mater. Sci. Appl.*, vol. 05, no. 07, pp.441458, 2014, doi : 10.4236/msa.2014.57048.

[28] Awan, T. I., Afsheen, S., & Kausar, S. (éd.) *Thin Film Deposition Techniques and Its Applications in Different Fields*, Springer Nature, 2025.

[29] Zaineb Fadhil Kadhim, Lina Fadhil Kadhim et Hasanain Kamil Hasan Owadh, Types of Physical Vapor Deposition : A Review, *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences*, Vol.33, No.1, pp.6787, mars2025. Doi : 10.29196/ny2asn74.

[30] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 809817, 2012.

[31] L. Ratner, D. Shoemaker, *Chemical Vapor Deposition : Principles and Applications*, Springer, 2006.

[32] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd Edition, Academic Press, 2001.

[33] F. Massines et al, Plasma deposition processes, *Plasma Processes and Polymers*, 2005.

[34] Brinker, C. J. and Scherer, G. W. *SolGel Science : The Physics and Chemistry of SolGel Processing*. San Diego : Academic Press, 1990.

[35] Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C. et al., ń A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications ż, *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 125, 2012, pp. 331349. DOI : 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

[36] Imran Ali, Mohd Suhail, Z. A. Alothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO nanostructures, *RSC Advances*, 2018, 8, 3012530147. DOI : 10.1039/C8RA06517A.

[37] Simon, P. *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser Étude des propriétés optiques et de la structure électronique*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI, 2011.

[38] Hasnain, S. M. (2026). Performance evaluation of metal-doped X-TiO electron transport layers in perovskite solar cell devices : a review. *Bulletin of Materials Science*, 49(35).

[39] Alshehri, B. M., Khan, S., Ali, A., & Aslam, H. (2026). Boosting TiO photocatalysis under visible light : doping, surface modification, and nanostructure design. *Reviews in Inorganic Chemistry*.

[40] Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., & Sheha, G. A. N. (2023). Heterophase polymorph of TiO (Anatase, Rutile, Brookite, TiO(B)) for efficient photocatalyst : Fabrication and activity. *Nanomaterials*, 13(4), 704.

[41] Acosta-Silva, Y. J., Ledesma-García, J., & Rivas, S. (2026). Anatase-Dominant TiO Nanoparticles Prepared by SolGel and High-Temperature Calcination. *Applied Sciences*, 16(3).

[42] Nezzari, A., & Sebbar, C. (2020). *Synthèse et caractérisation de nanoparticules de TiO pur et dopé* (Mémoire de Master en Physique des Matériaux). Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Algérie.

[43] S. D. Mo and W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, vol. 51 (1995), 13023-13032.

[44] Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657.

[45] Alothoum, M. A. (2024). A review of synthesis, structural and optical properties of TiO nanoparticles. *Crystals*, 14, 944.

[46] Kumar, P., Singh, R., & Sharma, V. (2024). Crystallographic phase stability of TiO polymorphs. *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 73-85.

[47] Hanini Faouzi, Thèse Présente pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO2 élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014.

[48] Ahmed, T.Y., Abdullah, O.G., Mamand, S.M. (2024). Band structure study of pure and doped anatase titanium dioxide (TiO2) using first-principle calculations. *Optical and Quantum Electronics*, Springer.

[49] Erikat, I., Alkhabbas, M., Hamad, B. (2024). The Chalcogen (S, Se, and Te) Doping Effects on the Structural and Electronic Properties of Anatase (101) TiO2 Thin Surface Layers : DFT Study. *International Journal of Photoenergy*.

[50] Tasisa, Y.E., Sarma, T.K., Krishnaraj, R., Sarma, S. (2024). Band gap engineering of titanium dioxide (TiO2) nanoparticles prepared via green route for environmental remediation. *Results in Chemistry*.

[51] Johari, N.A., Hamzah, N., Faizal, A.F.A., Zaki, N.H.M., Ali, A.M.M. (2025). Structural, electronic, and optical properties of N/Y-codoped anatase TiO2 : A first-principles investigation. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*.

[52] Al Saleh, A. M. (2025). A Review of the Synthesis, Structural, and Optical Properties of TiO Nanoparticles. *Crystals*.

[53] Podelinska, A., Neilande, E., Pankratova, V., & Serga, V. (2025). Structural and Spectroscopic Characterization of TiO Nanocrystalline Materials. *Nanomaterials*.

[54] Sadia, S. I., Shishir, M. K. H., Ahmed, S., & Aidid, A. R. (2024). Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO). *South African Journal of Chemical Engineering*.

[55] Ridgley, V. (2020). Brookite Mineral Properties, Photos and Occurrence. Minerals.net. https ://www.minerals.net/mineral/brookite.aspx

[56] Armakovi, S. J., & Armakovi, S. (2025). Zeolite-Supported TiO for Enhanced Photocatalytic Performance in Environmental Applications : A Review. *Catalysts*, 15.

[57] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima. TiO2 photocatalysis : a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R) :8269, 2005.

[58] Fatima Zahra Mezzat, H. Zaari, et al. (2021). Effect of metal and non-metal doping of TiO on photocatalytic activities : ab initio calculations. *Optical and Quantum Electronics*, 53(2).

[59] Abdelkader Serrayah. *Étude ab-initio des propriétés physiques de dioxyde de titane (tio2)*. Mémoire de master, Université Amar Telidji de Laghouat, Faculté des Sciences, Département des Sciences de la Matière, 2016. Option : Physique des matériaux.

[60] O. Boussoum, ń Etude de leffet dune couche mince de TiO2 sur les paramètres dune cellule solaire au Silicium ż. Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2011).

[61] T. Mahmood, C. Cao, W.S. Khan, Z. Usman, F.K. Butt, S. Hussain, *Physica B* 407 (2012) 958965.

[62] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1, John Willey & Sons, New York, 1963.

[63] A. Amtout, R. Leonelli, *Phys. Rev. B* 51 (11) (1995) 6842.

[64] Hussain, A., Usman, M., Khan, W. S., & Hussain, S. (2023). Modulating optoelectronic and elastic properties of anatase TiO for photoelectrochemical water splitting. *Molecules*, 28(7), 3252.

[65] M. A. Hossain et al. (2018). Elastic constants and mechanical properties of TiO polymorphs. *SA Institute of Physics Proceedings*.

[66] Isaak D G, Carnes J D, Anderson O L, Cynn H and Hake E 1998 *Phys. Chem. Miner.* 26 31.

[67] Rabah AZOUANI, *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*, Thèse de doctorat, université Paris, (2009).

[68] F.Saker, ń Préparation et characterization de couches minces doxyde de Zinc (ZnO) et de couple doxydesż, Mémoire de Magister, Université Constantine 1 (2014).

[69] AlGhamdi, A. A., AlSomali, A. M., AlZahrani, S. M., & Gath, P. F. (2019). Phase evolution, morphological, optical and electrical properties of femtosecond pulsed laser deposited TiO thin films. *PubMed Central (PMC)*.

[70] K. Safeen et al., Structure phase-dependent dielectric and photodegradation properties of Co-doped TiO nanoparticles synthesized via co-precipitation route, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 27, 2023, Art. no. 10711.

Chapitre 2

Dépôt de couches minces de dioxyde de titane par PECVD

Introduction

La fabrication de couches minces de TiO_2 constitue une étape essentielle pour lobtention de films présentant des propriétés optiques, électriques et structurales contrôlées. Ces matériaux sont largement utilisés en électronique, en photonique et en nanotechnologie, où la maîtrise de lépaisseur, de lhomogénéité et de la cristallinité est primordiale.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons principalement sur la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), qui représente une méthode particulièrement efficace pour lélaboration de couches minces de haute qualité à des températures relativement modérées. Nous présenterons les différentes étapes expérimentales associées à ce procédé, notamment la préparation des substrats, la mise en place des précurseurs, ainsi que le rôle du plasma dans lactivation des réactions chimiques.

Nous aborderons également les paramètres de dépôt influençant les propriétés des films obtenus, tels que la puissance du plasma, la pression, le débit des gaz réactifs et la température du substrat. Enfin, nous discuterons des traitements post-dépôt permettant daméliorer la structure cristalline et les performances des couches minces de TiO_2.

2.1 Technique de croissance cristalline par PECVD

La technique de dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est lune des méthodes les plus répandues pour la préparation de couches minces diélectriques sur substrats semi-conducteurs. Cette méthode repose sur la génération dun plasma dans la chambre de dépôt, qui active les réactions chimiques des gaz précurseurs et permet le dépôt de films de haute qualité à des températures relativement basses

(∼400 °C), réduisant ainsi le stress thermique sur le substrat et protégeant les matériaux sensibles à la chaleur. Le plasma est produit à laide dune source radiofréquence (RF), généralement à 13,56MHz, qui ionise les gaz introduits dans la chambre et génère des espèces réactives telles que ions, électrons et radicaux libres. Dans de nombreux systèmes PECVD, largon (Ar) est utilisé comme gaz porteur et plasmagène : il stabilise le plasma grâce à sa nature inerte, contribue à densifier le film par un bombardement ionique doux et facilite le transport uniforme des précurseurs vers le substrat. La chambre de dépôt est généralement constituée dun tube en quartz (SiO_2 amorphe), choisi pour sa résistance thermique élevée, ses propriétés diélectriques et sa pureté chimique. Ce tube confine le plasma, dirige les gaz réactifs vers le substrat et réduit les risques de contamination, tout en permettant la transmission efficace de lénergie RF. Les espèces réactives migrent vers la surface du substrat et réagissent chimiquement pour former un film mince homogène, couvrant lensemble du substrat. La vitesse de dépôt et les propriétés finales du film dépendent de paramètres tels que pression, température, puissance et fréquence RF, débit des gaz et temps de dépôt. Ces conditions influencent également la microstructure du film, notamment la taille des grains ou particules incorporés, qui varie généralement entre 20 et 100nm. Un contrôle précis de ces paramètres permet de moduler les propriétés optiques, structurales et électriques des films, selon lapplication visée, quil sagisse disolants, de films nanométriques ou de matériaux semi-conducteurs pour cellules photovoltaïques, capteurs et dispositifs optoélectroniques.

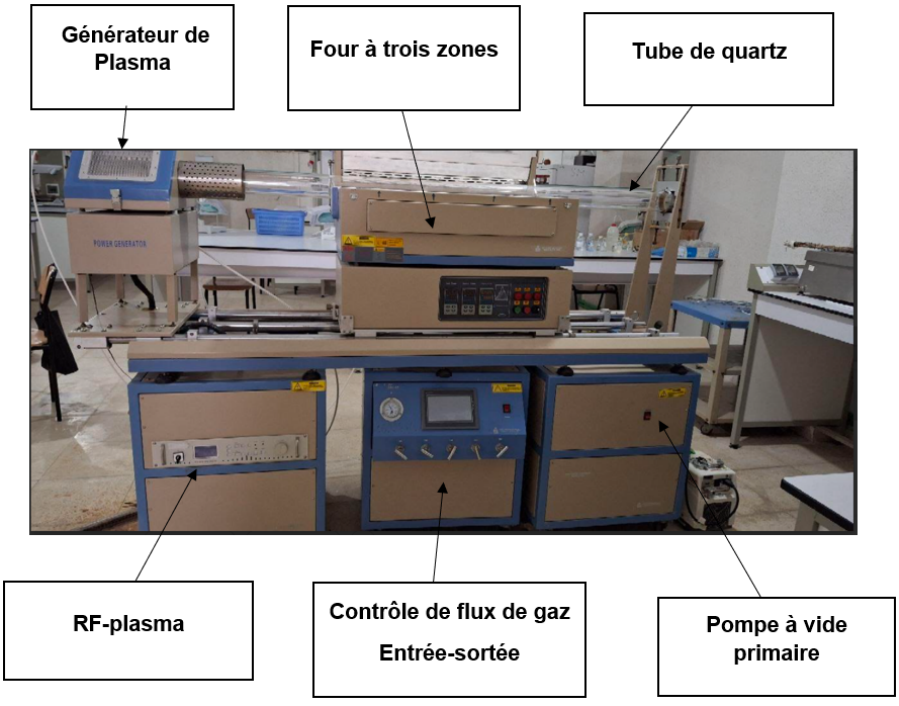


Figure 2.1 – Technique de la croissance cristalline PECVD.

2.1.1 Four tubulaire à trois zones (Chambre de réaction)

Le four tubulaire constitue un élément clé du processus PECVD, assurant le contrôle thermique nécessaire à la croissance des couches minces. Il est constitué dun tube en quartz dune longueur totale de 60cm, divisé en trois zones de chauffage, chacune séparée par 2cm. Ces zones permettent daugmenter progressivement la température de 0 °C jusquà 1500 °C, servant à la fois de chambre de réaction et de conduit pour lacheminement des gaz précurseurs. Le chauffage est assuré de manière continue par une alimentation électrique de 208 à 240V monophasé, avec une puissance maximale de 7kW, garantissant une stabilité thermique optimale pendant tout le processus de dépôt.

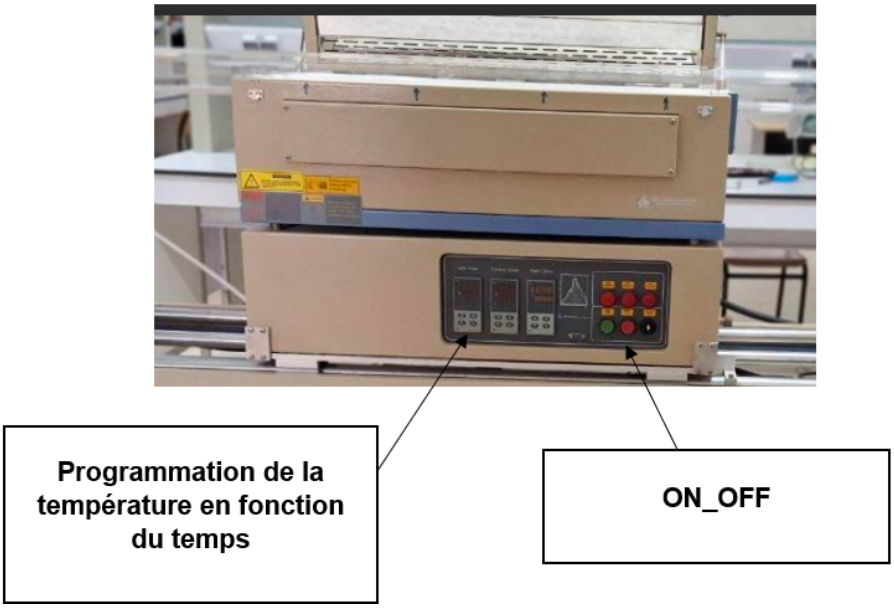


Figure 2.2 – Four tubulaire à trois zones.

Le four tubulaire est équipé dun diagramme de chauffage T(°C) en fonction du temps t(min) pour atteindre la température de dépôt souhaitée, ici 410 °C. Avant le démarrage du chauffage, un programme prédéfini est chargé dans le système. La première zone, contenant le précurseur, est réglée à 350 °C, tandis que la deuxième zone est portée à 410 °C. Le respect de cette séquence de chauffage assure une montée en température contrôlée et uniforme. La déposition de la couche mince commence 60 minutes après le démarrage du chauffage, garantissant ainsi des conditions optimales pour la croissance du film.

2.1.2 Contrôle du débit et mélange doxygène et dargon

Le module de contrôle du flux de gaz est constitué de cinq vannes principales et de micro-vannes, permettant de réguler avec précision ladmission et lévacuation des gaz. Il intègre également un écran tactile, un manomètre pour indiquer la pression des gaz,

ainsi quune jauge mesurant la pression à lintérieur de la chambre de réaction. La Figure 2.3 illustre lunité de contrôle et de régulation des flux gazeux employée lors des procédés de dépôt.

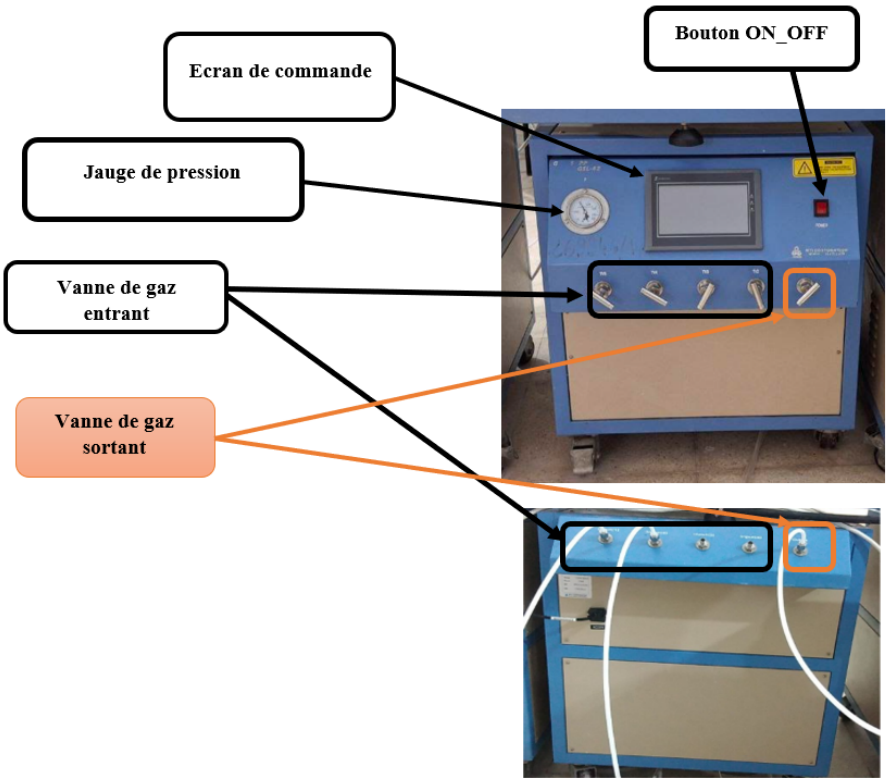


Figure 2.3 – Unité de contrôle et de régulation des flux gazeux utilisés lors des procédés de dépôt.

Pour introduire les gaz dans la chambre de réaction de forme cylindrique, le tuyau relié à la source est connecté à lorifice dentrée correspondant. Les différentes lignes de gaz sont généralement identifiées par un système de codage de couleurs standard, permettant une reconnaissance rapide et une manipulation sécurisée des circuits. Selon le gaz ou le mélange requis, un ou plusieurs canaux sont sélectionnés et les vannes associées sont ouvertes. Dans notre dispositif expérimental, deux vannes sont utilisées : lune assure le contrôle de largon, tandis que lautre régule lalimentation en oxygène.



Figure 2.4 – Bouteilles de gaz argon et oxygène.

Le gaz dargon (Ar) est utilisé pour générer le plasma, permettant ainsi le transport et lactivation des molécules au sein de la chambre de dépôt. Loxygène (O), quant à lui, intervient comme gaz réactif afin dassurer loxydation et la formation de loxyde souhaité.

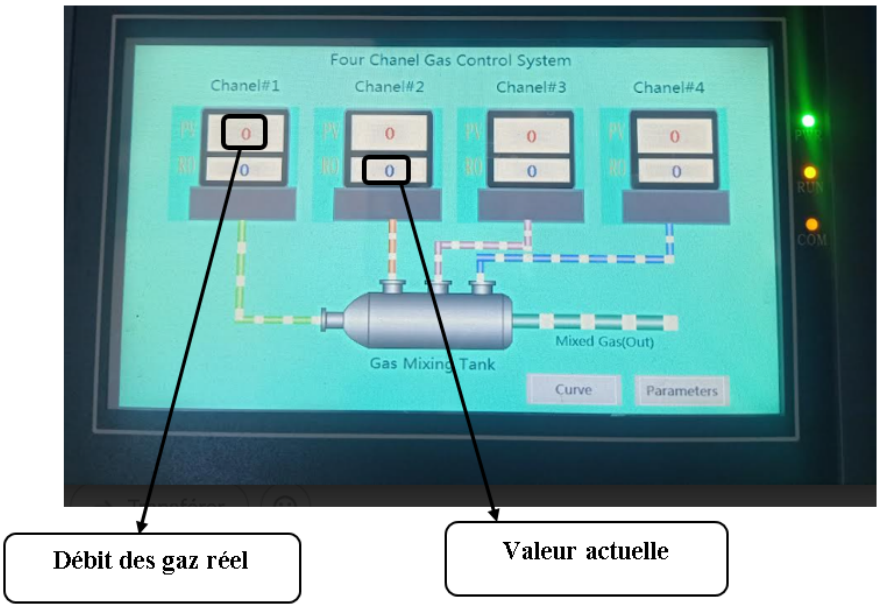


Figure 2.5 – Système de commande des gaz.

2.1.3 Générateur de plasma (PECVD)

Le générateur de plasma utilisé dans le procédé PECVD est un dispositif destiné au dépôt contrôlé de couches minces sur différents substrats. Il se compose principalement dune génératrice radiofréquence (RF), délectrodes, dune chambre de réaction, dun système dintroduction des gaz réactifs ainsi que dun système de pompage permettant de contrôler la pression interne.

Le générateur RF fournit la puissance nécessaire à la formation du plasma. Lorsque cette puissance est appliquée, un champ électromagnétique est créé entre les électrodes, entraînant lionisation du gaz introduit dans la chambre. La chambre de génération du plasma est généralement constituée dun tube cylindrique en céramique ou en quartz ($81\,\mathrm{mm} \times 73\,\mathrm{mm} \times 2133\,\mathrm{mm}$) , matériaux choisis pour leur résistance thermique et leur stabilité chimique. Sous leffet de la haute tension appliquée à une bobine couplée à un champ magnétique, une décharge électrique est produite, assurant lionisation continue ou radiofréquence du gaz et la formation dun plasma stable.



Figure 2.6 – Générateur de plasma (RF).

Les espèces réactives générées dans le plasma (ions, radicaux et électrons) interagissent avec la surface du substrat, provoquant des réactions chimiques qui conduisent au dépôt de la couche mince.

2.1.4 Vide primaire

Avant le démarrage du four, un vide primaire de lordre de 10^{-3}Torr est établi dans la chambre de réaction afin déliminer la majorité des impuretés et des gaz résiduels présents à lintérieur du tube en quartz. Cette opération est réalisée à laide dune pompe primaire (Figure 2.7), permettant dabaisser efficacement la pression interne et dassurer un environnement propre et contrôlé avant le lancement du procédé thermique.



Figure 2.7 – Pompe à vide primaire.

2.2 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions

Les couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) ont été déposées sur des substrats en verre, choisis pour leur compatibilité thermique avec TiO_2 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-7}\text{K}^{-1}$; $\alpha_{TiO_2} \approx 8,0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), minimisant ainsi les contraintes thermo-mécaniques à linterface couche-substrat. Le verre offre également des avantages pratiques, tels que la transparence pour les mesures optiques et un coût réduit, ce qui en fait un substrat adapté aux caractérisations physiques et optiques des films minces.

La préparation des substrats est une étape critique, destinée à éliminer toutes les impuretés susceptibles de compromettre ladhérence et luniformité du film déposé, notamment les poussières, graisses et contaminants organiques. Les procédures expérimentales ont été réalisées dans les laboratoires du rez-de-chaussée du Pôle Universitaire Wazzra.

> **Remarque :** Avant toute manipulation, et concernant les risques chimiques, le port des équipements de protection individuelle a été systématiquement respecté, notamment la blouse de laboratoire, les gants et les lunettes de sécurité, afin dassurer la protection de lopérateur et de prévenir toute contamination des substrats.



Figure 2.8 – Outils de protection.

2.2.1 Découpage des substrats

Les substrats sont découpés afin de correspondre aux dimensions de la chambre de dépôt ($8{,}1 \times 7{,}3 \times 213{,}3\ \text{cm}$). Les lames de verre utilisées mesurent ($12 \times 1 \times 25\ \text{mm}$). Le découpage est effectué à laide doutils de précision pour garantir des surfaces planes et régulières, essentielles à la qualité du dépôt.



Figure 2.9 – Outils de découpage des substrats et des supports-substrat.

2.2.2 Nettoyage des substrats

Le nettoyage vise à supprimer toutes les impuretés présentes à la surface et à améliorer ladhérence du film TiO_2. Les substrats sont placés dans un bécher à 100°C avec agitation mécanique afin doptimiser le nettoyage.

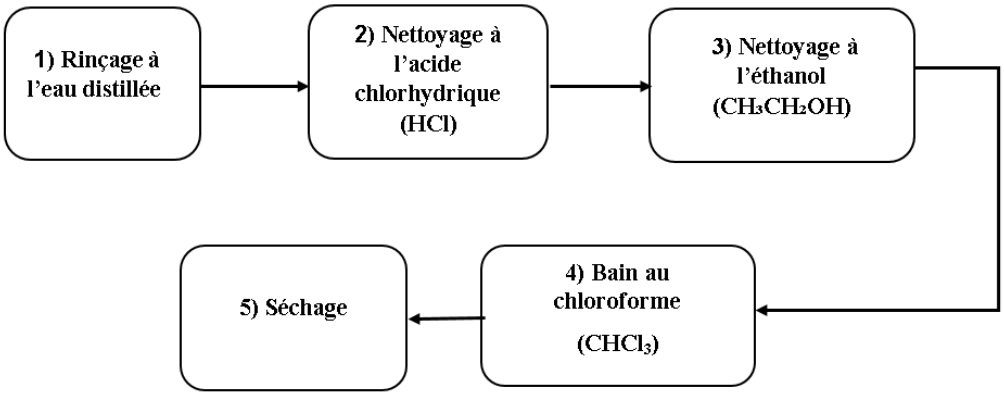


Figure 2.10 – Schéma de létape de nettoyage des substrats.

Avant dentamer lexpérience, les solutions ont été préparées puis transférées avec soin dans des béchers propres. Toutes les précautions nécessaires ont été prises lors de lopération de transvasement afin déviter toute perte de volume ou contamination susceptible dinfluencer les résultats expérimentaux. De plus, la propreté du matériel a été vérifiée et des mesures de sécurité appropriées ont été respectées pour garantir des conditions de travail conformes aux normes du laboratoire.



Figure 2.11 – Solutions utilisées pour le nettoyage.

— **Première étape :** on commence le nettoyage par le rinçage avec leau distillée pour éliminer les traces de découpage et les impuretés à linterface du substrat (liaisons faibles). Cette opération dure cinq minutes à température de 100°C.

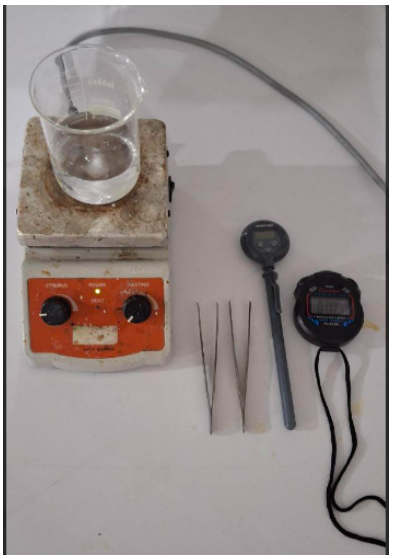


Figure 2.12 – Nettoyage du substrat.

— **Deuxième étape :** Les lames sont immergées dans de lacide chlorhydrique concentré (**HCl, 100%**) sous agitation mécanique pendant 5 à 10 minutes, à une température ≤ 50°C.

Ce traitement permet de dissoudre et déliminer les impuretés fortement adsorbées à la surface du substrat. Après le traitement acide, les substrats sont rincés à leau distillée.

— **Troisième étape Nettoyage à léthanol :** Les substrats sont immergés dans de léthanol pur (**CH_3CH_2OH, 99,9%**) à 50°C pendant 10 minutes. Léthanol élimine les impuretés organiques restantes et les traces dhumidité.

Après cette étape, les substrats sont à nouveau rincés à leau distillée.

— **Quatrième étape Nettoyage au chloroforme :** Pour compléter le nettoyage, les substrats sont plongés dans du chloroforme (**$CHCl_3$**) dans des conditions simi-

laires à létape acide.

Cette étape retire les dernières impuretés organiques. Les substrats sont rincés une dernière fois à leau distillée.

— **Dernière étape Séchage des substrats :** Les substrats nettoyés sont séchés à lair chaud. Après séchage, les substrats et leurs supports sont stockés à labri de la poussière jusquau dépôt des films de TiO_2.



Figure 2.13 – Séchage des substrats.

Après séchage, les substrats ainsi que leurs supports sont stockés à labri de toute contamination particulaire.

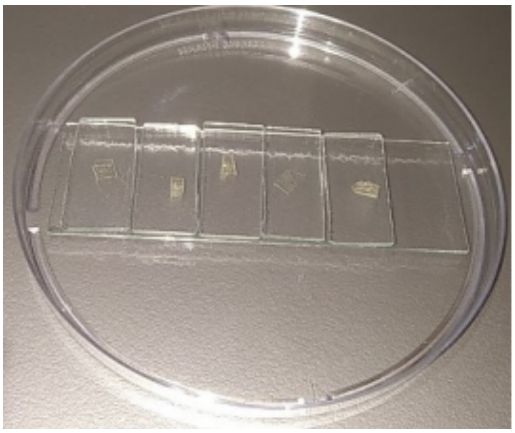


Figure 2.14 – Substrats après nettoyage.

2.3 Préparation de la solution précurseur

Lélaboration des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2), pures et dopées, repose sur la préparation dune solution précurseur à base de tétraéthoxyde de titane ($Ti(OC_2H_5)_4$) comme source de titane. Par ailleurs, deux solutions dopantes sont préparées séparément : lune à base de sulfate de cobalt heptahydraté ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) et lautre à base de chlorure de manganèse tétrahydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$).

Le $Ti(OC_2H_5)_4$ assure la formation de la matrice TiO_2 après hydrolyse et traitement thermique. Ensuite, chaque solution dopante est ajoutée séparément à la solution précurseur, selon le type de dopage souhaité. Cela permet lincorporation des ions cobalt ou manganèse dans le réseau cristallin du TiO_2.

2.3.1 Première solution

Dans un premier temps, une masse déterminée de tétraéthoxyde de titane $Ti(OC_2H_5)_4$ est prélevée, puis une quantité appropriée dacide chlorhydrique (HCl) est ajoutée. Le mélange est ensuite soumis à une agitation continue à 90°C jusquà lapparition dun changement de couleur, indiquant une dissolution homogène et une bonne stabilisation. Par la suite, les quantités des réactifs sont ajustées en fonction du pourcentage de dopage souhaité.

$$Ti(OC_2H_5)_4 + 4HCl \rightarrow TiCl_4 + 4C_2H_5OH \tag{2.1}$$

Le tableau suivant présente les masses du précurseur Ti(OR) utilisées en fonction des différents pourcentages de dopage étudiés (5%, 10% et 25%).

Pourcentage de dopage %	25%	10%	5%
Masse de Ti(OR) (g)	5	10	5

Table 2.1 – Variation de la masse du précurseur Ti(OR) en fonction du taux de dopage (%)

> **Remarque :** pour éviter la corrosion des appareils utilisés, il est essentiel de surveiller attentivement la température à laide dun thermomètre placé dans le bain deau distillée, afin de garantir la stabilité et lhomogénéité de la solution précurseur.

Propriétés de $Ti(OC_2H_5)_4$et HCl

Le tableau suivant présente les principales propriétés physico-chimiques de lacide chlorhydrique (HCl) et du tétraéthoxyde de titane ($Ti(OC_2H_5)_4$) utilisés dans cette étude.

Formule	**HCl**	**$Ti(OC_2H_5)_4$**
Nom	Acide chlorhydrique	Tétraéthoxyde de titane
Masse molaire	36,46g/mol	228,11g/mol
État physique	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore	Incolore à jaune clair
Point de fusion	–	≈ -44°C
Solubilité	Miscible dans leau	Soluble dans solvants organiques

Table 2.2 – Propriétés de $Ti(OC_2H_5)_4$ et HCl

2.3.2 Première solution dopante (Cobalt)

Une quantité appropriée de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ est dissoute dans de leau distillée sous agitation, avec contrôle de la température, afin dobtenir une solution dopante homogène.

$$CoSO_4 \cdot 7H_2O(s) \xrightarrow{H_2O} Co^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 7H_2O(l) \tag{2.2}$$

Le tableau ci-dessous présente la masse du dopant CoSO.7HO en fonction du pourcentage de dopage (5%, 10% et 25%).

Pourcentage de dopage %	25%	10%	5%
Masse de $CoSO_4 + 7H_2O$ (g)	1,25	1	0,25

Table 2.3 – Variation de la masse du dopant $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ en fonction du taux de dopage (%)

Propriétés du $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ et de leau distillée

Formule	H_2O	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
Nom	Eau distillée	Sulfate de cobalt(II) heptahydraté
Masse molaire	18,02g/mol	281,1g/mol
État physique	Liquide	Solide cristallin
Couleur	Incolore	Rose pâle
Point de fusion	0/100řC	100 à 105řC
Solubilité	Miscible avec solvants polaires	Soluble dans leau et lalcool

Table 2.4 – Propriétés de$CoSO_4 \cdot 7H_2O$et H_2O

2.3.3 Deuxième solution contenant le dopant

Une masse de est introduite dans de leau distillée, puis dissoute sous agitation et à température contrôlée.

$$MnCl_2 \cdot 4H_2O(s) \xrightarrow{H_2O} Mn^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 4H_2O(l) \tag{2.3}$$

Le tableau ci-dessous présente les masses des différents précurseurs pour la synthèse de TiO dopé (Mn et Co) avec un taux de dopage de 25%.

Matériaux	**Ti (OC_2H_5)**	**$MnCl_2$+4H_2O**	**$CoSO_4$.7H_2O**
Masse (g)	5	0,625	0,625

Table 2.5 – Tableau des masses des précurseurs pour la synthèse de TiO_2 dopé (Mn / Co) à 25%.

Propriétés de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Formule	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$
Nom	Chlorure de manganèse tétrahydraté
Masse molaire	197,91g/mol
État physique	Solide
Couleur	Rose pâle
Pureté	98,8%

Table 2.6 – Propriétés de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

2.3.4 Préparation de la solution initiale et obtention des solutions dopées

Après la préparation des trois solutions, celles-ci sont laissées refroidir légèrement à température ambiante. Ensuite, chaque solution dopante est placée séparément dans un récipient en verre. Dans cette étude, des dopages à différentes concentrations ont été réalisés (5%, 10% et 25%) selon deux configurations :

— Dopage simple au cobalt (Co) à partir de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$

— Co-dopage au manganèse et au cobalt (Mn+Co).

Le mélange précurseur $Ti(OC_2H_5)_4$ et de HCl est ajouté progressivement à chaque solution dopante, individuellement, sous agitation continue. Lagitation est maintenue jusquà lobtention de solutions dopées homogènes et stables pour chaque concentration (5%, 10% et 25%), que ce soit pour le dopage au Co seul ou pour le co-dopage (Mn+Co). Les solutions ainsi préparées séparément sont ensuite prêtes à être utilisées pour le dépôt des couches minces.

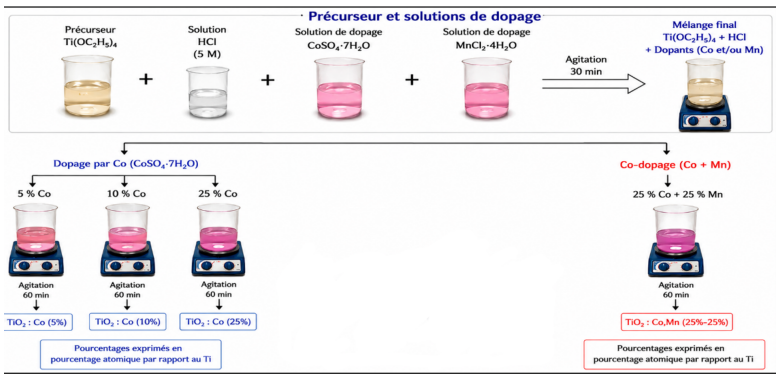


Figure 2.15 – Préparation des solutions précurseurs dopées (TiO_2 :Co et TiO_2 :Mn/Co).

2.3.5 Préparation du dispositif et dépôt de la couche mince de TiO_2

Après la préparation de la solution précurseur, la chambre de dépôt est préparée en plaçant :

— le creuset contenant la solution (matériau source),

— le substrat préalablement nettoyé sur le porte-substrat, en position horizontale à distance appropriée de la source.

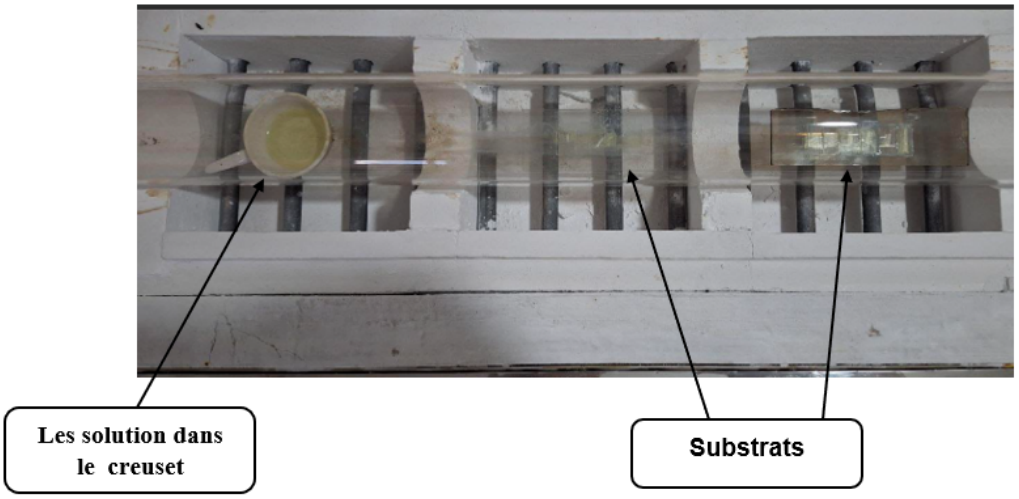


Figure 2.16 – Disposition du creuset et des substrats pour lélaboration des films minces.

Ensuite, le programme thermique de lappareil est réglé selon les paramètres expérimentaux définis, avec une montée progressive de la température (typiquement 5 °C/min) afin déviter les chocs thermiques et de garantir lhomogénéité du dépôt, jusquà atteindre la température cible (400°C). Lorsque la température est stabilisée, les gaz oxygène (O) et argon (Ar) sont introduits dans la chambre pour contrôler latmosphère : Largon agit comme gaz porteur et gaz inerte :

En tant que gaz porteur, il facilite le transport des molécules du précurseur vers le substrat, assurant un dépôt homogène.

En tant que gaz inerte, il empêche les réactions secondaires indésirables avec lair ou les parois de la chambre et réduit la formation de bulles ou de défauts sur le substrat. Loxygène fournit lenvironnement nécessaire à la formation de TiO_2 sur le substrat. Le système reste à température constante pendant une durée définie, suivie dun refroidissement progressif jusquà la température ambiante afin déviter la formation de fissures ou de contraintes internes dans la couche déposée.

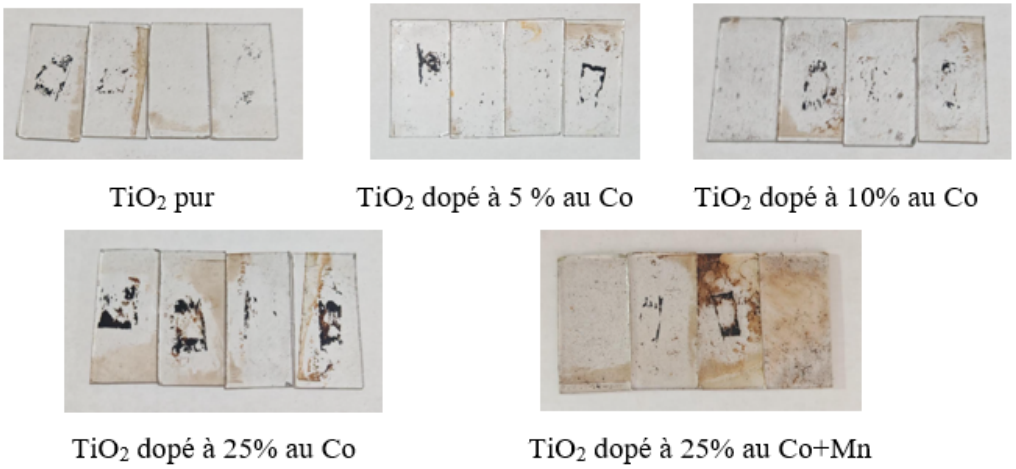


Figure 2.17 – Influence du dopage (Co et Mn/Co) sur laspect des couches minces de TiO_2 élaborées par PECVD.

Les images de la figure 2.17 illustrent laspect des couches minces de TiO_2 et dopé au cobalt, élaborées par la technique PECVD. Le film de TiO_2 pur présente une surface homogène et uniforme, traduisant une bonne qualité de dépôt. En revanche, laugmentation du taux de dopage en cobalt (10% et 25%)entraîne des variations visibles de la couleur ainsi quune dégradation de luniformité de la surface. Ces modifications sont attribuées à lincorporation des ions Co dans la matrice de TiO_2 , influençant ainsi les propriétés morphologiques des films. De plus, une augmentation des hétérogénéités de surface est observée avec lélévation du taux de dopage, ce qui reflète limpact des conditions expérimentales et de la composition chimique sur la qualité des couches déposées.

2.4 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD

Paramètre	**Valeur**
Température de déposition	350 à 400°C
Temps de déposition	20min
Quantité de tétraéthoxyde de titane	10g
Quantité de sulfate de cobalt	1 à 10g
Distance entre deux zones	2,5cm
Dimension du substrat	$(12 \times 1 \times 25)\,\mathrm{mm}$
Gaz utilisé	Argon (Ar)
Flux dargon	20sccm
Flux doxygène	100sccm
Vide	$(1.07 - 3.07) \times 10^{-3}$torr

Table 2.7 – Paramètres expérimentaux

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée les différentes techniques délaboration des couches minces, ainsi que le procédé de synthèse du TiO_2 pur et dopé au cobalt (Co) et au manganèse (Mn) par la technique PECVD. Le dopage au cobalt est réalisé à partir du sulfate de cobalt(II) heptahydraté ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), tandis que le dopage au manganèse est effectué à laide du chlorure de manganèse tétrahydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Une attention particulière a été accordée à loptimisation des paramètres de dépôt (température du substrat, flux des gaz réactifs, durée de croissance) afin daméliorer les propriétés structurales, morphologiques et cristallines des films obtenus.

Enfin, un traitement thermique post-dépôt a été réalisé pour réduire les défauts structuraux, améliorer la cristallinité et favoriser lhomogénéisation des couches minces de TiO_2 :Co et TiO_2 :(Mn/Co), conduisant à des matériaux aux propriétés physiques mieux contrôlées et plus stables.

Chapitre 3

Aspects théoriques

Introduction

La science de la matière et la physique des matériaux reposent sur la mécanique quantique pour expliquer les propriétés fondamentales des matériaux. À l'échelle atomique, le comportement des électrons est décrit par l'équation de Schrödinger, dont la résolution permet d'accéder aux niveaux d'énergie et à la structure électronique des solides. Ces résultats sont essentiels pour comprendre des phénomènes clés comme la structure de bandes, la conductivité ou la semi-conductivité, établissant ainsi le lien entre les lois quantiques microscopiques et les propriétés macroscopiques des matériaux.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques nécessaires à la compréhension et à l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif était d'exposer les concepts fondamentaux permettant de décrire les systèmes électroniques à plusieurs corps tout en introduisant les approximations indispensables à leur traitement numérique.

Nous avons d'abord rappelé les principales approximations utilisées en mécanique quantique pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de dissocier le mouvement des noyaux et des électrons en raison de leur différence de masse. Les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock introduisent ensuite une description moyenne des interactions électroniques, constituant ainsi une étape intermédiaire vers des approches plus élaborées.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a ensuite été introduite à travers les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui établissent que la densité électronique suffit à déterminer toutes les propriétés fondamentales du système. Le formalisme de Kohn-Sham a été présenté comme une reformulation pratique de la DFT, transformant le problème à N corps en un système d'équations à une particule évoluant dans un potentiel effectif.

Cependant, la mise en uvre de la DFT repose sur l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans ce cadre, nous avons étudié deux approximations couramment utilisées : l'approximation de la densité locale (LDA), adaptée aux systèmes faiblement inhomogènes, et l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui prend en compte les variations spatiales de la densité électronique et offre généralement une meilleure précision.

Pour les systèmes périodiques, le théorème de Bloch a permis de décrire la structure des fonctions d'onde électroniques dans un potentiel périodique. L'utilisation des ondes planes comme base de calcul s'est révélée particulièrement adaptée à ce type de systèmes. Enfin, l'introduction des pseudo-potentiels a permis de simplifier le traitement des électrons de cur, réduisant ainsi le coût computationnel et rendant les calculs ab initio plus efficaces.

3.1 Équation de Schrödinger

La description quantique de la matière commence avec l'équation de Schrödinger, développée en 1925 par Erwin Schrödinger [1], qui relie l'énergie totale d'un système à sa fonction d'onde électronique ψ à travers l'opérateur hamiltonien $\widehat{H}$ [2] :

$$\widehat{H}\psi = \widehat{E}\psi \tag{3.1}$$

Où $\widehat{H}$ représente l'opérateur hamiltonien du système considéré (atome, molécule, solide) ; il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau.

$$\widehat{H} = T_e + T_n + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \tag{3.2}$$

Dans laquelle les termes T_e, T_N, V_{e-N}, V_{e-e} et V_{N-N} sont respectivement :
Énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \tag{3.3}$$

Énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_A \frac{P_A^2}{2M_A} = \sum_{A=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \right) \tag{3.4}$$

Énergie d'interaction électron-électron :

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \tag{3.5}$$

Énergie d'interaction électron-noyau :

$$V_{e-N} = -\sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) \tag{3.6}$$

Énergie d'interaction noyau-noyau :

$$V_{N-N} = \sum_{A=1}^{N} \left(\sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \right) \tag{3.7}$$

Où h est la constante de Planck, m la masse d'un électron, M_A la masse du noyau A et Z_A sa charge. $\mathbf{R}_A$, $\mathbf{R}_B$ et $\mathbf{r}_i$ désignent respectivement les vecteurs positions nucléaires et électroniques.

L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Bigg[\sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{A=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \right) + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ + \sum_{i=1}^{n} \sum_{A=1}^{N} \left(-\frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{A=1}^{N} \sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \Bigg] \Psi = E\Psi \end{aligned} \tag{3.8}$$

Les inconnues à déterminer sont la fonction d'onde ψ et l'énergie E associée où l'énergie totale du système. La fonction d'onde ψ est une fonction compliquée des positions de toutes les particules. Sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système [3].

En principe, l'équation (3.1) contient toutes les informations nécessaires pour décrire les atomes et les molécules. Des solutions analytiques n'existent que pour le cas le plus simple, à savoir l'atome d'hydrogène, car le traitement explicite de la répulsion électron-électron dans les systèmes à plusieurs électrons est mathématiquement inabordable. Par conséquent, des approches approximatives sont nécessaires [2].

3.2 Approximation fondamentale (approximation de Born-Oppenheimer)

L'idée clé de Born et Oppenheimer (1927) [4] est que du fait de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être traités séparément à première approximation. Les électrons s'adaptent quasi instantanément aux positions des noyaux, considérées comme figées à un instant donné.

Dans ce cadre, l'Hamiltonien moléculaire non relativiste $\widehat{H}$ peut être écrit comme la somme de deux contributions principales :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{H}_N \tag{3.9}$$

Où $\widehat{H}_e$ et $\widehat{H}_N$ désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$\widehat{H}_e = T_e + V_{e-N} + V_{e-e} \tag{3.10}$$

$$\widehat{H}_N = T_N + V_{N-N} \tag{3.11}$$

La différence de masse entre les électrons et les noyaux fait que la vitesse de déplacement des électrons est beaucoup plus grande que celle des noyaux ($T_N = 0$), de sorte à ce que leurs positions s'adaptent de manière instantanée aux positions des noyaux. La position des noyaux "gelés" agit comme un potentiel externe ($V_{e-n} = V_{ext}$) pour les électrons.

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations ; l'équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$\widehat{H}_N \psi_N(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = E_N \psi_N(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \tag{3.12}$$

Et celle correspondant au système électronique :

$$\widehat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = E_e \psi_e(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \tag{3.13}$$

La fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, nucléaire et électronique :

$$\Psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}) = \Psi_N(\overrightarrow{R}) \Psi_e(\overrightarrow{r}) \tag{3.14}$$

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

$$E_{tot} = E_e + V_{N-N} \tag{3.15}$$

Plusieurs approches ont été développées pour résoudre l'équation (3.10). Les méthodes de Hartree [5] et de Hartree-Fock [6], fondées sur l'approximation des particules indépendantes évoluant dans un champ moyen et basées sur l'hypothèse des électrons libres, constituent les premières approximations auto-cohérentes largement utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules.

3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1927, la méthode de Thomas-Fermi a été introduite indépendamment par L. H. Thomas [7] et E. Fermi [8], marquant l'émergence d'une première approche statistique de la structure électronique des atomes. Toutefois, leurs approximations initiales ne permettaient pas une description suffisamment précise des systèmes électroniques réels. Dans leurs travaux fondateurs, les électrons étaient traités comme un gaz homogène dégénéré, et l'énergie cinétique était exprimée sous forme d'une fonctionnelle locale de la densité électronique. Cette approche négligeait explicitement les effets d'échange et de corrélation entre électrons. Par la suite, Dirac [9] a introduit une correction tenant compte de l'effet d'échange pour un gaz électronique homogène, améliorant ainsi la formulation originale et conduisant au modèle dit de Thomas-Fermi-Dirac.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est aujourd'hui l'approche la plus utilisée et l'une des plus réussies en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour décrire les propriétés électroniques des systèmes solides, qu'il s'agisse de matériaux massifs (bulk), d'interfaces, de surfaces ou de nanostructures telles que les nanoparticules.

Le principe fondamental de la DFT repose sur le fait que l'état fondamental d'un système électronique à plusieurs corps peut être entièrement déterminé par sa densité électronique $\rho(\mathrm{r})$. Contrairement aux méthodes basées sur la fonction d'onde multiélectronique, qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales (auxquelles s'ajoute la variable de spin), la DFT reformule le problème en termes d'une fonction dépendant uniquement de trois coordonnées spatiales.

La densité électronique est définie par l'intégrale sur la somme des variables de position r pour tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_n)|^2 \, dx_1 dx_2 \ldots dx_n \tag{3.16}$$

Où la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume. Elle est mesurable expérimentalement. Cette fonction devient égale à zéro à l'infini et égale au nombre total d'électrons N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(\mathbf{r} \to \infty) = 0 \tag{3.17}$$

$$\int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N \tag{3.18}$$

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

3.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

Théorème 1

Pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des électrons en interaction $\rho(\mathbf{r})$.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \tag{3.19}$$

Pour un système d'électrons en interaction dans un état fondamental non dégénéré, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique fondamentale $\rho(\mathbf{r})$, à une constante additive près ; il en résulte une relation de bijection entre $\rho(\mathbf{r})$ et $V_{ext}(\mathbf{r})$, de sorte que la connaissance de la densité détermine entièrement le potentiel externe, lequel fixe l'Hamiltonien du système, qui à son tour détermine la fonction d'onde fondamentale Ψ ainsi que l'énergie, le nombre total d'électrons et toutes les propriétés observables d'un système à N électrons.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{3.20}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, d^3r \tag{3.21}$$

$F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn qui prend la forme suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \tag{3.22}$$

Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons $E[\rho(\vec{r})]$ possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \tag{3.23}$$

$$\left[\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi}\right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \tag{3.24}$$

La fonctionnelle est universelle pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

3.5 Approximation de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham (1965) [11], fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), repose sur l'idée qu'un système réel d'électrons en interaction peut être remplacé par un système auxiliaire fictif constitué de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif choisi de manière à reproduire exactement la densité électronique de l'état fondamental du système réel. Dans cette reformulation variationnelle, l'énergie totale s'écrit comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, décomposée en une contribution cinétique du système non-interagissant $T_s[\rho]$, l'énergie due au potentiel externe, l'énergie classique de Coulomb (terme de Hartree) et une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Cette dernière regroupe tous les effets quantiques complexes liés aux interactions électroniques à N corps, incluant les corrections à l'énergie cinétique, l'échange dû au principe de Pauli et les corrélations électroniques dynamiques.

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer les orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ et de remonter donc à la densité électronique du système telle que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{3.25}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{3.26}$$

Kohn et Sham ont reformulé la fonctionnelle d'énergie :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{3.27}$$

Où le potentiel effectif de Kohn-Sham est alors obtenu par dérivée fonctionnelle de l'énergie par rapport à la densité, ce qui conduit à un système d'équations auto-cohérentes dont la solution fournit simultanément les orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique du système.

$$V_{ee}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{3.28}$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \big(T_e[\rho(\vec{r})] - T_s^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})]\big) + \big(V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_{ee}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})]\big) \tag{3.29}$$

$$\widehat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{3.30}$$

$$\widehat{H}_{KS} = T_s^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{eff}(\vec{r}) \tag{3.31}$$

$$\widehat{H}_{KS} = -\frac{\hbar}{2m}\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \tag{3.32}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ee}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{3.33}$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \tag{3.34}$$

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\vec{\nabla}_i^2 + V_{ee}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})]\right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{3.35}$$

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

Cycle d'auto-cohérence (SCF)

La densité électronique de l'état fondamental est obtenue par la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. Le processus débute par le choix d'une densité électronique initiale $\rho_{in}(\mathbf{r})$. Cette densité permet de construire le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, qui inclut les contributions externes, de Hartree et d'échange-corrélation.

Les équations de Kohn-Sham sont ensuite résolues afin d'obtenir les valeurs propres ϵ_i et les orbitales ϕ_i. À partir de ces orbitales, une nouvelle densité électronique ρ_{out} est calculée.

Cette densité est utilisée pour évaluer l'énergie totale du système. Si le critère de convergence (sur l'énergie ou la densité) est satisfait, le calcul est arrêté et les propriétés physiques peuvent être déterminées. Dans le cas contraire, une nouvelle densité d'entrée est construite en mélangeant $\rho_{in}(\mathbf{r})$ et $\rho_{out}(\mathbf{r})$.

Le cycle est répété jusqu'à satisfaction du critère de convergence. Ce schéma itératif constitue le cycle auto-cohérent (SCF) illustré dans la Figure 3.1.

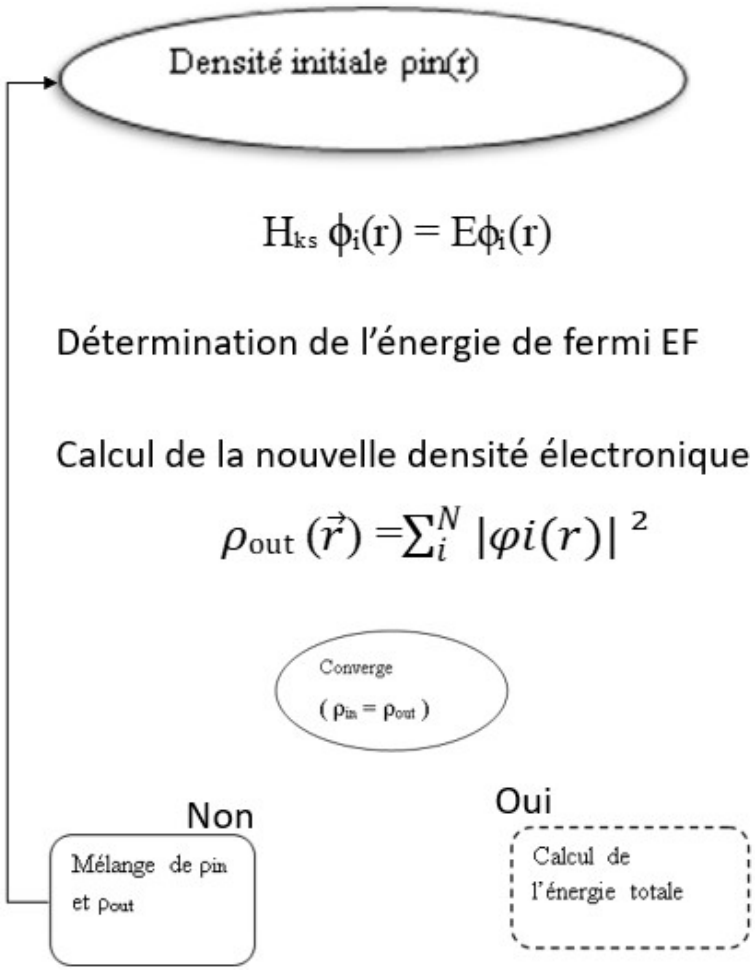


Figure 3.1 – Schéma représentant le cycle auto-cohérent de la DFT pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

3.6 Approximations d'échange-corrélation

Bien que les équations de Kohn-Sham puissent être utilisées pour trouver la densité électronique exacte d'un système à plusieurs électrons, il n'existe aucune forme exacte connue pour la fonction de corrélation d'échange $E_{xc}[\rho]$. Cependant, il existe de très bonnes approximations qui peuvent être utilisées pour calculer très précisément des quantités physiques. Mais les plus célèbres et utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

3.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham ont introduit l'Approximation de la Densité Locale (LDA), fondée sur l'idée qu'un système électronique inhomogène peut être considéré localement comme un gaz d'électrons homogène [11].

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$ et s'exprime comme l'intégrale de la densité multipliée par l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène évaluée à cette même densité :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\, d^3r \tag{3.36}$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \tag{3.37}$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange peut être déterminée analytiquement par la formule de Dirac [9] :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = C_x\, \rho(\vec{r})^{1/3} \tag{3.38}$$

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \tag{3.39}$$

3.6.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Les matériaux magnétiques fournissent un degré de liberté supplémentaire à cause du spin électronique. Donc l'approximation LDA doit être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} n'est plus uniquement fonction de la densité électronique totale, mais dépend explicitement des deux composantes de spin, correspondant aux densités électroniques majoritaire $\rho_\uparrow$ et minoritaire $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$. Cette extension permet une description plus rigoureuse des propriétés électro-

niques des matériaux magnétiques.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]\, d^3r \tag{3.40}$$

Avec : $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

Bien que l'approximation de la densité locale (LDA) présente des limites dans la description du terme d'échange-corrélation lorsque la densité électronique varie rapidement dans l'espace, elle a néanmoins démontré une efficacité remarquable dans de nombreuses applications numériques, notamment pour les atomes et les molécules. Toutefois, afin de mieux prendre en compte les fortes inhomogénéités de densité, d'autres schémas d'approximation plus élaborés ont été développés, intégrant explicitement les variations spatiales de la densité électronique.

3.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) constitue une amélioration de l'approximation de la densité locale (LDA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Contrairement à la LDA, qui suppose que l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$, la GGA tient compte à la fois de la densité électronique et de son gradient spatial $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\, d^3r \tag{3.41}$$

Il existe plusieurs versions de la fonctionnelle GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [12,13] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14].

3.6.4 Fonctionnelles Hybrides-GGA (H-GGA)

Les fonctionnelles hybrides de type GGA (H-GGA) associent une fraction d'échange exact issue de la théorie de Hartree-Fock aux contributions d'échange-corrélation décrites par les fonctionnelles GGA. Cette stratégie permet d'atténuer l'erreur d'auto-interaction électronique présente dans les approximations purement locales ou semi-locales.

Ces fonctionnelles sont construites comme une combinaison pondérée de termes d'échange et de corrélation, dont certains coefficients sont ajustés empiriquement à partir de données expérimentales fiables.

Parmi elles, la plus répandue demeure la fonctionnelle B3LYP (Becke à trois para-

mètres associés à la corrélation de Lee-Yang-Parr) [15, 16], qui s'est imposée grâce à ses performances équilibrées dans le calcul des énergies d'ionisation, des énergies de liaison, des affinités électroniques et des propriétés structurales moléculaires.

3.7 Théorème de Bloch

À température nulle, un cristal idéal est caractérisé par une distribution ionique parfaitement ordonnée et périodique. Le potentiel externe $V(\mathbf{r})$ issu de cette distribution possède la symétrie du réseau de Bravais. Par conséquent, il satisfait la relation d'invariance translationnelle :

$$V(\vec{r}+\vec{R}) = V(\vec{r}) \tag{3.42}$$

Telle que $\vec{R}$ est le vecteur de translation du réseau direct.

En 1928, Felix Bloch [17] a établi que, lorsqu'un électron évolue dans un potentiel périodique caractéristique d'un cristal, les solutions de l'équation de Schrödinger prennent une forme particulière. Chaque fonction d'onde électronique peut être écrite comme :

$$\Psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\, u_i(\vec{r}) \tag{3.43}$$

Avec $u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}+\vec{R})$

Où le facteur $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ représente une onde plane, tandis que $u_i(\vec{r})$ est une fonction possédant la même périodicité que le réseau de Bravais et $\vec{k}$ est le vecteur d'onde.

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad \forall n_i \in \mathbb{Z}, i \in \{1,2,3\} \tag{3.44}$$

Par transformée de Fourier, la fonction u_i peut être décomposée sur une base d'ondes planes de vecteurs d'onde $\vec{G}$, et donc :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i \, \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \tag{3.45}$$

Pour obtenir la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i \, \exp(i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}) \tag{3.46}$$

3.8 Approximation des ondes planes (PW)

Les équations de Kohn-Sham en DFT peuvent être résolues par différentes méthodes numériques telles que PP-PW et FP-LAPW. Ces approches permettent de prédire avec précision les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques et optiques des maté-

riaux, constituant ainsi une alternative aux expériences difficiles ou impossibles à réaliser.

Parmi elles, la méthode FP-LAPW est considérée comme la plus précise, car elle ne fait aucune approximation sur la forme du potentiel. Elle représente une amélioration de la méthode APW introduite par Slater et ultérieurement linéarisée pour rendre les calculs plus efficaces et stables numériquement.

3.9 Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Selon R.M. Martin (2004) [18], dans les méthodes de calcul de structure électronique, la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue de manière auto-cohérente afin de déterminer la densité électronique et l'énergie totale du système. Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions de base.

Dans la base des ondes planes, les fonctions d'onde de Kohn-Sham $\Psi_i(\mathbf{r})$ sont développées comme une combinaison linéaire d'ondes planes $\phi_G(\mathbf{r})$:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{M} C_{ij}\, \phi_G(\mathbf{r}) \tag{3.47}$$

Où $\phi_G(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement à déterminer par minimisation de l'énergie totale du système. Parmi les techniques les plus répandues figurent les LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals), les FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves) et les schémas PW/PP (Plane Waves avec pseudo-potentiels) adaptés aux systèmes périodiques. La résolution des équations de Kohn-Sham est alors réalisée aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin, au moyen d'un processus itératif d'auto-cohérence jusqu'à convergence. Cette approche est aujourd'hui largement utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire la structure électronique de solides, surfaces et molécules complexes [18].

3.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP)

Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel ionique V_{el-nu} par un pseudo-potentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes au lieu des vraies fonctions d'ondes ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. Ce potentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence, tout en faisant en sorte que la pseudo-fonction

d'onde n'ait pas de nud dans la région de cur définie par un rayon de coupure r_c qui est optimisé pour chaque orbitale [19] (Figure **??**). Au-delà de la région de cur, le pseudo-potentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui se traduit par la condition :

$$V_{ps}(r) = V_{el}(r), \quad \Psi_{ps} = \Psi(r) \quad \text{pour } \|r\| > r_c \tag{3.48}$$

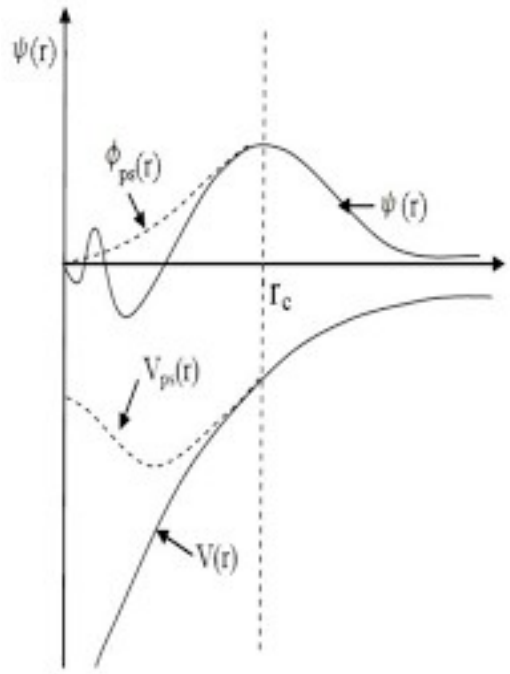


Figure 3.2 – Le potentiel de tout-électron (lignes continues), le pseudo-potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [20].

3.11 DFT+*U*

La description et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés constituent un défi majeur pour les méthodes de calcul ab initio. Ce problème se manifeste notamment dans le cas de certains oxydes de métaux de transition, tels que le dioxyde de titane (TiO_2). Les propriétés remarquables de ces matériaux sont étroitement liées à la nature des orbitales d du métal de transition, ainsi qu'à la capacité de ces atomes à adopter plusieurs états d'oxydation.

Toutefois, les approximations standards de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment dans le cadre de la GGA, restent limitées pour décrire correctement les électrons fortement localisés des orbitales d. Afin de pallier cette insuffisance, il est possible d'introduire une correction de type Hubbard, notée U, dans l'approche GGA+U [21]. Ce paramètre représente le potentiel de corrélation électronique locale

(on-site) et permet de mieux prendre en compte les interactions coulombiennes entre électrons localisés.

D'un point de vue physique, le terme de Hubbard U correspond, dans la limite atomique, à l'énergie requise pour transférer un électron entre orbitales corrélées. Il peut également être interprété comme le coût énergétique associé à la double occupation d'un même site atomique. Néanmoins, l'introduction de ce terme de correction entraîne une augmentation du coût computationnel, nécessitant des ressources de calcul plus importantes.

Dans ce cadre, des valeurs spécifiques du paramètre de Hubbard ont été adoptées afin d'obtenir une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux. Ainsi, une valeur de $U = 4.5$ eV a été appliquée aux orbitales $3d$ du titane (Ti), tandis qu'une valeur de $U = 6$ eV a été attribuée aux orbitales $2p$ de l'oxygène (O) [22].

L'introduction de ces paramètres permet de corriger de manière plus précise les interactions électroniques locales au sein du matériau. En particulier, la correction appliquée aux orbitales $3d$ du titane améliore la description des états de conduction, tandis que celle appliquée aux orbitales $2p$ de l'oxygène ajuste la position des états de valence. Cette double correction est essentielle pour reproduire fidèlement la structure de bandes du TiO_2 [23, 24].

Par conséquent, l'utilisation conjointe de ces valeurs conduit à une amélioration significative de la valeur de la bande interdite, en réduisant l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux. Elle permet également d'obtenir une description plus réaliste des propriétés électroniques, confirmant ainsi la pertinence de l'approche DFT+U dans l'étude des oxydes de métaux de transition.

Conclusion

Ce chapitre a présenté les bases théoriques indispensables à l'étude des systèmes quantiques, en mettant l'accent sur l'équation de Schrödinger et les approximations nécessaires à son traitement dans les systèmes réels. L'approximation de Born-Oppenheimer, les théorèmes de Hohenberg-Kohn et le formalisme de Kohn-Sham constituent le socle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), aujourd'hui largement utilisée pour décrire la structure électronique de la matière. L'introduction du théorème de Bloch, de la représentation en ondes planes et de l'approximation du pseudo-potentiel permet d'adapter ce cadre théorique aux systèmes périodiques et de rendre les calculs numériques plus efficaces.

Ces méthodes ab initio, fondées uniquement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique sans recours à des paramètres empiriques, jouent un rôle essentiel dans la prédiction et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des matériaux, telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques et vibratoires. Elles constituent aujourd'hui un outil incontournable en science des matériaux et en physique du solide.

De plus, leur implémentation dans des programmes de calcul performants tels que VASP, Quantum ESPRESSO, ABINIT ou CASTEP permet de réaliser des simulations précises et fiables, facilitant ainsi la compréhension des phénomènes microscopiques et le développement de nouveaux matériaux aux propriétés optimisées.

Ainsi, l'ensemble de ces concepts et outils numériques forme une base cohérente et fondamentale pour l'étude théorique et computationnelle des propriétés des matériaux.

Bien que dépendante du choix du paramètre U, l'approche DFT+U offre une amélioration substantielle de la structure électronique, en particulier en ce qui concerne la reproduction du gap énergétique et la localisation des états électroniques.

Bibliographie

[1] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 28(6), 1049.

[2] Artur Brotons Rufes, Sergio Posada Pérez, Albert Poater, ń DFT in catalysis : Complex equations for practical computing applications in chemistry ż, Digital Chemical Engineering, vol.18, 100285, 2026.

[3] Thierry Leininger, Julien Toulouse. ń Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger ż. L'Actualité Chimique, 2014, 382-383, pp.13-21.

[4] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 84, 457–484.

[5] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 24, Issue 1, pp. 89-110). Cambridge university press.

[6] Fock, V. (1930). "Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik, 62(11), 795-805.

[7] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, no. 5, pp. 542-548, 1927.

[8] Fermi, E. (1928). 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.

[9] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.

[10] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). Phys. Rev, 136, B864.

[11] W. Kohn et L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140, A1113 (1965).

[12] J.P. Perdew, Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward. Physica B 172, 1 (1991).

[13] J. P. Perdew et Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

[14] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[15] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. Journal of Physical Chemistry, 98(45), 11623–11627.

[16] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, John Wiley Sons, New York (2001).

[17] Bloch, F. (1928). Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. Z. Phys, 52, 555-600.

[18] R.M. Martin, Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2004.

[19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical Review B, 13, 5188–5192 (1976).

[20] Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. Computer Physics Reports, 9(3), 115–197.

[21] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. Phys. Rev. B 71, 035105 (2005).

[22] Morgan, B. J., & Watson, G. W. (2009). Polaronic trapping of electrons and holes by native defects in anatase TiO_2. Physical Review B, 80(23), 233102.

[23] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. Physical Review B, 44(3), 943–954.

[24] Di Valentin, C., Pacchioni, G., & Selloni, A. (2006). Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO_2(110) surfaces. Physical Review Letters, 97(16), 166803.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques, vibrationnelles et élastiques du dioxyde de titane (TiO_2) pur et dopé au cobalt (Co) à différentes concentrations. Les couches minces de TiO_2 :Co ont été élaborées par la méthode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), reconnue pour sa capacité à produire des films homogènes de haute qualité avec un contrôle précis des paramètres de dépôt ainsi que du taux de dopage.

L'influence du dopage au cobalt sur les propriétés physiques du matériau a été étudiée afin d'évaluer les modifications induites au niveau de la structure cristalline, de la structure électronique ainsi que des propriétés optiques, vibrationnelles et mécaniques. Les analyses expérimentales ont notamment porté sur la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), permettant d'identifier la phase cristalline, d'évaluer la qualité cristalline des couches déposées et de suivre l'effet du dopage sur les paramètres structuraux du TiO_2.

Par ailleurs, une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), complétée par l'approche DFT+U, a été réalisée afin d'obtenir une description plus précise des interactions électroniques dans le matériau étudié. Les calculs ont été effectués à l'aide de supercellules adaptées permettant de modéliser l'introduction substitutionnelle des atomes de cobalt dans la matrice cristalline du TiO_2.

Une analyse comparative entre le matériau pur et les systèmes dopés a ainsi été menée à travers l'étude des propriétés structurales, des constantes élastiques, des modules mécaniques (module de compressibilité, module de cisaillement et module de Young), de la stabilité mécanique ainsi que des propriétés électroniques à partir de la structure de bandes électroniques et des densités d'états totale et partielle (TDOS/PDOS). Les pro-

priétés optiques ont également été étudiées à travers les fonctions diélectriques, l'indice de réfraction complexe, la conductivité optique, la réflectivité et les spectres de transmission.

Enfin, une attention particulière a été accordée à l'étude des spectres FTIR afin d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans les échantillons et d'analyser l'effet du dopage au cobalt sur les modes de vibration caractéristiques du TiO_2.

4.2 Détails de calcul (Maille élémentaire et supercellule 2*1*1)

4.2.1 Simulation par CASTEP

Les calculs théoriques présentés dans ce travail ont été réalisés à l'aide du logiciel CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), un outil de simulation numérique largement utilisé en physique de l'état solide pour effectuer des calculs ab-initio basés sur la mécanique quantique [1, 2]. Ce code permet d'étudier de manière fiable les propriétés électroniques, structurales et optiques de divers matériaux cristallins, tels que les semi-conducteurs, les céramiques et les métaux. Développé initialement par Payne et ses collaborateurs, CASTEP repose sur la Density Functional Theory (DFT), une approche fondamentale qui exprime l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, conformément aux travaux de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [3, 4].

Dans ce cadre, les équations de Kohn–Sham sont résolues en utilisant une base d'ondes planes associée à des conditions périodiques, ce qui rend la méthode particulièrement adaptée aux systèmes cristallins [4]. Le théorème de Felix Bloch est ainsi exploité pour décrire les fonctions d'onde électroniques dans un réseau périodique [5]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été adoptée pour le traitement de l'échange-corrélation, en particulier la paramétrisation de John P. Perdew, Kieron Burke et Matthias Ernzerhof (PBE), qui offre un bon compromis entre précision et coût de calcul [6].

La méthode utilisée repose sur l'approche pseudo-potentiel–ondes planes (PP-PW), qui permet de simplifier l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux tout en conservant une description précise du système [7]. Les configurations électroniques de valence prises en compte dans les calculs pour la sélection pseudo potentiel sont :O ($2s^2$ $2p^4$), Ti ($3d^2$ $4s^2$), Co ($3d^7$ $4s^2$) et Mn ($3d^5$ $4s^2$). Ces états de valence décrivent les électrons impliqués dans les liaisons chimiques et les propriétés électroniques des systèmes TiO_2 purs et dopés.

Les fonctions d'onde électroniques sont développées sur une base d'ondes planes, et

l'intégration dans l'espace réciproque est assurée par un échantillonnage des points k dans la première zone de Brillouin, optimisé grâce aux symétries du cristal afin de réduire le coût computationnel [1]. Les forces atomiques et le tenseur des contraintes sont calculés et symétrisés automatiquement, permettant ainsi l'optimisation géométrique des structures et l'ajustement des paramètres de maille [2].

Par ailleurs, CASTEP intègre plusieurs algorithmes pour assurer la convergence du cycle d'auto-cohérence (SCF). Parmi eux, l'algorithme Density Mixing (DM) a été retenu dans cette étude en raison de sa rapidité et de sa robustesse pour de nombreux systèmes [1]. Cette méthode consiste à construire une nouvelle densité électronique en combinant la densité d'entrée et la densité de sortie, puis à itérer ce processus jusqu'à atteindre un critère de convergence satisfaisant. Bien que non strictement variationnelle, cette approche est souvent efficace pour accélérer la convergence des calculs.

Ainsi, grâce à l'ensemble de ces méthodes numériques avancées, CASTEP constitue un outil performant pour la prédiction et l'analyse des propriétés fondamentales des matériaux à l'échelle atomique.

4.2.2 Conditions de calculs

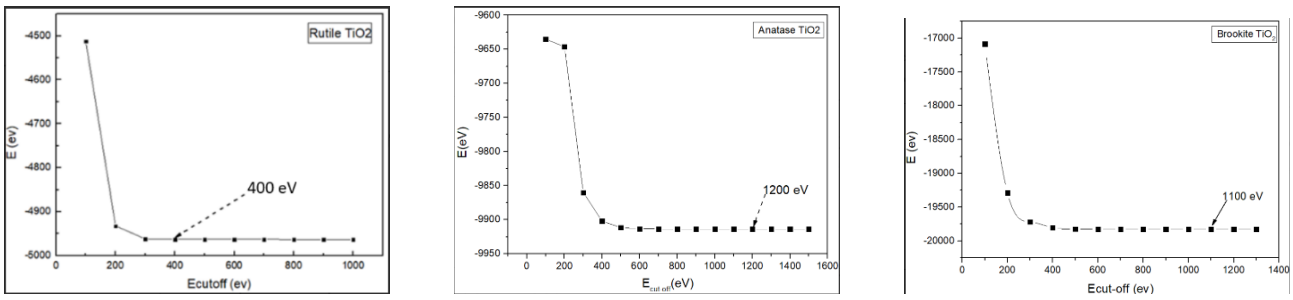
Test de convergence des paramètres $E_{cut\text{-}off}$

Avant toute simulation ab-initio avec CASTEP, il est indispensable de procéder à une optimisation des paramètres numériques de calcul dans le cadre de la Density Functional Theory. Cette étape préliminaire concerne principalement l'énergie de coupure $E_{cut\text{-}off}$ ainsi que la densité d'échantillonnage de la zone de Brillouin (maillage k).

La démarche consiste à augmenter progressivement $E_{cut\text{-}off}$ tout en conservant fixe le nombre de points k, afin d'analyser la stabilité de l'énergie totale du système. Une fois la convergence atteinte, c'est-à-dire lorsque les variations deviennent négligeables, la valeur optimale d'$E_{cut\text{-}off}$ est retenue.

Ensuite, l'étude est poursuivie en affinant le maillage k pour $E_{cut\text{-}off}$ fixé. Cette optimisation permet d'assurer une intégration précise dans l'espace réciproque et de respecter les conditions de périodicité décrites par le théorème de Felix Bloch. La convergence est validée lorsque l'énergie totale ne présente plus de dépendance significative vis-à-vis du nombre de points k.

Cette procédure garantit un équilibre optimal entre précision numérique et coût de calcul, et constitue une étape essentielle pour assurer la fiabilité des résultats issus des simulations.



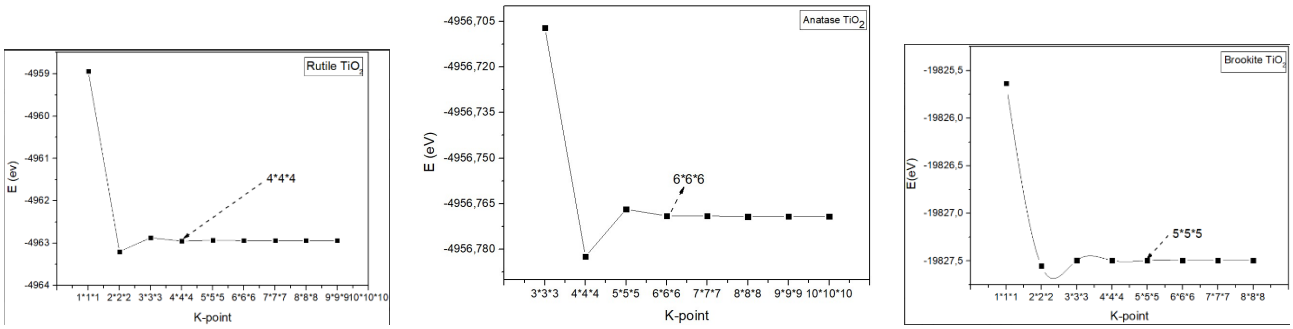
(a) (b) (c)

Figure 4.1 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure TiO_2 des phases a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite

Test de convergence des paramètres N_{Kpoint}

Nous procédons de manière similaire à la convergence précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin. Les valeurs de N_{kpt} varient de $(1 \times 1 \times 1)$ à $(9 \times 9 \times 9)$.

Pour chaque configuration, nous calculons l'énergie totale et traçons la courbe montrant la variation de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs de N_{kpt}.



(a) (b) (c)

Figure 4.2 – 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

4.3 Propriétés structurales de l'oxyde de titane non dopé et dopé

4.3.1 Spectre de DRX par simulation théorique

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) ont été simulés à l'aide du logiciel à partir des structures cristallines optimisées du TiO_2. Cette analyse théorique a permis d'identifier les pics caractéristiques de la phase rutile et d'indexer les différents plans cristallographiques associés. Les positions des pics obtenues sont en bon accord avec

les données cristallographiques rapportées dans la littérature, confirmant la stabilité structurale de la phase étudiée.

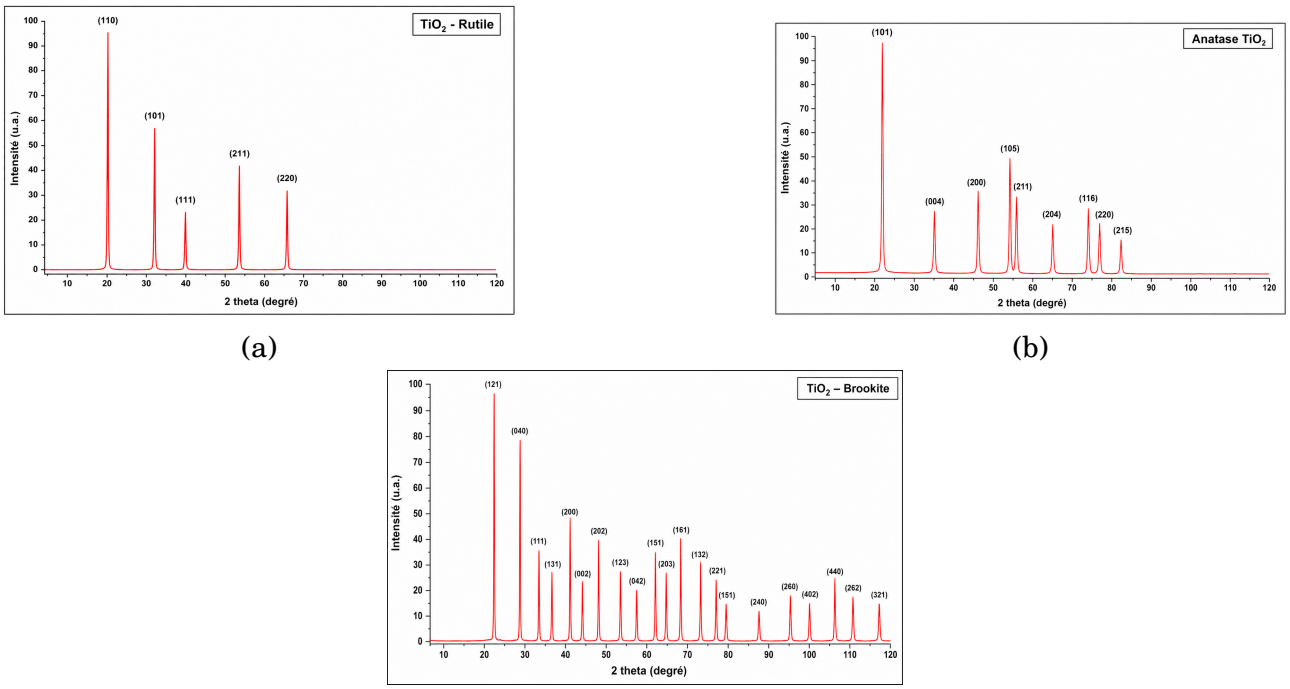


Figure 4.3 – Spectres de diffraction des rayons-X des troix phase de loxyde de Titane.

Le diffractogramme RX du TiO_2 de phase rutile présente des pics de diffraction bien définis, indiquant une bonne cristallinité de la structure tétragonale. Le pic le plus intense observé à $2\theta \approx 27.4°$ correspond au plan (110), caractéristique de la phase rutile. D'autres pics apparaissent aux positions 36.1°, 41.2°, 54.3° et 56.6°, attribués respectivement aux plans (101), (111), (211) et (220). L'ensemble des pics observés est en bon accord avec les données standards de la carte JCPDS du TiO_2 rutile, confirmant la formation de la phase rutile pure sans présence significative d'impuretés.

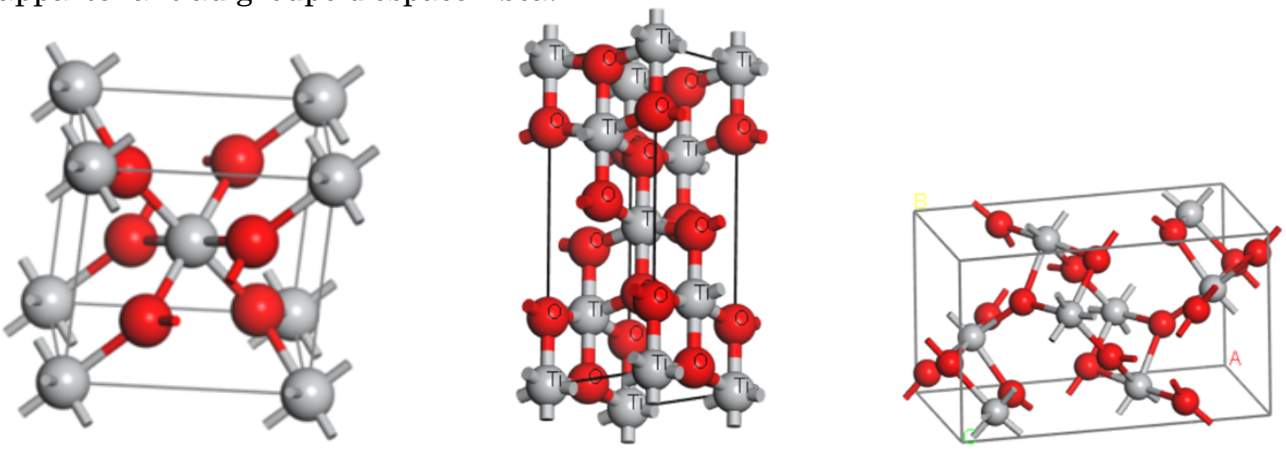
Ainsi, les autres polymorphes du TiO_2 (anatase et brookite) ont été clairement identifiés par DRX grâce à leurs signatures cristallographiques caractéristiques, les positions des pics observés étant en bon accord avec les données de référence JCPDS, ce qui confirme la pureté et la bonne cristallinité des phases obtenues.

4.3.2 Optimisation géométrique

TiO_2 pur

Une optimisation géométrique a été réalisée afin de valider la fiabilité de nos simulations. À température et pression ambiantes, le TiO_2 peut cristalliser sous différentes phases polymorphes, notamment les structures tétragonales rutile ($P4_2/mnm$) et ana-

tase ($I4_1/amd$), ainsi que la phase brookite, qui adopte une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pbca.



(a) Rutile (b) Anatase (c) Brookite

Figure 4.4 – Structures du TiO_2

Ces différentes phases correspondent à des configurations structurales stables ou métastables selon les conditions expérimentales. À l'issue de cette optimisation, les paramètres de maille obtenus sont les suivants :

Structure	Rutile	Anatase	Brookite
a(Å)	4.594	3.79603	9.249517
b(Å)	4.594	3.79603	5.502514
c(Å)	2.959	9.698568	5.168536

Table 4.1 – Paramètres de maille des phases du TiO_2.

TiO_2 en supercellule

Nous avons effectué une optimisation géométrique du TiO_2 pur afin de valider la stabilité de la structure. Le TiO_2 adopte une phase rutile tétragonale ($P4_2/mnm$) avec une supercellule $2 \times 1 \times 1$.

Après relaxation, les paramètres de maille obtenus sont : a=9.188 Å, b=4.594 Å, c=2.959 Å. Ces résultats confirment la stabilité de la structure et restent cohérents avec la symétrie du TiO_2 rutile.

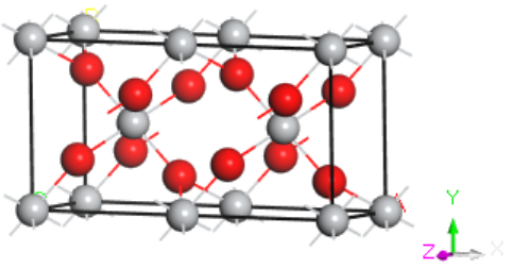


Figure 4.5 – Structure cristalline du TiO_2 pur (supercellule $2 \times 1 \times 1$)

Structure du TiO_2 dopé au Co

Le tableau présente les configurations électroniques, les valences et les rayons atomiques des éléments Ti, O, Co et Mn utilisés dans l'étude du TiO_2 dopé. Ces données permettent de comprendre l'effet du dopage sur la structure et les propriétés du matériau.

TiO_2 dopé	Élément / dopant	Ti	O	Co	Mn
	Configuration électronique	[Ar] $3d^2 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^4$	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Ar] $3d^5 4s^2$
	Valence	+4	-2	+2, +3	+2, +3, ...
	Rayon atomique (Å)	1,47	0,66	1,26	1,39

Table 4.2 – Propriétés électroniques et atomiques des éléments (Ti, O, Co et Mn) utilisés dans l'étude du TiO_2 dopé.

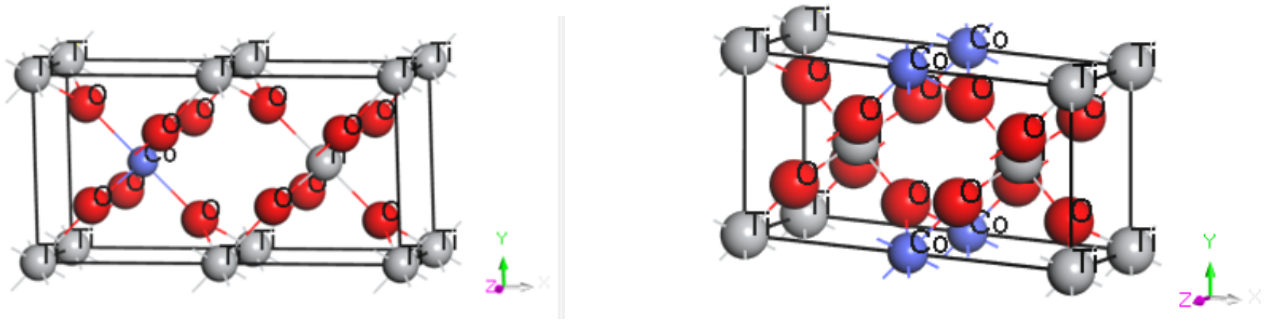
Le tableau présente les différentes concentrations de dopage du TiO_2 étudiées dans le cadre de cette analyse, en distinguant les configurations théoriques et expérimentales. Les valeurs théoriques sont issues des modèles de simulation basés sur des supercellules, permettant de représenter les différents taux de dopage envisagés (6.25 %, 12.5 %, 25 % et 50 %).

Les résultats expérimentaux correspondent aux conditions réelles de synthèse, avec de légères variations des concentrations nominales. Le Co-dopage Mn/Co est également considéré à une concentration de 25 % afin d'étudier son effet combiné sur les propriétés du matériau.

Théorie (TiO_2 dopé Co)	Expérimental (TiO_2 dopé Co)	Expérimental (TiO_2 co-dopé Co/Mn)
6,25 %	5 %	/
12,5 %	10 %	/
25 %	25 %	25 %
50 %	/	/

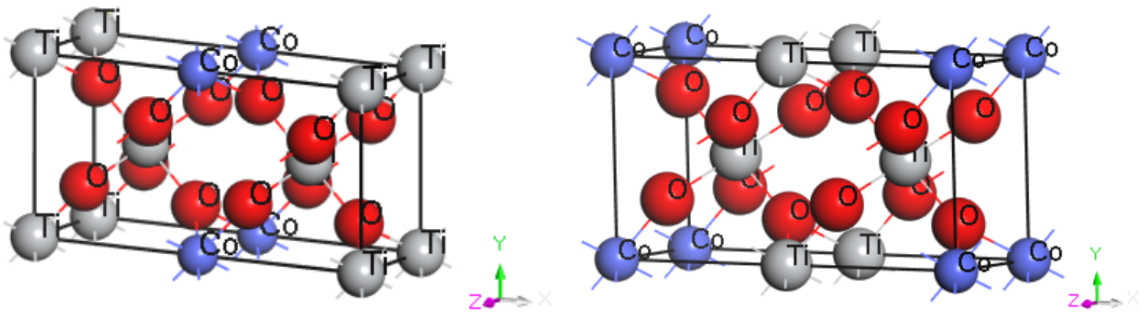
Table 4.3 – Variation de la concentration de dopage dans TiO_2 (Co et Co/Mn).

Les figures représentent la structure cristalline du TiO_2 dopé au cobalt (Co) pour différentes concentrations dans une supercellule $2 \times 1 \times 1$. Le dopage est réalisé par substitution d'atomes de titane (Ti) par des atomes de cobalt (Co). L'augmentation progressive de la concentration de dopage entraîne des modifications locales de la structure cristalline, notamment des distorsions des liaisons Ti–O et une perturbation du réseau octaédrique.



(a) TiO_2 dopé 6.25%

(b) TiO_2 dopé 12.5%



(c) TiO_2 dopé 25%

(d) TiO_2 dopé 50%

Figure 4.6 – Modélisation de la structure du TiO_2 à différents taux de dopage Co

Le changement de symétrie observé avec laugmentation du dopage au cobalt s'explique par la substitution des atomes de Ti par des atomes de Co dans les sites octaédriques du TiO_2. Cette substitution provoque des distorsions du réseau cristallin, modifie les paramètres de maille et réduit progressivement la symétrie de la structure.

Pour obtenir un dopage de 25 % en Co/Mn dans TiO_2, nous avons utilisé une supercellule $2 \times 2 \times 2$. Cette configuration contient un nombre suffisant de sites Ti permettant de remplacer 25 % des atomes de titane par les dopants Co et Mn. Elle garantit ainsi une représentation réaliste de la concentration et de la distribution des dopants dans la structure cristalline.

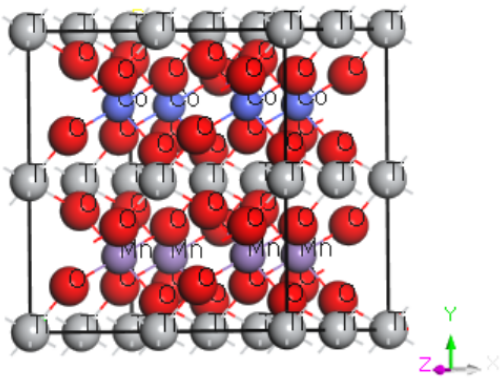


Figure 4.7 – Représentation de la supercellule $2 \times 2 \times 2$de TiO_2 dopé au Co et Mn avec une concentration de 25 %

4.3.3 Positionnement des atomes de cobalt (Co) dans la supercellule de TiO_2 pour différents taux de dopage

Le tableau regroupe les coordonnées cristallographiques des atomes de cobalt (Co) introduits par substitution dans la supercellule de TiO_2 pour différentes concentrations de dopage (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %). Le dopage substitutionnel est réalisé en remplaçant sélectivement des sites cationiques de titane (Ti) par des atomes de Co, en conservant la symétrie et la périodicité de la structure cristalline initiale.

Taux de Co	les coordonnées des atomes Co
6,25 %	$(1/2, 1/2, 1/2)$
12,5 %	$(1/2, 1/2, 1/2)$; $(3/2, 1/2, 1/2)$
25 %	$(1/2, 1/2, 1/2)$; $(3/2, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 3/2)$; $(3/2, 1/2, 3/2)$
50 %	$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$; $(1, 0, 0)$; $(3/2, 1/2, 1/2)$ $(0, 0, 1)$; $(1/2, 1/2, 3/2)$; $(1, 0, 1)$; $(3/2, 1/2, 3/2)$

Table 4.4 – Coordonnées des atomes de Co dans la supercellule de TiO_2 dopé au cobalt.

4.3.4 Variation des paramètres de maille du TiO_2 rutile ($2 \times 1 \times 1$)dopé

Le tableau suivant présente l'évolution des paramètres de maille du TiO_2 rutile en fonction de la concentration de dopage au cobalt (Co). On observe une variation progressive des paramètres a, b et c ainsi que du volume de la cellule élémentaire lorsque la concentration de dopant augmente.

Concentration de dopage	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume ($Å^3$)
0% (TiO_2 pur)	9.188	4.594	2.959	124.898
6,25% Co	9.200	4.600	2.961	125.086
12,5% Co	9.220	4.610	2.976	126.435
25% Co	9.240	4.620	2.980	127.190
50% Co	9.260	4.630	2.990	128.005

Table 4.5 – Variation des paramètres de maille du TiO_2 rutilé ($2 \times 1 \times 1$) en fonction du dopage au cobalt (Co).

4.4 Propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques joue un rôle important dans la compréhension du comportement des matériaux. Elle permet d'étudier la nature des liaisons, d'évaluer la valeur du gap énergétique et d'examiner la répartition des états électroniques. Dans

cette étude, les structures de bandes ainsi que les densités d'états des composés étudiés ont été calculées en utilisant les paramètres structuraux obtenus après optimisation des structures cristallines.

4.4.1 Structure de Bande

Structure de Bande par DFT et DFT+*U*

Les structures de bandes des trois phases de TiO_2 (rutile, anatase, brookite) ont été calculées par DFT (GGA PBE) et par DFT+U en appliquant U = 4,5 eV sur les orbitales 3d du Ti et U = 6 eV sur les orbitales 2p de l'O. Avec la simple GGA, le gap est très sous-estimé(environ 1.89–$2.153\,\mathrm{eV}$ selon la phase) et le niveau de Fermi (EF) se trouve trop près de la bande de conduction. Après correction DFT+U, le gap s'ouvre significativement pour atteindre des valeurs proches de l'expérience (~ 2.507–$3.02\,\mathrm{eV}$). Le niveau de Fermi reste bien situé dans la bande interdite, comme attendu pour un semi-conducteur non dopé. Les bandes de conduction (issues des Ti-3d) sont repoussées vers des énergies plus élevées grâce au U = 4,5 eV, tandis que le U = 6 eV sur l'oxygène affine la description des bandes de valence (O-2p). On observe également une meilleure localisation des électrons, traduite par des bandes plus plates. En conclusion, DFT+U avec ces valeurs corrige efficacement l'auto-interaction électronique et donne une structure électronique réaliste pour les trois polymorphes de TiO_2.

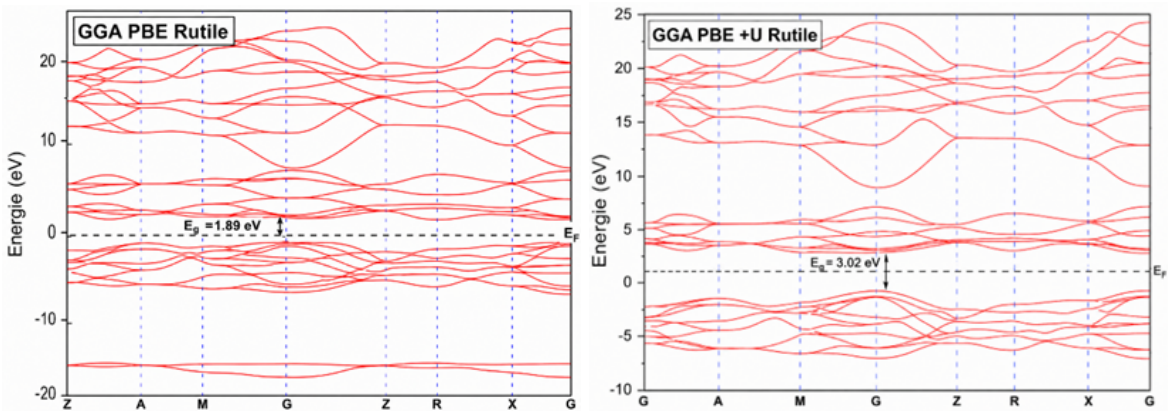


Figure 4.8 – Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Rutile par DFT et DFT+U

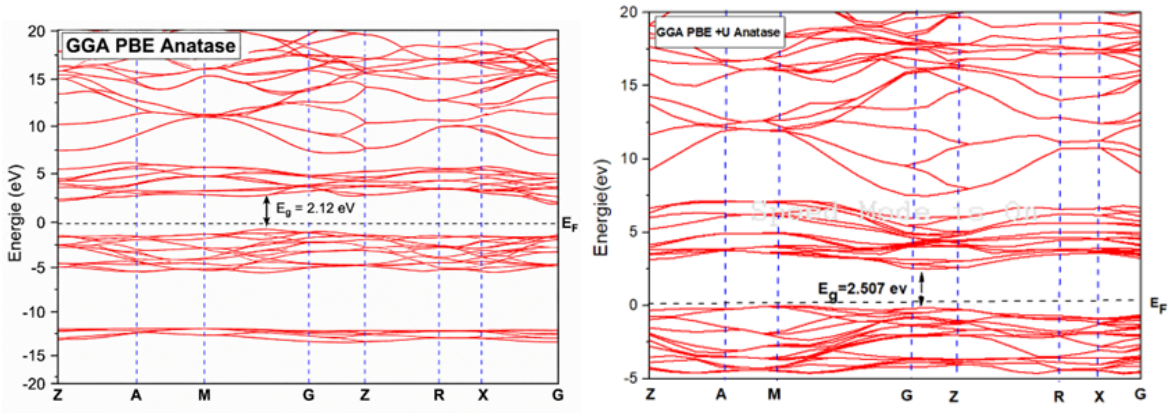


Figure 4.9 – Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Anatase par DFT et DFT+U

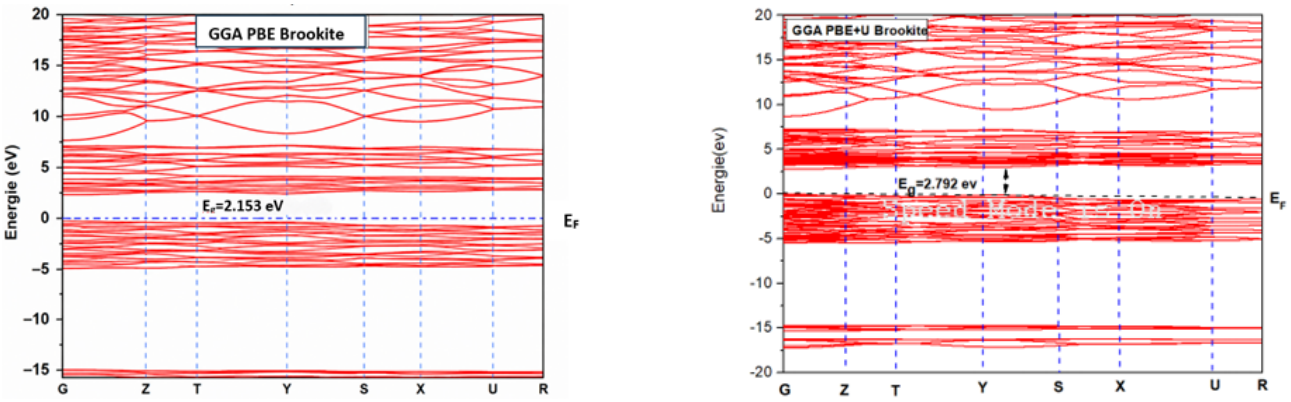


Figure 4.10 – Structures de bandes électroniques du composé TiO_2 phase Brookite par DFT et DFT+U

Structure de bande de la supercellule $(2 \times 1 \times 1)$

Les résultats obtenus montrent que le dopage du TiO_2 rutile par le cobalt induit des modifications significatives de sa structure électronique. Pour le TiO_2 pur, la valeur du gap énergétique calculée dans le cadre de l'approximation GGA est de 1,881 eV. Cette valeur demeure inférieure à la valeur expérimentale en raison des limitations intrinsèques de la fonctionnelle GGA, notamment dans la description des interactions électron-électron et des états localisés issus des orbitales Ti-3d.

L'introduction d'atomes de cobalt dans le réseau cristallin du TiO_2 entraîne l'apparition de nouveaux états électroniques associés aux orbitales Co-3d dans la région de la bande interdite ou à proximité du niveau de Fermi. Ces états modifient la distribution de la densité électronique et conduisent à une restructuration progressive de la structure de bandes. En conséquence, une réduction continue du gap énergétique est observée avec l'augmentation de la concentration en cobalt, passant d'environ 1,8 eV pour 6,25 % de Co à 1,7 eV pour 12,5 %, puis à 1,15 eV pour 25 %, pour atteindre finalement 1,0 eV à 50 % de dopage.

Cette diminution du gap est principalement attribuée à la contribution croissante des orbitales Co-3d aux états électroniques situés près du niveau de Fermi ainsi qu'à la forte hybridation entre les orbitales Co-3d et O-2p. Cette hybridation favorise l'élargissement des bandes électroniques et réduit l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en cobalt intensifie le recouvrement des états électroniques associés aux impuretés, conduisant à la formation de bandes d'impuretés plus étendues au sein de la structure électronique.

La réduction progressive du gap énergétique facilite ainsi l'excitation des électrons vers la bande de conduction, augmente la concentration des porteurs de charge et améliore les propriétés de transport électronique du matériau. Ces résultats démontrent que le dopage au cobalt constitue une stratégie efficace d'ingénierie de la structure électronique du TiO_2, permettant d'ajuster ses propriétés optoélectroniques et de renforcer son potentiel pour des applications telles que la photocatalyse, les cellules photovoltaïques et les dispositifs électroniques à base de semi-conducteurs.

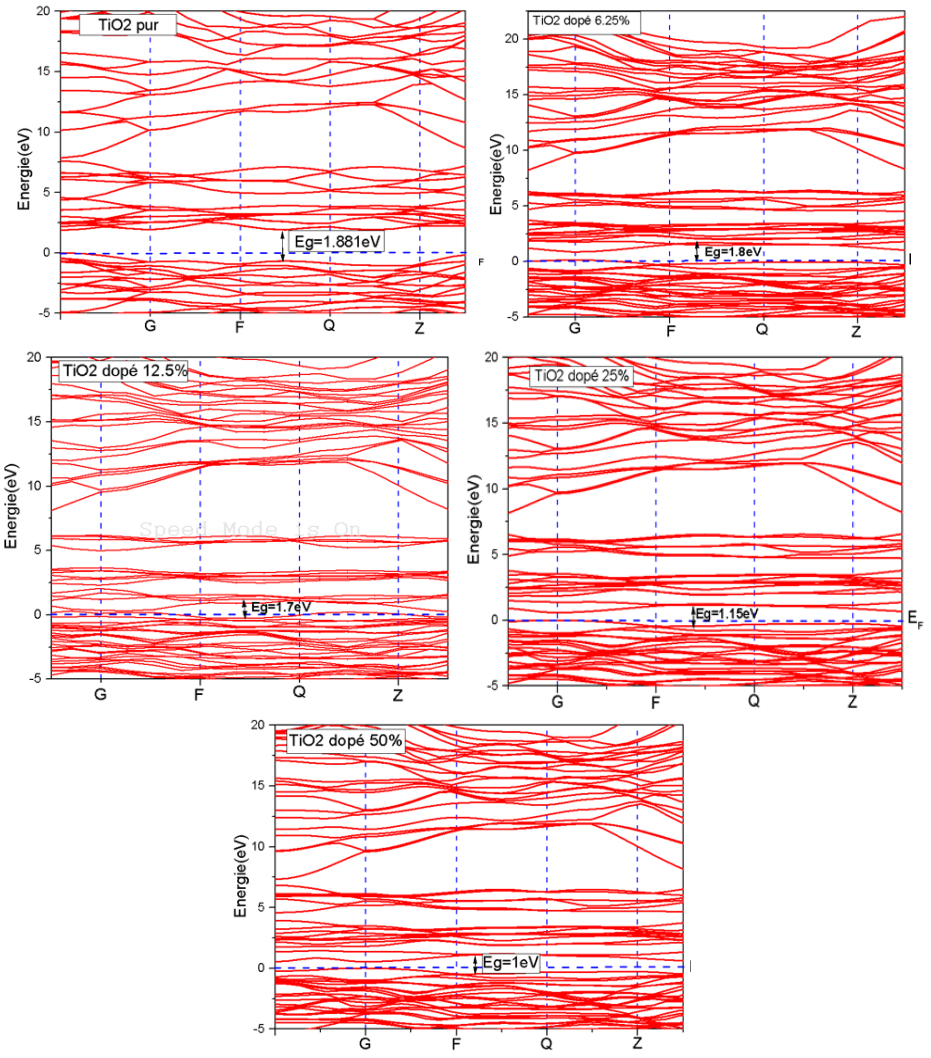


Figure 4.11 – Structure de bande pour TiO_2 pur et TiO_2 dopé Co avec différentes concentrations

Le tableau des paramètres structuraux du TiO_2 (phase rutile), calculés par différentes méthodes théoriques (GGA et LDA avec pseudopotentiels US et PAW, ainsi que GGA+U) et comparés aux valeurs expérimentales, montre une très bonne concordance globale. Les petites différences observées entre les méthodes et l'expérience sont principalement dues aux approximations inhérentes aux fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées ainsi qu'au choix des pseudopotentiels [8].

Dans ce travail, seule la méthode GGA-PBE a été utilisée. La valeur de la bande interdite obtenue (1,881 eV) est inférieure à la valeur expérimentale (3,00–3,10 eV). Cette sous- estimation est une limitation bien connue de l39 ;approximation GGA-PBE, qui tend à sous- estimer la bande interdite des semi-conducteurs. Les résultats obtenus par les autres méthodes (GGA+U, HSE, etc.) proviennent de la littérature et sont présentés uniquement à titre de comparaison.

Méthode	(Eg) (eV)	Ref
Présent travail (GGA-PBE)	1,881	/
GGA+U	3,03	[8]
Calcul LDA	1,70	[9]
Calcul GGA(TB-Mbj)	1,80	[9]
GGA+U	2,40	[9]
Méthode hybride HSE	3,00	[9]
Expérimental	3,00 3,10	[9]

Table 4.6 – Valeurs de la bande interdite du TiO_2 obtenues par différentes méthodes théoriques et expérimentales.

4.4.2 Densité d'états Totale et Partielles (DOS)

Afin d'étudier l'influence de la concentration en cobalt sur la structure électronique du TiO_2, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont été analysées pour le TiO_2 pur ainsi que pour les échantillons dopés à différentes concentrations (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %), en prenant le niveau de Fermi comme référence énergétique. Pour le TiO_2 non dopé, les résultats mettent en évidence une large bande interdite caractéristique d'un comportement semi-conducteur, avec une bande de valence dominée par les orbitales O-2p et une bande de conduction principalement constituée des orbitales Ti-3d. À faible concentration de dopage (6,25 %), des états électroniques liés aux orbitales Co-3d apparaissent dans la région du gap, tout en maintenant le caractère semi-conducteur du matériau. Lorsque la concentration augmente à 12,5 % puis 25 %, on observe une intensification progressive de ces états ainsi qu'une hybridation plus marquée entre Co-3d, Ti-3d et O-2p, entraînant une réduction notable de la largeur de la bande interdite et une

augmentation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. À forte concentration (50 %), les états Co-3d deviennent fortement dominants autour du niveau de Fermi, provoquant une accumulation significative des états électroniques et une fermeture partielle du gap, traduisant une évolution vers un comportement plus conducteur. Ces résultats montrent clairement que l'augmentation du taux de dopage au cobalt induit une modification progressive et profonde de la structure électronique du TiO_2.

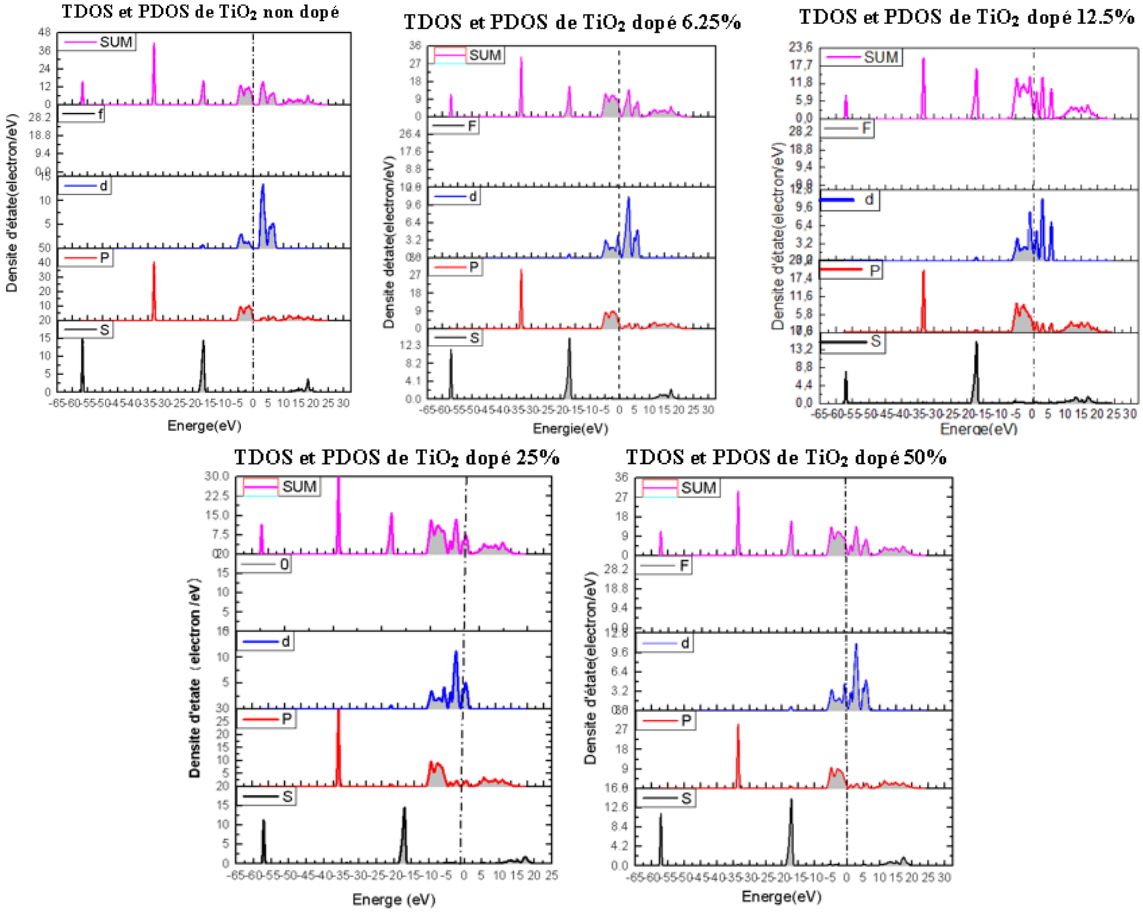


Figure 4.12 – TDOS et PDOS de TiO_2 pur et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations

4.5 Propriété élastique

4.5.1 Constantes élastiques C_{ij}

Le tableau présente les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) du TiO_2 pur ainsi que du TiO_2 dopé au cobalt à différentes concentrations. Ces constantes décrivent la rigidité mécanique du matériau selon différentes directions cristallographiques et modes de déformation (traction et cisaillement).

Pour le TiO_2 pur, les valeurs sont globalement élevées, en particulier C33=491.50 GPa, ce qui indique une forte rigidité dans la direction principale du réseau cristallin.

Les constantes de cisaillement C_{44}, C_{55} et C_{66} restent également importantes, montrant une bonne stabilité mécanique de la structure rutile.

Lorsque le matériau est dopé au cobalt, on observe une tendance générale à la diminution des constantes élastiques, notamment pour les fortes concentrations (25% et 50%). Cette diminution traduit un affaiblissement des liaisons Ti–O dû à la substitution partielle du titane par le cobalt, ce qui introduit des distorsions dans le réseau cristallin. Par exemple, C_{11}, C_{22} et C_{33} diminuent progressivement, indiquant une réduction de la rigidité longitudinale.

Cependant, certaines fluctuations sont observées selon les composantes, ce qui montre que le dopage n'affecte pas de manière uniforme toutes les directions cristallographiques. Globalement, ces résultats mettent en évidence que le dopage au cobalt modifie les propriétés élastiques du TiO_2 et entraîne une légère diminution de sa rigidité mécanique tout en conservant une stabilité structurale acceptable.

Remarque : L'utilisation d'une supercellule $(2 \times 1 \times 1)$, suivie d'une optimisation géométrique a entraîné une réduction de la symétrie cristalline par rapport à la maille primitive. Par conséquent, neuf constantes élastiques indépendantes (C_{ij}) ont été obtenues.

Après le dopage au cobalt, cette symétrie réduite est conservée, tandis que les valeurs des constantes élastiques évoluent sous l'effet des distorsions induites par les atomes de Co dans le réseau cristallin.

C_{ii} (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
TiO_2 pure	278,35	195,58	159,29	273,14	164,54	491,50	123,19	119,44	227,29
Dopé 25%	235,44	153,01	141,95	257,56	133,03	485,23	114,11	120,50	192,87
Dopé 50%	257,58	161,99	146,72	250,62	139,19	477,33	119,17	129,84	194,04

Table 4.7 – Étude de leffet du dopage sur les constantes élastiques du TiO_2.

4.5.2 Propriétés mécaniques

Le tableau présente l'évolution des propriétés mécaniques du TiO_2 pur et dopé au cobalt à différentes concentrations, notamment le module de compressibilité volumique B, la compressibilité , le module de Young E, le coefficient de Poisson ainsi que l'indice d'anisotropie universelle.

Pour le TiO_2 pur, le matériau présente un module de compressibilité relativement élevé $B \approx 222.17\,\mathrm{GPa}$, ce qui traduit une bonne résistance à la compression. La com-

pressibilité est faible ($\approx 0.00450 GPa^{-1}$), confirmant la rigidité du matériau. Le module de Young est fortement anisotrope, avec une valeur maximale selon l'axe Z($E_Z \approx 379.94$ GPa), ce qui met en évidence un comportement mécanique dépendant de la direction cristallographique. Le coefficient de Poisson ($\nu = 0.289$) indique un comportement élastique stable, tandis que lindice danisotropie universelle (A^U=1.95) montre une anisotropie mécanique notable.

Lors du dopage au cobalt, on observe une modification progressive des propriétés mécaniques. Le module de compressibilité diminue globalement (par exemple à 25% : B189.72 GPa), ce qui indique une réduction de la rigidité globale du matériau. En parallèle, la compressibilité augmente légèrement, traduisant une plus grande facilité de déformation volumique. Le module de Young varie selon les directions, avec une légère augmentation dans certaines orientations (notamment X et Z), ce qui reflète une redistribution des rigidités cristallographiques.

Le coefficient de Poisson augmente également jusqu'à environ 0.35, ce qui suggère une augmentation du couplage entre les déformations longitudinales et transversales. Enfin, l'indice d'anisotropie universelle diminue (1.39–1.40), ce qui indique que le dopage au cobalt tend à réduire l'anisotropie globale du matériau.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que le dopage du TiO_2 au cobalt modifie de manière significative ses propriétés mécaniques, en réduisant la rigidité globale tout en rendant le comportement plus homogène et moins anisotrope.

Propriété	**TiO_2 pur**	**Dopé 25%**	**Dopé 50%**
Module d'incompressibilité B (GPa)	222.17145 ± 1.128	189.72 ± 2.05	197.33519 ± 2.550
Module de cisaillement G (GPa)	Voigt = 231.31 Reuss = 222.17 Hill = 226.74	Voigt = 124.45 Reuss = 98.12 Hill = 111.29	Voigt = 122.18 Reuss = 96.69 Hill = 109.43
Module de Young E (GPa)	X = 133.92 Y = 128.80 Z = 379.94	X = 134.91 Y = 153.92 Z = 389.06	X = 144.79637 Y = 143.13783 Z = 378.96153
Coefficient de Poisson ν	0.289	0.34	0.35
Indice d'anisotropie universelle	1.95162	1.39256	1.40076

Table 4.8 – Propriétés élastiques du TiO_2 pur et dopé à différents taux de concentration.

Les propriétés élastiques des structures dopées à 6,25 % et 12,5 % n'ont pas été obtenues, en raison de l'absence de convergence des calculs sous CASTEP.

4.6 Propriété optique

4.6.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique du TiO_2 pur et dopé au cobalt décrit la réponse optique du matériau sous l'action d'un champ électromagnétique et s'exprime par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{4.1}$$

où ε_1 correspond à la dispersion et à la polarisation électronique, tandis que ε_2 traduit les transitions interbandes et l'absorption optique. Pour le TiO_2 pur, la réponse est dominée par les transitions O-2p Ti-3d, avec des pics de ε_2 localisés principalement dans le domaine ultraviolet, ce qui confirme la large bande interdite et la faible activité optique dans le visible. Après dopage au cobalt, la réponse diélectrique évolue progressivement en fonction du pourcentage de dopage (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %), en raison de l'introduction des états électroniques Co-3d dans la structure du matériau. À 6,25 %, les

modifications restent limitées avec une légère perturbation de la fonction diélectrique. À 12,5 %, on observe une augmentation de l'intensité des pics de ε_2 et un début de décalage vers les basses énergies, indiquant une réduction du gap. À 25 %, ces effets deviennent plus marqués avec une forte amélioration de la réponse optique dans le domaine visible. Enfin, à 50 %, la forte densité des états Co-3d entraîne une modification importante de la polarisation électronique et une réponse diélectrique élargie, traduisant une évolution notable des propriétés optiques du TiO_2 vers un comportement plus conducteur.

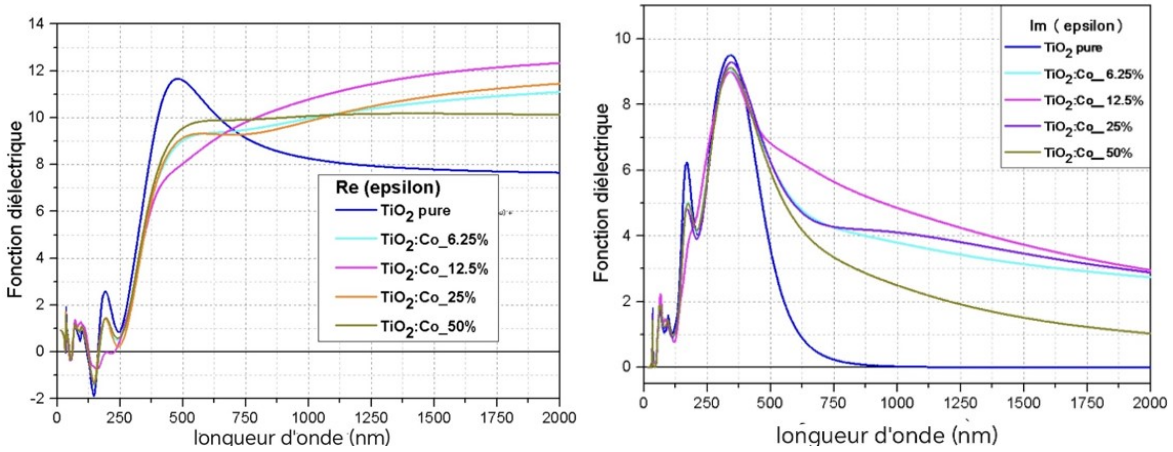


Figure 4.13 – Fonction diélectrique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé à différents pourcentages (6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 %)

Les valeurs négatives de ε_1 observées aux faibles longueurs donde indiquent une forte réflectivité du matériau et un comportement métallique localisé dans cette région spectrale.

4.6.2 Absorption

Le spectre d'absorption optique du TiO_2 pur et dopé au cobalt met en évidence l'influence significative de la concentration en dopant sur les propriétés optiques du matériau. Le coefficient d'absorption, qui traduit la capacité du matériau à absorber le rayonnement électromagnétique, est déterminé à partir de la loi de Beer-Lambert selon la relation :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha x \tag{4.2}$$

où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité transmise, α le coefficient d'absorption et x l'épaisseur du matériau.

Pour le TiO_2 pur, l'absorption est principalement concentrée dans la région ultraviolette ($\lambda < 400$ nm), avec un coefficient d'absorption atteignant environ $4,7 \times 10^5$ cm^{-1}. Ce comportement est caractéristique d'un semi-conducteur à large bande interdite, où les transitions électroniques s'effectuent entre la bande de valence et la bande de conduction.

En revanche, dans le domaine visible (400–800 nm), l'absorption demeure relativement faible, reflétant le caractère intrinsèque du matériau.

L'introduction du cobalt modifie progressivement le comportement optique du TiO_2. À faible concentration (6,25 %), le spectre d'absorption reste proche de celui du matériau pur, avec une absorption essentiellement limitée à la région UV. Lorsque la concentration en cobalt augmente à 12,5 % et 25 %, une extension notable de l'absorption vers le domaine visible est observée. Cette amélioration est attribuée à la réduction de la bande interdite ainsi qu'à l'apparition de nouveaux niveaux électroniques associés aux orbitales 3d du cobalt, favorisant les transitions électroniques à plus faible énergie. Parmi les compositions étudiées, l'échantillon dopé à 12,5 % Co présente une absorption particulièrement élevée sur une large plage spectrale, suggérant une concentration optimale pour l'amélioration des propriétés optiques.

À forte concentration (50 % Co), l'absorption devient plus étendue et couvre à la fois les domaines ultraviolet et visible, avec une prolongation partielle vers l'infrarouge. Ce comportement traduit une perturbation plus importante de la structure électronique du matériau et la présence d'états électroniques supplémentaires induits par le dopage. Par ailleurs, le bord d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge), confirmant la diminution de l'énergie de la bande interdite.

Globalement, le dopage au cobalt améliore significativement la réponse optique du TiO_2, élargit son domaine d'absorption spectrale et favorise l'exploitation du rayonnement visible. Ces résultats confirment le potentiel du TiO_2 dopé au cobalt pour des applications en photocatalyse, cellules solaires et dispositifs optoélectroniques.

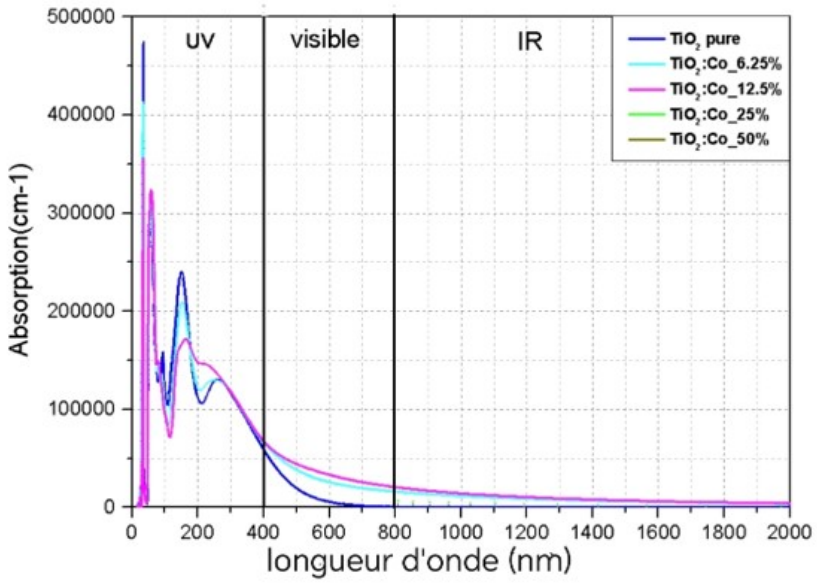


Figure 4.14 – Spectres d'absorption optique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé au cobalt (Co) pour différentes concentrations en fonction de la longueur d'onde

4.6.3 Conductivité optique

La conductivité optique du TiO_2 pur et dopé au cobalt met en évidence une forte dépendance au pourcentage de dopage et à la structure électronique du matériau. Pour le TiO_2 pur, la conductivité optique est quasiment nulle dans le domaine visible et aux basses énergies, et ne devient significative que dans l'ultraviolet en raison des transitions O-2p Ti-3d, ce qui confirme son caractère semi-conducteur à large bande interdite. Avec l'introduction du cobalt, une évolution progressive est observée en fonction du taux de dopage (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %). À 6,25 %, la conductivité optique augmente légèrement, traduisant un début de contribution des états Co-3d sans modification majeure du comportement global. À 12,5 %, l'augmentation devient plus marquée avec une amélioration des transitions à basse énergie. À 25 %, la conductivité optique s'intensifie davantage dans le domaine visible, indiquant une réduction plus importante de la bande interdite et une densification des états proches du niveau de Fermi. Enfin, à 50 %, la conductivité optique atteint des valeurs élevées sur une large gamme spectrale, confirmant une forte interaction électronique et une tendance du matériau vers un comportement plus conducteur.

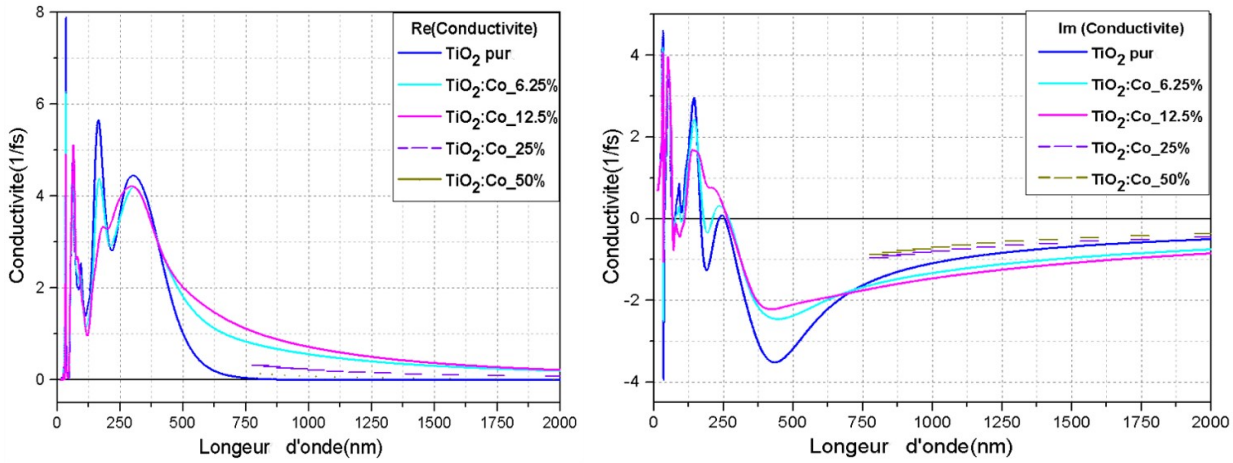


Figure 4.15 – Variation de la conductivité optique du TiO_2 pur et TiO_2 en fonction du taux de dopage

4.6.4 Indice de réfraction complexe

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont des paramètres fondamentaux permettant de décrire les propriétés optiques du TiO_2 pur et dopé, ainsi que son interaction avec le rayonnement électromagnétique. Ils sont définis à partir de l'indice optique complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \tag{4.3}$$

où $n(\omega)$ représente l'indice de réfraction lié à la propagation de l'onde et à la polarisation électronique du matériau, tandis que $k(\omega)$ correspond au coefficient d'extinction associé à l'absorption et à l'atténuation du rayonnement.

Dans le TiO_2 pur, l'indice de réfraction présente des valeurs relativement élevées, ce qui traduit une forte polarisabilité du réseau cristallin et une interaction importante avec le champ électromagnétique incident. En revanche, le coefficient d'extinction reste quasi nul dans le domaine visible, ce qui indique une bonne transparence optique dans cette région spectrale, et n'augmente de manière significative que dans l'ultraviolet, en accord avec la large bande interdite du matériau.

Dans le TiO_2 dopé au cobalt, l'augmentation du taux de dopage (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %) entraîne une modification progressive des propriétés optiques. L'indice de réfraction n augmente globalement avec la concentration en Co, traduisant une amélioration de la polarisabilité électronique et une interaction plus forte avec le champ électromagnétique. Parallèlement, le coefficient d'extinction k augmente de manière plus marquée, notamment dans le domaine visible, en raison de l'introduction des états électroniques Co-3d dans la bande interdite, qui facilitent les transitions électroniques à plus faible énergie et augmentent l'absorption optique. Ainsi, le dopage au cobalt modifie significativement les propriétés optiques du TiO_2 en renforçant à la fois la réponse réfractive et l'absorption du matériau.

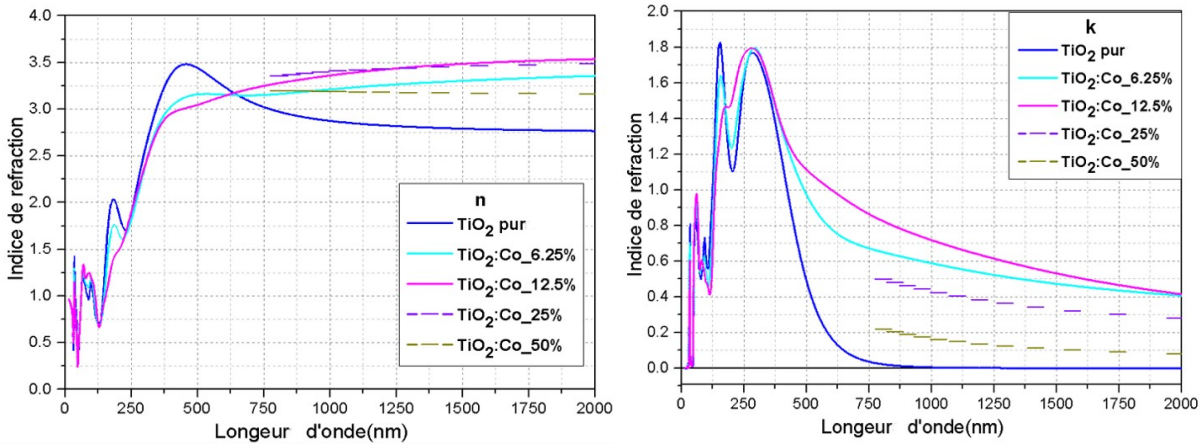


Figure 4.16 – Indice de réfraction du TiO_2 pur et TiO_2 dopé à différents taux de concentration (6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 %)

4.6.5 Réflectivité

La réflectivité du TiO_2 pur et dopé au cobalt est une propriété optique fondamentale qui décrit la fraction de lumière réfléchie à la surface du matériau lors de son interaction avec un rayonnement électromagnétique. Elle dépend directement de l'indice de réfrac-

tion n et du coefficient d'extinction k, et est donnée par la relation de Fresnel :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{4.4}$$

Pour le TiO_2 pur, la réflectivité présente un comportement relativement stable dans le domaine visible, en raison d'un coefficient d'extinction quasi nul ($k \approx 0$), ce qui traduit une faible absorption et une bonne transparence optique. Dans cette région, la réponse est principalement gouvernée par l'indice de réfraction élevé, lié à la forte polarisabilité électronique du réseau cristallin. En revanche, dans l'ultraviolet, la réflectivité varie de manière plus marquée en raison des transitions électroniques interbandes O-2p Ti-3d, qui renforcent l'interaction lumière–matière.

Dans le TiO_2 dopé au cobalt, la réflectivité dépend fortement du pourcentage de dopage (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %). L'introduction des états électroniques Co-3d dans la bande interdite augmente les transitions optiques disponibles et favorise l'absorption dans le domaine visible, ce qui entraîne une diminution progressive de la réflectivité. À faible dopage (6,25 %), la variation reste limitée. À 12,5 % et 25 %, la réduction de la réflectivité devient plus prononcée en raison de l'augmentation des transitions électroniques à basse énergie. Enfin, à 50 %, la forte densité d'états Co-3d conduit à une absorption large bande et à une réflectivité globalement faible, traduisant une évolution du matériau vers un comportement optique plus conducteur et proche d'un semi-métal.

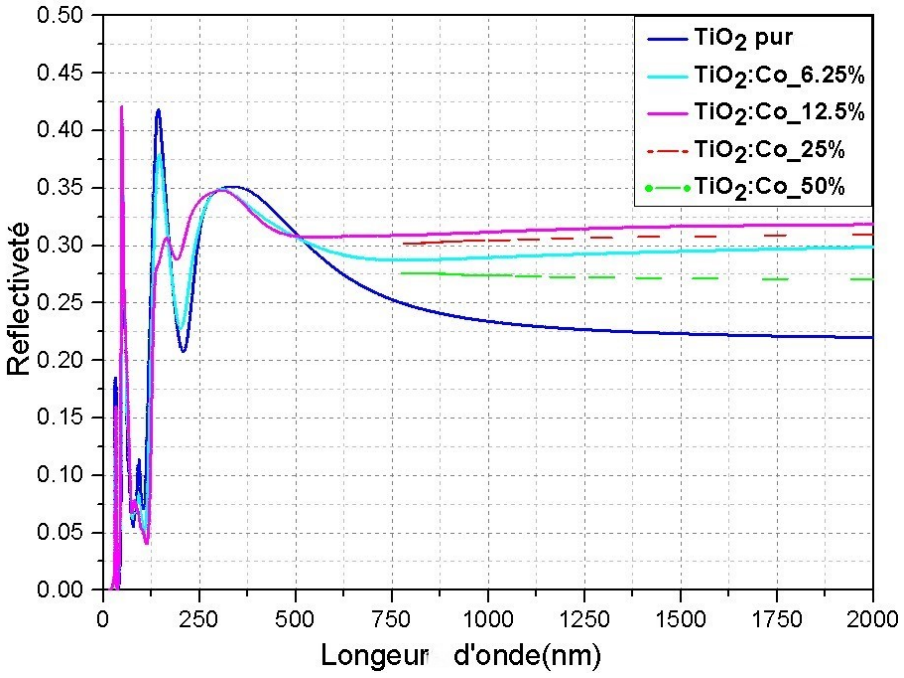


Figure 4.17 – Variation de la réflectivité du TiO_2 pur et TiO_2 en fonction du taux de dopage

4.6.6 Transmission optique

Dans les nanotubes ou les couches minces de TiO_2, l'absorption optique peut être évaluée à partir du spectre de transmittance T, en supposant que les phénomènes de réflexion et de diffusion sont négligeables. Dans cette approximation, l'absorption est donnée par la relation :

$$A = -\log(T) \quad \Rightarrow \quad T = 10^{-A} \tag{4.5}$$

La figure (4.18) présente les spectres de transmission optique du TiO_2 pur et dopé au cobalt à différentes concentrations (6,25 %, 12,5 %, 25 % et 50 %). Le TiO_2 pur présente une transmission élevée dans le domaine visible, traduisant sa grande transparence optique et sa faible absorption des photons dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite. En revanche, dans la région ultraviolette, la transmission demeure faible en raison de la forte absorption associée aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction.

Pour une concentration de 6,25 % de Co, une légère diminution de la transmission est observée par rapport au TiO_2 pur, accompagnée d'un faible déplacement du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ce comportement s'explique par l'introduction d'états électroniques liés aux orbitales 3d du cobalt dans la bande interdite du TiO_2, favorisant ainsi l'absorption des photons de plus faible énergie.

Lorsque la concentration en cobalt atteint 12,5 %, la diminution de la transmission devient plus prononcée. L'augmentation du nombre d'ions Co dans le réseau cristallin entraîne une densification des niveaux électroniques intermédiaires, ce qui renforce l'absorption optique dans le domaine visible. Le déplacement du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde devient également plus marqué, traduisant une réduction progressive de l'énergie de gap.

À une concentration de **25 %**, l'effet du dopage apparaît de manière plus significative. Après la diminution observée aux faibles concentrations, la transmission augmente légèrement par rapport à l'échantillon dopé à 12,5 %, tout en restant inférieure à celle du TiO_2 pur. Ce comportement peut être attribué à une réorganisation de la structure électronique et à l'interaction entre les orbitales *Co-3d*, *Ti-3d* et *O-2p*, conduisant à la formation de niveaux énergétiques intermédiaires qui facilitent les transitions électroniques et étendent l'absorption optique vers la région visible.

Pour la concentration la plus élevée (**50 % Co**), la transmission augmente légèrement par rapport à l'échantillon dopé à 25 %, mais demeure inférieure à celle du TiO_2 pur, tandis que l'absorption reste importante. Cette évolution est attribuée à la forte concentration des ions cobalt dans la matrice de TiO_2, générant un nombre important de niveaux

électroniques dans la bande interdite. De plus, les distorsions locales du réseau cristallin et l'augmentation des défauts structuraux contribuent à modifier les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière.

Par ailleurs, les oscillations observées sur les courbes de transmission correspondent aux franges d'interférence optique résultant des réflexions multiples aux interfaces air/couche et couche/substrat. La présence de ces franges témoigne de la bonne qualité optique et de l'homogénéité des couches élaborées. Elles peuvent également être exploitées pour déterminer certains paramètres physiques tels que l'*épaisseur* des films minces et leur indice de réfraction.

D'une manière générale, l'augmentation de la concentration en cobalt de $6.25\,\%$ à $50\,\%$ modifie la transmission optique du TiO_2. La transmission diminue d'abord jusqu'à une concentration de 12,5 %, puis augmente légèrement pour les concentrations de 25 % et 50 %, tout en restant inférieure à celle du TiO_2 pur. Cette évolution s'accompagne d'un déplacement du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ces résultats indiquent une réduction de la bande interdite et une amélioration de l'absorption dans le domaine visible. Par conséquent, le dopage au cobalt favorise l'exploitation du rayonnement solaire et améliore les performances potentielles du TiO_2 dans les applications photocatalytiques et optoélectroniques.

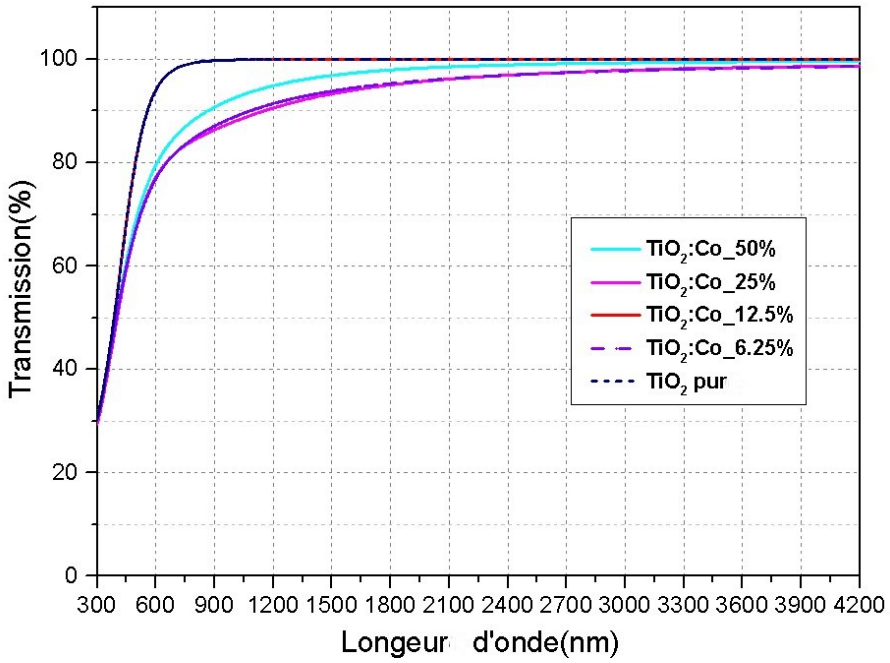


Figure 4.18 – Transmission optique du TiO_2 pur et TiO_2 dopé en fonction de la longueur d'onde

4.6.7 Analyse IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse physicochimique fondée sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et la matière. Son principe repose sur l'absorption sélective du rayonnement par les molécules lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à l'une des fréquences propres de vibration des liaisons chimiques. Ces vibrations moléculaires dépendent principalement de la nature des liaisons, de la masse des atomes et de leur environnement chimique.

Dans la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), un faisceau infrarouge est dirigé vers l'échantillon à analyser. Une partie du rayonnement est absorbée par les molécules, tandis que le rayonnement non absorbé est transmis vers le détecteur. Après traitement du signal par transformée de Fourier, un spectre d'absorbance ou de transmittance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) est obtenu.

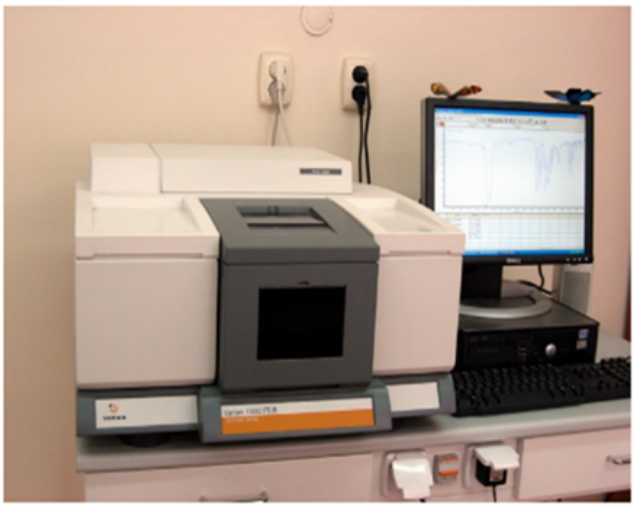


Figure 4.19 – Spectrophotomètre infrarouge IR

L'analyse des bandes d'absorption caractéristiques permet d'identifier les différents groupes fonctionnels présents dans le matériau et de mettre en évidence la nature des liaisons chimiques. La spectroscopie FTIR constitue ainsi une méthode essentielle pour la caractérisation structurale et l'étude de la composition chimique des matériaux.

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée afin d'enregistrer les spectres en mode transmittance. Ce mode consiste à mesurer la fraction du rayonnement infrarouge transmise à travers l'échantillon après interaction avec celui-ci. La transmittance T est définie comme le rapport entre l'intensité du rayonnement transmis I et l'intensité du rayonnement incident I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{4.6}$$

où I_0 représente l'intensité du rayonnement incident et I l'intensité du rayonnement transmis à travers l'échantillon. La transmittance est généralement exprimée en pourcentage (%).

Lorsqu'une molécule absorbe une partie du rayonnement infrarouge à des fréquences spécifiques, une diminution de la transmittance est observée sur le spectre sous forme de bandes caractéristiques. Ces bandes sont associées aux vibrations des liaisons chimiques présentes dans le matériau étudié.

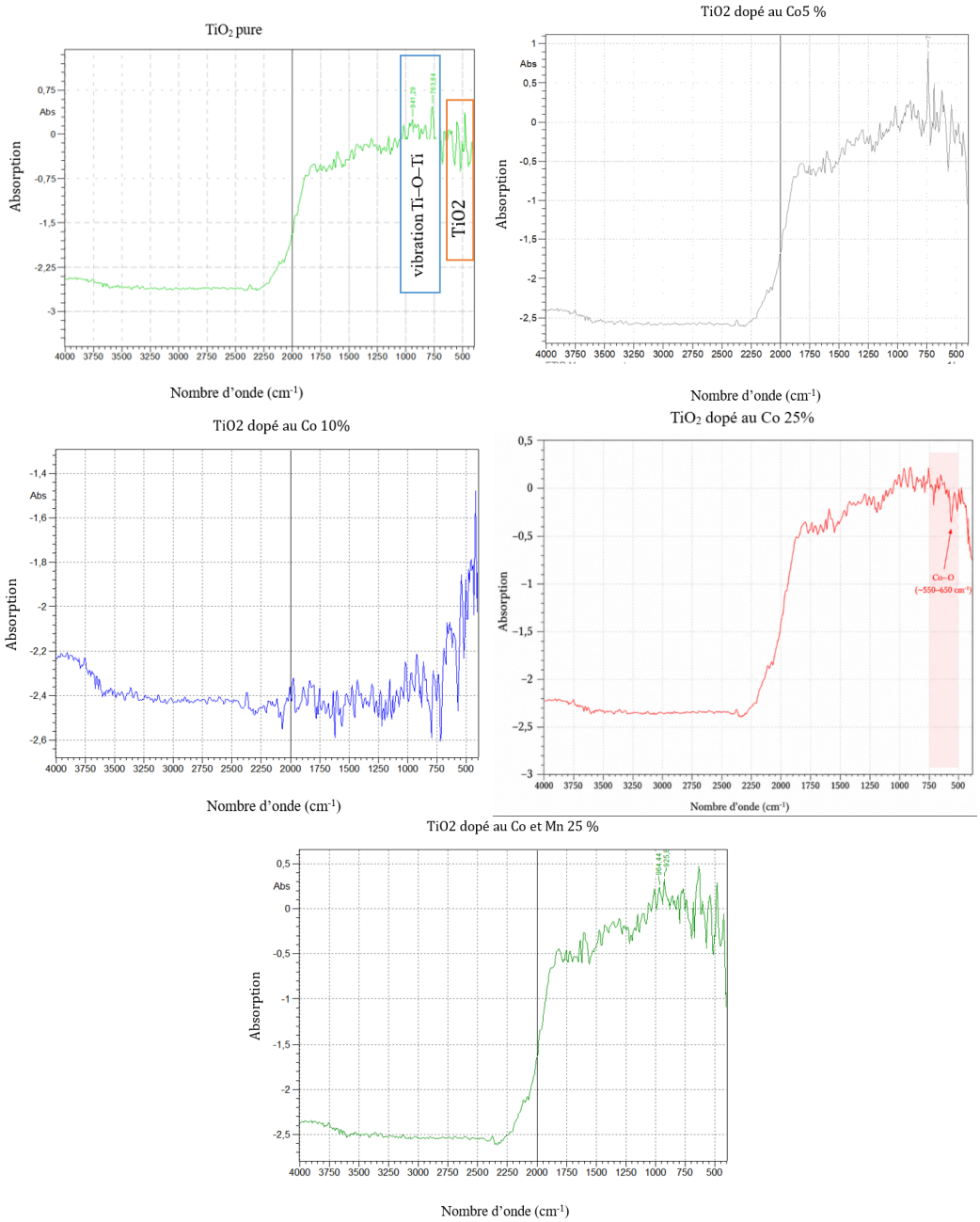


Figure 4.20 – Spectre IR de l'oxyde de TiO_2 et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD (Absorption)

Ainsi, l'analyse des variations de la transmittance permet d'identifier les groupes fonctionnels et de caractériser la structure moléculaire de l'échantillon.

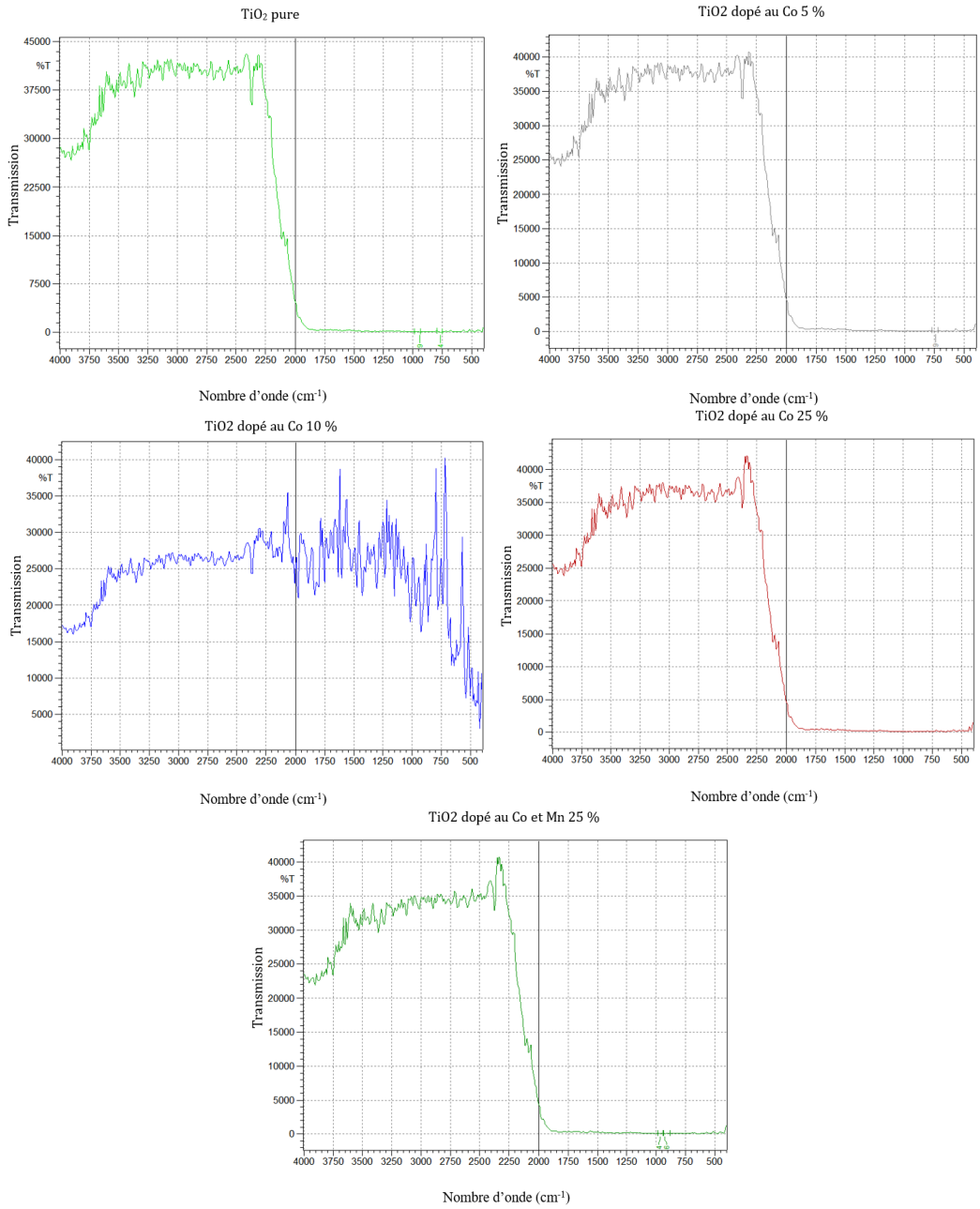


Figure 4.21 – Spectre IR de l'oxyde de TiO_2 et TiO_2 dopé au Co avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD (Transmission)

Conclusion

Ce travail a porté sur l'étude théorique et expérimentale des propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 pur et dopé au cobalt à différentes concentrations. Une analyse comparative des trois polymorphes du TiO_2 (anatase, rutile et brookite) a été réalisée à l'aide des méthodes DFT et DFT+U via le code CASTEP, mettant en évidence l'importance de la correction de Hubbard dans l'amélioration de la description des propriétés électroniques.

Les résultats obtenus ont confirmé le caractère semi-conducteur des différentes phases cristallines du TiO_2. Une étude approfondie a ensuite été consacrée à la phase rutile sous forme de supercellule, en raison de sa stabilité et de son intérêt pour l'élaboration des couches minces. L'effet du dopage au cobalt sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau a été analysé, révélant une modification significative de la structure électronique et des propriétés d'absorption.

Les propriétés optiques ont été étudiées à travers plusieurs paramètres, notamment la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et la conductivité optique. Parallèlement, des couches minces de TiO_2 pur et dopé au cobalt ont été élaborées par PECVD puis caractérisées par spectroscopie FTIR. Les analyses expérimentales ont permis de confirmer la présence des liaisons Ti–O ainsi que l'influence du dopage sur les propriétés optiques du matériau.

L'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux obtenus présente une bonne concordance avec les données de la littérature, confirmant ainsi le potentiel du TiO_2 dopé au cobalt pour des applications optoélectroniques et photocatalytiques.

Bibliographie

[1] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045–1097 (1992).

[2] 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," *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**, 2717–2744 (2002).

[3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).

[4] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).

[5] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern," *Zeitschrift für Physik* **52**, 555–600 (1929).

[6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).

[7] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 567–570 (2005).

[8] F. T. Geldasa, F. B. Dejene, M. A. Kebede, F. G. Hone, and E. T. Jira, "Density functional theory study of Chlorine, Fluorine, Nitrogen, and Sulfur doped rutile TiO2 for photocatalytic application," *Scientific Reports* **15**, 3390 (2025). DOI : 10.1038/s41598-024-84316-0.

[9] H. Oughidni, "Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $Ti_{1-x}A_xO_2$ (A = Co, Ce et x = 0, 0.125), et du composé $Ti_{1-2x}A_xB_xO_2$ (A = Co, B = Ce et x = 0.125)" (Mémoire de master), Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie (2022).

Conclusion général

Cette étude s'est focalisée sur une analyse combinée théorique et expérimentale des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et vibrationnelles du dioxyde de titane (TiO_2) dans ses formes pure et dopée au cobalt et Co/Mn co-dopé. L'approche adoptée repose sur une méthodologie multi-échelle combinant les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec correction de Hubbard (DFT+U) et les caractérisations expérimentales réalisées sur des couches minces élaborées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Concernant la structure cristalline, les trois phases cristallines fondamentales du TiO_2 (rutile, anatase et brookite) ont été étudiées afin d'analyser leurs propriétés structurales et leur stabilité relative. Les optimisations géométriques ont montré un bon accord entre les paramètres de maille calculés et les données expérimentales de référence, confirmant ainsi la fiabilité de la méthodologie utilisée. Les résultats mettent en évidence des différences de configuration cristalline et de stabilité entre les phases, le rutile étant la phase la plus stable thermodynamiquement, tandis que l'anatase et la brookite présentent des structures métastables. Par ailleurs, l'étude du TiO_2 pur et dopé au cobalt révèle que l'introduction du dopant entraîne une légère expansion du réseau cristallin sans modifier la structure globale, les paramètres de maille augmentant progressivement avec la teneur en cobalt de $a = 9.188$, $b = 4.594$, $c = 2.959$ pour le TiO_2 pur jusqu'à $a = 9.26$, $b = 4.63$, $c = 2.99$ à $50\,\%$ de dopage, ce qui confirme l'incorporation effective du cobalt et la bonne stabilité structurale du matériau.

Dans le comportement mécanique, le TiO_2 est un semi-conducteur à large bande interdite dont la valeur dépend fortement de la phase cristalline. L'approximation GGA-PBE permet une description qualitative de la structure de bandes, mais elle sous-estime systématiquement le gap énergétique, tandis que la correction DFT+U améliore de manière significative l'accord avec les résultats expérimentaux. Les calculs montrent que la bande interdite varie selon la phase considérée, avec des valeurs de $2.12\,\mathrm{eV}$ (GGA-PBE) et $2.507\,\mathrm{eV}$ (DFT+U) pour l'anatase, $1.89\,\mathrm{eV}$ (GGA-PBE) et $3.02\,\mathrm{eV}$ (DFT+U) pour le rutile, et $2.153\,\mathrm{eV}$ (GGA-PBE) et $3.792\,\mathrm{eV}$ (DFT+U) pour la brookite. L'analyse de la densité d'états projetée (PDOS) révèle une dominance des orbitales O-2p au sommet de la bande

de valence, tandis que le bas de la bande de conduction est principalement constitué des orbitales Ti-3d. Par ailleurs, le dopage du rutile (supercellule $2 \times 1 \times 1$) par le cobalt induit l'apparition d'états électroniques localisés de nature Co-3d, situés à proximité du niveau de Fermi, entraînant une réduction progressive du gap énergétique. Celui-ci évolue de $1.881\,\mathrm{eV}$ pour le TiO_2 pur à $1.8\,\mathrm{eV}$ ($6.25\,\%$), $1.7\,\mathrm{eV}$ ($12.5\,\%$), $1.15\,\mathrm{eV}$ ($25\,\%$) et environ $1\,\mathrm{eV}$ ($50\,\%$), ce qui se traduit par une amélioration notable de l'absorption dans le domaine visible.

Sur les propriétés mécaniques, les constantes élastiques ainsi que les modules dérivés indiquent que le TiO_2 présente une stabilité mécanique satisfaisante, conforme aux critères de stabilité de Born. Les résultats montrent que le module de compression (Bulk modulus) diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt, passant de $222.1714\,\mathrm{GPa}$ à l'état pur à $197.3351\,\mathrm{GPa}$ pour une concentration de $50\,\%$, ce qui traduit un léger affaiblissement de la rigidité du matériau. Parallèlement, la compressibilité augmente de $0.004\,50\,\mathrm{GPa}^{-1}$ à $0.005\,07\,\mathrm{GPa}^{-1}$, confirmant un assouplissement progressif de la structure cristalline et une plus grande facilité de déformation. De même, le coefficient de Poisson évolue de $0,289$ à $0,35$, reflétant une modification du comportement élastique du matériau. Malgré ces variations, le système conserve une stabilité mécanique globale satisfaisante ainsi qu'un comportement élastique anisotrope, ce qui montre que le dopage au cobalt permet d'ajuster les propriétés mécaniques sans compromettre l'intégrité structurale du TiO_2.

Les propriétés optiques montrent que le TiO_2 présente une forte absorption dans l'ultraviolet et une transparence relative dans le domaine visible. Le dopage au cobalt modifie significativement la réponse optique du matériau en influençant ses paramètres optiques et en réduisant globalement sa transparence dans certaines concentrations. En effet, la transmission optique diminue par rapport au TiO_2 pur, passant de $94.50\,\%$ pour le TiO_2 non dopé à $76.85\,\%$ pour $6.25\,\%$ de Co, puis à $71.57\,\%$ pour $12.5\,\%$, avant d'augmenter légèrement à $77.13\,\%$ pour $25\,\%$ et atteindre $79.47\,\%$ pour $50\,\%$. Cette variation non linéaire traduit l'effet du dopage sur la structure électronique du matériau, entraînant une modification des fonctions diélectriques, de l'indice de réfraction et de la réflectivité. Ainsi, le cobalt induit une reconfiguration de la réponse optique du TiO_2, confirmant l'importance du dopage dans le contrôle des propriétés optoélectroniques du matériau.

Dans la partie théorique, les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont permis d'identifier les phases cristallines du TiO_2 et d'évaluer leur stabilité structurale. Les calculs ont montré que l'incorporation du cobalt dans le réseau cristallin entraîne de légères modifications des paramètres structuraux. Par ailleurs, les spectres FTIR expérimentaux mettent en évidence les modes vibrationnels caractéristiques des liaisons Ti–O et

Ti–O–Ti, avec des variations attribuées au dopage au cobalt.

Le TiO_2 est un semi-conducteur oxyde stable dont les propriétés électroniques et optiques peuvent être contrôlées par le dopage et les défauts cristallins. Cette étude montre que le dopage permet de modifier la structure de bandes et de réduire la bande interdite, ce qui améliore l'absorption dans le domaine visible et les performances photocatalytiques et optoélectroniques.

À l'avenir, nos recherches s'orienteront vers des modèles théoriques plus précis (DFT avancée, GW), ainsi que vers le co-dopage et les hétérostructures afin d'améliorer la séparation des porteurs de charge. Le contrôle des défauts, des nanostructures et l'utilisation de caractérisations expérimentales in situ combinées à des simulations multi-échelles permettront une compréhension plus approfondie des mécanismes fondamentaux et la conception de matériaux oxydes plus performants.