



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

## ***Mémoire de Master***

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux

**Présenté par:**

SERRAYAH Abdelkader

### **THEME**

---

Etude ab-initio des propriétés physiques de dioxyde de Titane  
 $TiO_2$

---

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. HALIT. M	Maître de Conférences A	Président
Mr. KADIRI.C	Maître –assistant A	Examineur
Mr. MEBARKI. H	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BOUCHENAF A. M	Maître – assistant A	Encadreur

***Année universitaire 2015/2016***

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les  
années des études.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,  
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,  
A ma mère.*

*A mes frères : Mohamed, Lazhari, Abdallah, Aymen  
et Azzedine et à mes sœurs,*

*A toute la famille,*

*A mon chère fiancée et sa famille.*

*A tous mes amis, et surtout Ben Horma Amar*

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*SERRAYAH AËK*

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, je remercie الله qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur BOUCHENAF A Mohamed Maitre ASSISTANT à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur HALIT Mohamed M.C.A à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur MEBARKI HANIFI et monsieur KADIRI CHIKH Maitre assistant à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur, MAABED Said et monsieur, BOUCHENAF A Mohamed et monsieur HALIT Mohamed pour leurs aides.*

*Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1</b> : Unités atomiques des grandeurs utilisées dans le calcul.....	5
<b>Tableau II-1</b> : Largeur de la bande interdite, $i$ correspond à un "gap indirect" et $d$ a un "gap direct ".....	20
<b>Tableau II-2</b> : Notation de Voigt.....	23
<b>Tableau III-1</b> : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	31
<b>Tableau III-2</b> : Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....	35
<b>Tableau III.3</b> : Quelques propriétés du rutile.....	40
<b>Tableau III.4</b> : Quelques propriétés du l'anatase.....	41
<b>Tableau III.5</b> : Quelques propriétés du brookit.....	42
<b>Tableau III.6</b> : Indices de réfraction des polymorphes de $\text{TiO}_2$ .....	42
<b>Tableau IV-1</b> : Les paramètres, le groupe d'espace et Les positions atomiques.....	48
<b>Tableau IV-2</b> : Détermination de la convergence de l'énergie de coupure et du nombre de $k$ point.....	51
<b>Tableau IV-3</b> : Les paramètres de maille avant et après optimisés.....	52
<b>Tableau IV-4</b> : Les valeurs de bandes interdites pour GGA et HSE06 de $\text{TiO}_2$ .....	56
<b>Tableau IV-5</b> : Les modules d'élasticité $c_{ij}$ du $\text{TiO}_2$ .....	58
<b>Tableau IV-6</b> : Le module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson.....	59
<b>Tableaux IV-7</b> : Résultats de la fonction diélectrique, l'absorption et réflectivité.....	63

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure II-1</b> : Diagramme des bandes d'énergies d'un : a) conducteur, b) semi-conducteur et c) isolant.....	17
<b>Figure II-2</b> : Situation à $T = 0^{\circ}\text{K}$ le Si est isolant ; situation à $T \gg 0^{\circ}\text{K}$ le Si est un mauvais conducteur.....	18
<b>Figure II-3</b> : Schéma des bandes de semi-conducteur de type P avec libération d'un électron.....	19
<b>Figure II-4</b> : Schéma des bandes de semi-conducteur de type n avec libération d'un trou.....	19
<b>Figure II-5</b> : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect.....	21
<b>Figure III-1</b> : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus ).....	30
<b>Figure III-2</b> : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.....	33
<b>Figure III-3</b> Dioxyde de titane (15nm) observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	37
<b>Figure III-4</b> : Structure de la phase Cubique de TiO <sub>2</sub> .....	39
<b>Figure III-5</b> : Structure de la phase rutile de TiO <sub>2</sub> . (Ti en bleu, O en rouge).....	39
<b>Figure III-6</b> : Structure de la phase anatase de TiO <sub>2</sub> . (Ti en bleu, O en rouge).....	40
<b>Figure III-7</b> : Structure de la phase brookite de TiO <sub>2</sub> . (Ti en rouge, O en bleu).....	41
<b>Figure IV-1</b> : Structure de dioxyde Titane .....	49
<b>Figure IV-2</b> : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure TiO <sub>2</sub> cubique et Rutile.....	50
<b>Figure IV-3</b> : Convergence de l'énergie totale en fonction de K points dans la première zone de Brillouin du TiO <sub>2</sub> des phases cubique et Rutile.....	50
<b>Figure IV-4</b> : La première zone de Brillouin pur les deux phases cubique et rutile.....	53
<b>Figure IV-5</b> : La structure de bande de TiO <sub>2</sub> structure cubique dans l'approximation GGA-PBE.....	54
<b>Figure IV-6</b> : La structure de bande de TiO <sub>2</sub> structure cubique dans l'approximation HSE06.....	54
<b>Figure IV-7</b> : La structure de bande de TiO <sub>2</sub> structure tétragonal dans l'approximation GGA-PBE.....	55
<b>Figure IV-8</b> : La structure de bande de TiO <sub>2</sub> structure tétragonal dans l'approximation HSE06.....	55

<b>Figure IV-9</b> : Densité d'états total et partial de TiO <sub>2</sub> cubique obtenue par GGA-PBE .....	56
<b>Figure IV-10</b> : Densité d'états total et partial de TiO <sub>2</sub> Rutile obtenue par GGA-PBE .....	57
<b>Figure IV-11</b> : La fonction diélectrique réelle et imaginaire de TiO <sub>2</sub> cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	60
<b>Figure IV-12</b> : La fonction diélectrique réelle et imaginaire de TiO <sub>2</sub> Rutile pour l'approximation GGA-PBE.....	61
<b>Figure IV-13</b> : L'évolution de coefficient d'absorption et l'indice de réfraction et la réflectivité de TiO <sub>2</sub> phase cubique.....	62
<b>Figure IV-14</b> : L'évolution de coefficient d'absorption et l'indice de réfraction et la réflectivité de TiO <sub>2</sub> phase Rutile.....	62

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE

I.1. Introduction.....	3
I.2. Equation de Schrödinger.....	3
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.4. L'approximation De Hartree – Fock.....	6
I.5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	7
I.5.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
a- Premier theorem.....	8
b- Deuxièmes théorème.....	9
I.5.2. L'approche de Kohn-Sham:.....	9
I.5.3. Le potentiel d'echange- correlation.....	10
I.5.3.1. L'approximation locale de densité (LDA).....	10
I.5.3.2. L'approximation du gradient générale (GGA).....	11
I.6. Méthodes des calculs.....	12
I.7. La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).....	12
I.8. Code CASTEP.....	13
I.9. Conclusion.....	13
Référence.....	14

### CHAPITRE II : LES SEMI-CONDUCTEUR II-IV

II.1. Introduction.....	16
II.2. Les semi- conducteurs.....	16
II.2.1. Définition d'un semi-conducteur.....	16
II.2.2. Théorie des bandes d'énergies.....	16
II.2.3 Différents types de Semi conducteurs.....	18
II.2.3.1. Semi conducteur intrinsèque.....	18
II.2.3.2. Semi conducteur extrinsèque.....	18
2.3.2.1-Type n.....	18
2.3.2.2-Type p.....	19
II.3. Propriétés électroniques.....	20
II.3.1. Notion de gap direct et gap indirect.....	20
II.3.1.1. Gap direct.....	21

II.3.1.2 Gap indirect.....	21
II.4. Les propriétés élastiques .....	21
II.4.1. Contrainte et module compressibilité et de cisaillement.....	22
II.4.2. Le coefficient de poisson.....	24
II.4.3. Module de Young.....	24
II.5. Les propriétés optiques .....	24
II.5.1. La probabilité de transition .....	24
II.5.2. L'indice de réfraction complexe.....	25
II.5.3. La réflectivité .....	25
II.5.4. Coefficient d'absorption .....	25
II.5.5. La température de Debye.....	26
II.6. Conclusion.....	26
Référence.....	27

## **CHAPITRE III : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DIOXYDE DE TITANE (TiO<sub>2</sub>)**

III.1. Introduction.....	29
III.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	29
III.2.1. Présentation générale du (TCO).....	29
III.2.2. Les propriétés des TCO.....	30
III.2.2.1. Propriétés électriques des TCO.....	30
a- La largeur de la bande interdite des TCO (Gap).....	30
b- La conductivité électrique : $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .....	31
c- La mobilité $\mu(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ .....	31
III.2.2.2. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés.....	32
III.2.2.2.1. Les TCO intrinsèques.....	32
a- Dopage type n.....	32
b- Dopage type p.....	32
III.2.2.3. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs.....	33
III.2.2.3.1. Le facteur de transmission T.....	33
III.2.2.3.2. Le facteur de Reflexion.....	33
III.2.2.3.3. Le facteur d'absorption A.....	33
III.2.2.3.4. Le coefficient d'absorption.....	34
III.3. Applications des TCO.....	36

III.4. Le dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ .....	36
III.4.1. Généralités.....	36
III.4.2. Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles.....	37
III.4.2.1. Le dioxyde de titane macroscopique.....	37
III.4.2.2. Le dioxyde de titane nanométrique.....	37
III.4.3. Définition du $\text{TiO}_2$ .....	38
III.4.4. Structures cristalline de $\text{TiO}_2$ .....	38
III.4.4.1. La phase cubique.....	38
III.4.4.2. La phase rutile.....	39
III.4.4.3. La phase anatase.....	40
III.4.4.4. La phase brookite.....	41
III.4.5. Les propriétés du dioxyde de titane.....	42
III.4.5.1. Electroniques .....	42
III.4.5.2. Optiques.....	42
III.4.6. Quelques applications de $\text{TiO}_2$ .....	43
III.5. Conclusion.....	43
Références.....	44

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. Introduction.....	48
IV.2. Propriétés structurales.....	48
IV.2.1. Les détails de calculs et paramètres d'entre.....	48
IV.2.2. Test de convergence.....	49
IV.3. Optimisation structurale.....	51
IV.4. Propriétés électroniques de $\text{TiO}_2$ .....	52
IV.4.1. Structure des bandes des énergies.....	52
IV.4.2. Les densités d'états (DOS) et partiel (PDOS) .....	56
IV.3. Propriétés élastiques .....	58
IV.3.1. Les constantes élastiques et les conditions de stabilité mécanique.....	58
IV.3.2. Les modules d'élasticités.....	59
IV.4. Propriétés optiques.....	59
IV.4.1. Fonction diélectrique.....	60
IV.4.2. L'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité.....	61
IV.5. Conclusion .....	63

Références.....	65
Conclusion générale.....	67

***Introduction***

***Générale***

## Introduction Générale

Le calcul des propriétés physiques (structurales, électronique, élastiques, optiques...) effectué par les physiciens du solide constitue un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques. Ces dernières décennies de nombreuses méthodes sont utilisées, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes .

Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une technique de pseudo potentiels « PP». Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés  $\text{TiO}_2$ .

Le travail que nous présentons dans ce travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre sera dédié au cadre théorique des concernant la théorie fonctionnelle de densité DFT,

Le deuxième chapitre présente une introduction sur les semi-conducteurs et les propriétés élastiques et optiques d'un matériau

Le chapitre trois concerne l'étude bibliographique des propriétés physique des oxydes transparents et conducteurs (TCO) en général, puis quelque propriétés de l'oxyde de  $\text{TiO}_2$  (cristallographiques, optiques,...) et les applications, en particulier.

Le chapitre quatre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de nos résultats avec des perspectives

# ***CHAPITRE I***

***Théorie de la Fonctionnelle***

***De la Densité***

### I.1. Introduction :

Un solide est constitué d'un certain nombre d'électrons en interaction sous l'effet d'un potentiel extérieure due aux noyaux (ou à un champ électrique extérieure), et qui obéissent aux lois de la mécanique quantique. Les interactions électromagnétiques gouvernent la plupart des propriétés observables du solide. Les autres forces sont soit de courte portée ou très faibles pour influencer les propriétés physiques des solides. Dans le cas stationnaire (indépendant du temps), on peut avoir accès aux propriétés d'un tel système en résolvant l'équation de Schrödinger appropriée. Une telle équation est très complexe. Cela est dû à la longue portée de l'interaction coulombienne. Alors on est obligé de faire quelques approximations. On va suivre le cours historique du développement de ces approximations en bref jusqu'à l'aboutissement de la DFT. Ceci constitue le sujet de ce chapitre, où l'on va exposer les différentes méthodes appliquées dans le cadre de la DFT pour traiter un milieu solide et comment on peut calculer les différentes propriétés physiques du solide en utilisant la DFT (Density Functional Theory).

### I.2. Equation de Schrödinger :

Considérons un système cristallin constitué par  $n$  électrons et  $N$  noyaux atomiques, l'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H} \psi = \mathbf{E} \psi \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mathbf{E}$  : est l'énergie totale du système et  $\psi$  est la fonction d'onde, et  $\mathbf{H}$  est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_n} \frac{z_i z_j}{R_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{z_j}{r_i R_j} \quad (\text{I-2})$$

Où  $m$ : La masse de l'électron.

$\epsilon_0$ : La permittivité du vide en F/m.

$r_{ij}$ : La distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$

$R_{ij}$ : La distance entre les centres des noyaux  $i$  et  $j$ .

$Z_i Z_j$ : Les nombres atomiques des noyaux  $i$  et  $j$ .

D'une façon condensée.  $H$  s'écrit.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{ne} \quad (\text{I-3})$$

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

$$\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$$

$$\mathbf{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\mathbf{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}$$

$$\mathbf{V}_{ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{r_i, R_j}$$

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$T_n$ : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{ne}$ : l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{nn}$ : l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La solution de l'équation (I-2) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations [1].

Afin de faciliter le calcul, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international SI.

**Tableau (1.1)** : Unités atomiques des grandeurs utilisées dans le calcul

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	$m_e$	$9.1096 \times 10^{-31}$ Kg	1u.a
Charge de l'électron	$e$	$-1.6022 \times 10^{-19}$ C	1u.a
Moment cinétique	$\hbar$	$1.0646 \times 10^{-34}$ J.S	1u.a
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$0.52918 \times 10^{-10}$ M	1u.a = 1(Bohr)
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.3598 \times 10^{-18}$ J	1u.a = 1(hartree)

Grâce à l'utilisation de ses unités atomiques, l'Hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^{N_n} \frac{z_i z_j}{R_{ij}} - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{z_j}{r_i R_j} \quad (\text{I-4})$$

### I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (I-1), en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (environ 1836 fois moindre de celle du proton), par conséquent les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'Hamiltonien décrit dans l'équation (I-4) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $T_N=0$ ), l'énergie d'interaction des noyaux devient constante ( $V_{NN}=\text{constante}$ ).

En écrivent l'Hamiltonien H sous la forme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-5})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I-5) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres.

#### I.4. L'approximation De Hartree – Fock :

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$\mathbf{H} = \sum_i H_i \quad (\text{I-6})$$

Avec: 
$$\mathbf{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + \mathbf{u}_i(\vec{r}_i) + \mathbf{v}_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-7})$$

Tel que: 
$$\mathbf{u}_i(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I-8})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k.

C'est le champ effectif de Hartree

$$\mathbf{V}_i(\vec{r}_i) = 1/2 \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-9})$$

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$\mathbf{V}_{eff} = \mathbf{V}_H(\vec{r}) + \mathbf{V}_N(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

$\mathbf{V}_H$ : Le potentiel de Hartree.

$\mathbf{V}_N$ : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (I-11)$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1\vec{r}_2\vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (I-12)$$

$$\mathbf{E}=\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \dots \dots \mathbf{E}_N \quad (I-13)$$

L'équation (I-12) est bien une solution de l'équation (I-11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [2,3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_a \dots \dots \vec{r}_b \dots \dots \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_b \dots \dots \vec{r}_a \dots \dots \vec{r}_N) \quad (I-14)$$

$\Psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1\vec{r}_1 & \dots & \Psi_1\vec{r}_N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N\vec{r}_1 & \dots & \Psi_N\vec{r}_N \end{bmatrix} \quad (I-15)$$

## I.5. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) c'est rapidement imposé comme un moyen relativement rapide et fiable pour obtenir les propriétés électroniques et structurales à l'état fondamental pour l'ensemble des éléments du tableau

périodique. Son formalisme repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [Hohenberg et Kohn, 1964] [4] et Kohn et Sham [Kohn et Sham, 1965] [5].

Rappelons que l'Hamiltonien non relativiste  $\mathbf{H}$ , d'un système de  $N_e$  électrons se déplaçant dans un potentiel extérieur,  $\mathbf{V}_{ext}$ , s'écrit :

$$\mathbf{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext,i} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ext} + \mathbf{V}_{ee} \quad (\text{I-16})$$

Où  $\mathbf{T}_e$  : est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons.

$\mathbf{V}_{ee}$  : est la répulsion coulombienne entre les électrons.

$\mathbf{V}_{ext}$  : est l'interaction des électrons avec le potentiel extérieur qui inclut l'interaction électrostatique avec les noyaux atomiques fixes.

### I.5.1. LES THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN :

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux [4] : le premier montre la relation Bijective entre la densité électronique et le potentiel créé par les noyaux; le second stipule que la densité électronique du système à l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale du système.

#### a- PREMIER THEOREME :

L'énergie totale  $E$  de l'état fondamental d'un system électronique est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\mathbf{n}(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $\mathbf{V}_{ext}(\vec{r})$  donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer l'énergie totale du système. En conséquence, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\mathbf{E}[\mathbf{n}(\vec{r})] = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \mathbf{F}[\mathbf{n}(\vec{r})] + \int \mathbf{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I-17})$$

$$\text{Avec :} \quad \mathbf{F}[\mathbf{n}(\vec{r})] = \mathbf{T}_e[\mathbf{n}(\vec{r})] + \mathbf{V}_{ee}[\mathbf{n}(\vec{r})]$$

Où  $\mathbf{F}$ : est une fonctionnelle universel de la densité (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn),

Alors la DFT a réduit le problème de  $N$ e corps à la détermination d'une fonction à trois dimensions  $n(\vec{r})$ .

#### b- DEUXIEMES THEOREME :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental  $n_0$  vérifie :

$$\mathbf{E}[n_0] = \min(\mathbf{E}_0[n]) \quad (\text{I-18})$$

Toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est alors calculée par la méthode variationnelle.

### I.5.2. L'approche de Kohn-Sham:

Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique est connu et facile à calculer puisqu'on est devant des électrons libres [5]. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$\mathbf{E}[\rho] = \mathbf{T}_0[\rho] + \mathbf{V}_H[\rho] + \mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho] + \mathbf{E}_{xc}[\rho] \quad (\text{I-19})$$

$$\mathbf{V}_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{I-20})$$

Ou :  $\mathbf{V}_H$  est l'énergie de Hartree..

$$\mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho] = \sum_{i=1}^n \int \frac{z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} d\mathbf{r} \quad (\text{I-21})$$

ou :  $\mathbf{V}_{\text{ext}}$  est l'énergie de potentielle d'attraction noyaux- électrons.

$\mathbf{E}_{xc}[\rho]$  : est l'énergie d'échange et corrélation,

$T_0[\rho]$  : est l'énergie cinétique de l'état fondamentale de notre système fictif.

Alors on peut écrire les équations de Kohn-Sham :

$$\mathbf{H}_{KS} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I-22})$$

Avec :

$$\begin{aligned} (\mathbf{T}_0 + \mathbf{U}_H + \mathbf{U}_{XC} + \mathbf{U}_{ext}) \Psi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \\ \mathbf{n}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \end{aligned} \quad (\text{I-23})$$

Où  $\Psi_i(\vec{r})$  : est la fonction d'onde du ième électron.

### I.5.3. Le potentiel d'échange- corrélation :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange\_ corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au delà d'une interaction électrostatique pure entre les électrons.

Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou **LDA** (Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé ou **GGA** (l'approximation du gradient généralisé).

#### I.5.3.1. L'approximation locale de densité (LDA) [6]:

L'approximation de LDA(Local Density Approximation) suppose que la densité électronique varie lentement et peut être calculée en utilisant le gaz homogène d'électrons. On peut alors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{r} \quad (\text{I-24})$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Bien que la LDA soit très brute dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation, beaucoup de propriétés d'état fondamental (paramètres de maille, modules de compressibilité, etc.) sont bien décrites par cette approximation [7].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (local spin density approximation). Cette approche permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA.

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suite :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \quad (\text{I-25})$$

$$\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$$

Où :  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin **up** ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ )**down**.

### I.5.3.2. L'approximation du gradient générale (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA et la LSDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique lorsqu'on n'est pas devant une densité lentement variable. Cette inhomogénéité est prise en compte en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de la **GGA** (generalized gradient approximation). Elle permet d'introduire une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient. Dans ce cadre le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme[8] :

$$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-26})$$

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [9,10] .

### **I.6. Methodes des calculs :**

La résolution des équations Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. Parmi ces méthodes la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des pseudo potentiels. Dans cette partie nous intéressons seulement la méthode des pseudos potentiels, qui sera présentée dans le paragraphe suivant.

### **I.7. La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes) :**

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est Supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée Ecut. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo potentiels ont été mis en place en 1958 par Phillips et Kleiman. [11]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure Ecut, élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft ». Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses [12]. Ces pseudo potentiels

sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

### **I.8. Code CASTEP :**

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [13] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Ce code permet donner des informations sur les énergies total, les forces et constraints exerces sur un système atomique, ainsi que les calculs de géométrie optimale, les structures de bandes, les spectres optiques et constante élastique .....ete.

Ce logiciel a été développé par le professeur M.C.Payne[14] et commercialisé par Accelerys.

C'est un programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectuée par l'utilisation de technique pseudo-potentielle et d'onde planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) Code sert a simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spécial de k point dans la premier zone de Brillouin avec une base d'onde planes pour l'expansion de fonction d'onde et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'onde produits par la méthode de Monkhorst et Pack [15].

Il peut exécuter une solution vibrationnelle à l'équation de Kohn-Sham employant la méthode de mélange des densités [16] pour réduire au minimum de l'énergie et détendre les ions sous l'influence des forces. En utilisant la transformée rapide de Fourier (FFT), on fournir d'une manière efficace la transformation de diverses entités (fonction d'onde, potentiels) entre les deux espaces, réel et réciproque. Ceci réduit aussi les ressources informatique ce qui baisse le cout des opérations.

### **I.9- Conclusion :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité présente un avantage de prendre en considération la corrélation électrique directement au sein de son formalisme Cet aspect revêt un caractère relativement important. Par ailleurs, le développement du pseudo potentiel et des bases appropriées au traitement des solides a constitue une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique pour l'étude des matériaux.

**Reference**

- [1]- M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2]- D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3]- V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4]- P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev B.136. 864 (1964).
- [5]- W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) p 1133 (1965).
- [6]- J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7]- Vermesan G., Jacquot P., Vermesan E., La Boruration, Traitement thermique, 1995, Vol. 284-95,39-44.
- [8]- J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9]- G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen,Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [10]- A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [11]- G. Kresse D. Joubert, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 59 (1999), 3,1758-1775.
- [12]- G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [13]-M.D.Segall,P.J.D.Lindan,M.J.Probert,C.J.Pickard;P.J.Hasnip,S.J.Clark,M.C.Payne,"First-principles simulation :ideas,illustration and the CASTEP code",J.Phys:Condens.Mtter, 14,2717-2743(2002).
- [14]- M.C.Payne ,M.P.Teter,D.C.Allan ,T.A.Arias ,J.D.Joannopoulos,"Iterative Minimization Technique for Ab Initio Total Energy Calculassions : Molecular Dynamics and conjugate Gradient " , Rev . Mod .phys ., 64,1045-1097(1992).
- [15]- h.j.Monkhorst, J.D.Pack , "Spercial points for Brillouin -zone integration "Phys.Rev.B 16,1748-1749(1977).
- [16]- G.Kresse,J.Furthmuller,"Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculation using a plane-wave basis set " ,Phys.Rev.B,54,11169-11186(1999).

# ***CHAPITRE II***

## ***Les semi-conducteurs II-VI***

## II.1. Introduction :

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si), germanium(Ge), arséniure de gallium (AsGa), Phosphure d'indium (InP). Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de  $10^{-4} \Omega.m$  à  $10^2 \Omega.m$  en fonction de la température ( $\rho$  diminue lorsque Température augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants.

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX<sup>ème</sup> siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie.

Les semi-conducteurs tels que  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$  ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi la meilleure photo catalyseur. Toutefois, les recherches menées jusque là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photo catalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, non toxicité et son prix de revient relativement bas. Dans un premier temps, il nous apparaît utile de présenter les propriétés des semi-conducteurs.

## II.2. Les semi- conducteurs :

### II.2.1. Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide, qui conduit l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal conducteur. La conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. C'est l'une des propriétés physiques qui varie le plus d'un corps à l'autre. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, À des températures élevées, ou en présence d'impuretés ou de lumière, la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

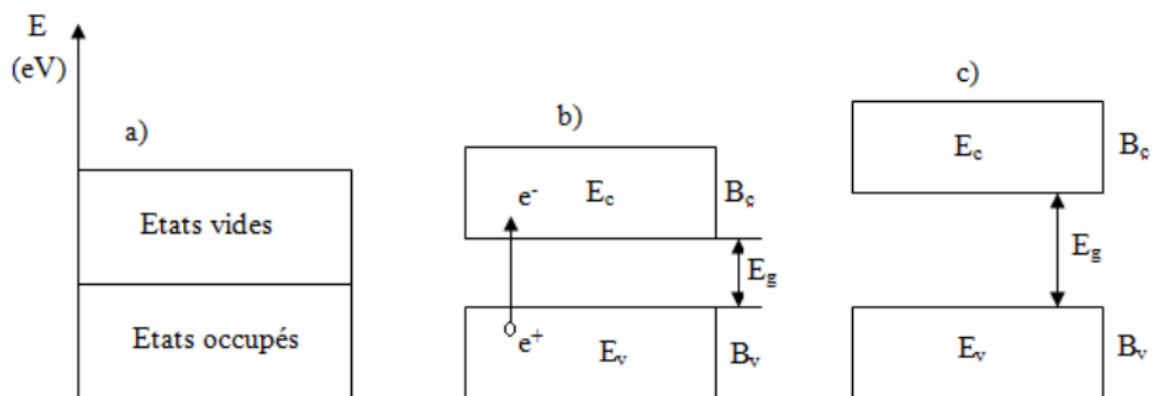
### II.2.2. Théorie des bandes d'énergies :

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [1]. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergies comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bande », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro, on distingue deux bandes d'énergies permises [2] :

1. La dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence ».
2. La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction ».

La bande de valence (BV) est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction. La bande de conduction (BC) appelée bande de plus hautes énergies ; Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction): ils participent donc aux courants.



**Figure : II-1** : Diagramme des bandes d'énergies d'un : a) conducteur, b) semi-conducteur et c) isolant [1].

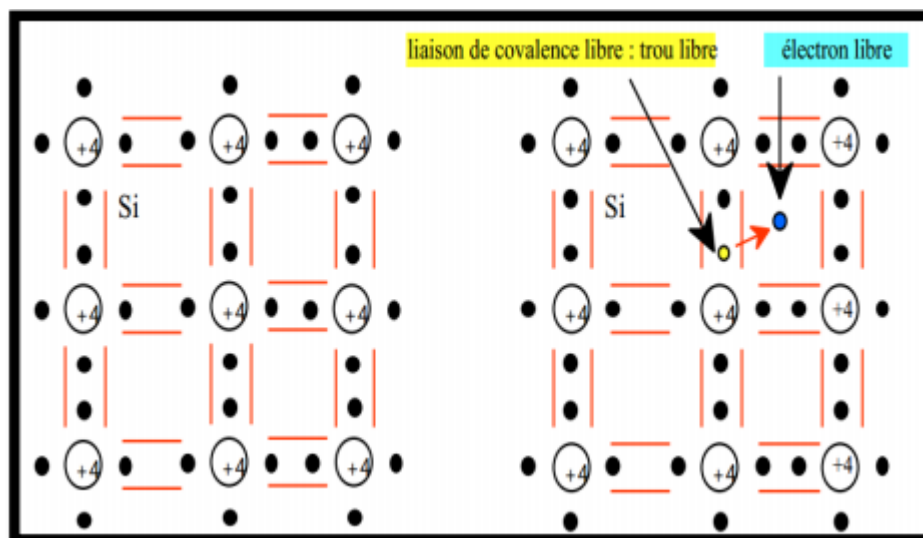
Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à  $0^\circ\text{K}$ ), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide. Les deux bandes d'énergies sont séparées par une 'bande interdite' dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction [3].

Lorsque la température augmente, certains électrons possèdent assez d'énergies pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse quelque eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

### II.2.3. Différents types de Semi conducteurs :

#### II.2.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible, c'est à dire dans lequel il y a très peu d'impuretés (moins d'un atome pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semi conducteur). Il ne conduit pas l'électricité à très basse température. Tous les électrons dans le cristal sont utilisés pour former les liaisons solides. Il n'y a pas d'électrons libres. Pour pouvoir conduire l'électricité.



**Figure II-2 :** Situation à  $T = 0^\circ\text{K}$  le Si est isolant ; situation à  $T \gg 0^\circ\text{K}$  le Si est un mauvais conducteur [4].

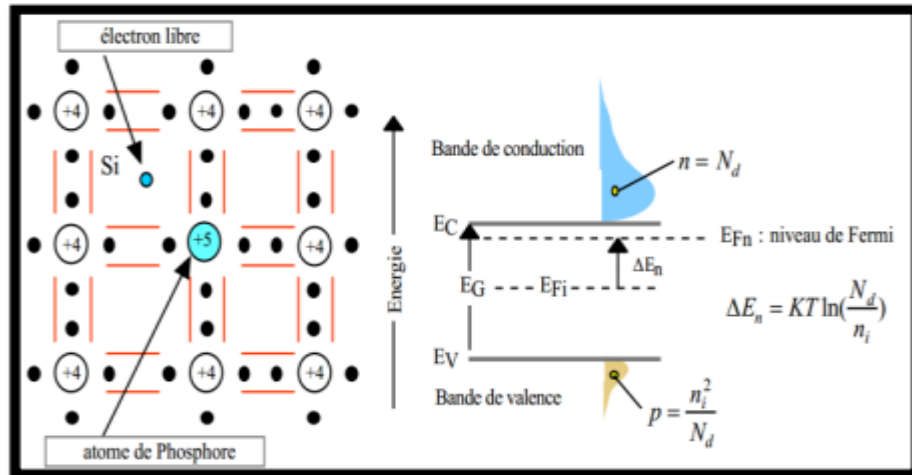
#### II.2.3.2. Semi conducteur extrinsèque :

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour  $10^5$  atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

##### II.2.3.2.1. Semi-conducteur de type n :

Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera

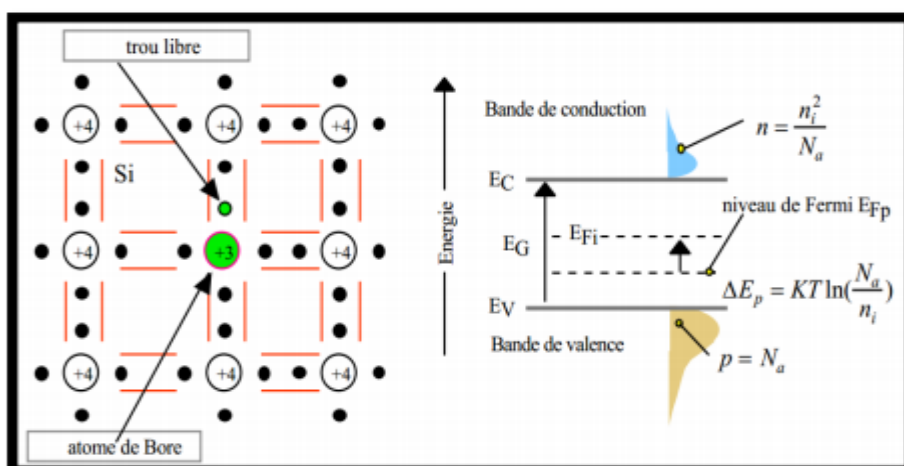
célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.



**Figure II-3 :** à gauche: libération d'un électron par l'atome de phosphore ; à droite : schéma des bandes [4].

**II.2.3.2.2. Semi-conducteur de type p :**

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi -conducteur est dit de type p.



**Figure : II-4 :** Schéma à gauche: libération d'un trou par l'atome de Bore ; à droite : schéma des bandes [4].

### II.3. Propriétés électroniques :

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction de vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seul les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bande de valence et de bande de conduction dont la plus haute et plus basse de celles-ci respectivement sont séparés par une bande interdite (Gap). La structure de bande présente la même topologie. L'importance des propriétés électronique que soit la structure de bande ou la densité d'état d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux.

#### II.3.1. Notion de gap direct et gap indirect :

La famille des matériaux semi-conducteurs, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV) (voir tableau II-1) [5].

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence.

**Tableau II-1** : Largeur de la bande interdite, i correspond à un "gap indirect" et d a un "gap direct" [6].

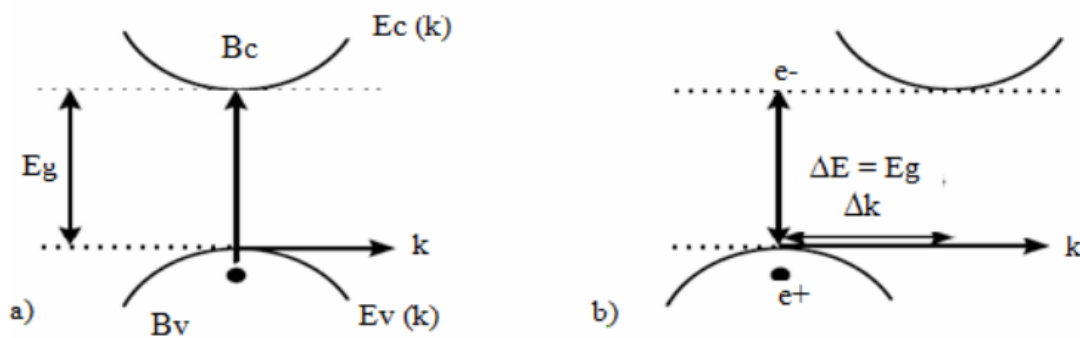
Cristal	Gap	$E_g$ , eV		Cristal	Gap	$E_g$ , eV	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamant	i	5.4		HgTe	d	-0.30	
Si	i	1.17	1.11	PbS	d	0.286	0.34-0.37
Ge	i	0.744	0.66	PbSe	i	0.165	0.27
$\alpha$ Sn	d	0.00	0.00	PbTe	i	0.190	0.29
InSb	d	0.23	0.17	CdS	d	2.582	2.42
InAs	d	0.43	0.36	CdSe	d	1.840	1.74
InP	d	1.42	1.27	CdTe	d	1.607	1.44
GaP	i	2.32	2.25	ZnO		3.436	3.2
GaAs	d	1.52	1.43	ZnS		3.91	3.6
GaSb	d	0.81	0.68	SnTe	d	0.03	0.18
AlSb	i	1.65	1.6	ACl		—	3.2
SiC(hex)	i	3.0	—	AgI		—	2.8
Te	d	0.33	—	Cu <sub>2</sub> O	d	2.172	—
ZnSb		0.56	0.56	TiO <sub>2</sub>		3.03	—

### II.3.1.1. Gap direct :

On parle de semi-conducteur à gap (bande interdite) direct, un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de  $k$ ) (voir figure II.5.a) [7].

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer, pour l'instant, que dans un SC à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie  $E_g$  passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ( $\Delta p = \hbar \Delta k = 0$ ) [6].

$$\vec{p} = m\vec{V} = \hbar\vec{k} \quad (\text{II-1})$$



**Figure II.5 :** Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect [8].

### II.3.1.2. Gap indirect :

On parle de semi-conducteur à gap indirect, lorsque le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde  $k$  différents) (figure II.5.b) [1,8]. A basse température, ou il y a peu de phonons dans le cristal, la transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le seuil d'absorption apparaît donc pour une fréquence [6].

## II.4. les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des solides sont des propriétés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion... etc. A partir de constantes élastiques, on peut obtenir

des informations sur les caractéristiques de la liaison entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope et isotrope de la liaison et de la stabilité structurale. [9,10]

#### II.4.1. Contrainte et module compressibilité et de cisaillement :

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hooke établit que la déformation  $\epsilon_j$  est directement proportionnelle à la contrainte  $\sigma_{ij}$  [11]. La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité  $C_{ij}$  [12]. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_{ij} \cdot \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{II.2})$$

Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques ou des changements de pression [13].

Notre but de comprendre la stabilité mécanique, nous avons étudié les constantes élastiques à pression ambiantes pour le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , dans les deux phases cubique et rutile. Le deux systèmes cubique et rutile sont caractérisés par trois et sept modules d'élasticités indépendantes :

$\{C_{11}, C_{12}, C_{44}\}$  Système cubique

$\{C_{11}, C_{12}, C_{44}, C_{13}, C_{66}, C_{16}\}$  Système rutile

$$\begin{array}{c} \text{modules d'élasticité système cubique} \\ \left( \begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{array} \right) \end{array} \quad (\text{II-3})$$

$$\begin{array}{c} \text{modules d'élasticité de système rutile} \\ \left( \begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{array} \right) \end{array} \quad (\text{II-4})$$

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la Longueur).

$C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

Le  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous donnent le module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$ . Le module de compression est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Le deuxième module  $G$  est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . Les expressions de ces deux modules sont données par les relations suivantes :

$$\mathbf{B} = \frac{1}{3} (\mathbf{c}_{11} + 2\mathbf{c}_{12}) \quad (\text{II-5})$$

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2} (\mathbf{G}_V + \mathbf{G}_R) \quad (\text{II-6})$$

$$\mathbf{G}_V = \frac{1}{5} (\mathbf{c}_{11} - \mathbf{c}_{12} + 3\mathbf{c}_{44}) \quad (\text{II-7})$$

$$\mathbf{G}_R = \frac{5(\mathbf{c}_{11} - 12)\mathbf{c}_{44}}{4\mathbf{c}_{44} + 3(\mathbf{c}_{11} - \mathbf{c}_{12})} \quad (\text{II-8})$$

$$\mathbf{B}_V = \mathbf{B}_R = (\mathbf{C}_{11} + 2\mathbf{C}_{12})/3 \quad (\text{II-9})$$

$B_V$  et  $B_R$ ,  $G_V$  et  $G_R$  sont respectivement des modules de compressibilité, de cisaillement de voigt et Reuss

Pour un système cubique

$$\text{et} \quad \mathbf{B} = \frac{1}{2} (\mathbf{B}_V + \mathbf{B}_R) \quad (\text{II-10})$$

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2} (\mathbf{G}_V + \mathbf{G}_R) \quad (\text{II-11})$$

$$\mathbf{B}_V = \left(\frac{1}{9}\right) [2(\mathbf{C}_{11} + \mathbf{C}_{12}) + \mathbf{C}_{33} + 4\mathbf{C}_{13}] \quad (\text{II-12})$$

$$\mathbf{G}_V = \left(\frac{1}{30}\right) (\mathbf{M} + 3\mathbf{C}_{11} - 3\mathbf{C}_{12} + 12\mathbf{C}_{44} + 6\mathbf{C}_{66}) \quad (\text{II-13})$$

$$\mathbf{B}_R = \mathbf{C}^2 / \mathbf{M} \quad (\text{II-14})$$

$$\mathbf{G}_R = 15 \left\{ \left(\frac{18\mathbf{B}_V}{\mathbf{C}^2}\right) + \left[\frac{6}{\mathbf{C}_{11} - \mathbf{C}_{12}}\right] + \frac{6}{\mathbf{c}_{44}} + \frac{3}{\mathbf{c}_{66}} \right\}^{-1} \quad (\text{II-15})$$

Pour un système rutile.

$$\text{Avec} \quad \mathbf{M} = \mathbf{C}_{11} + \mathbf{C}_{12} + 2\mathbf{C}_{33} - \mathbf{C}_{13}$$

$$\mathbf{C}^2 = (\mathbf{C}_{11} + \mathbf{C}_{12}) \mathbf{C}_{33} - \mathbf{C}_{13}^2$$

La condition de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrices des constantes élastiques soient positives [14,15].

$$\begin{cases} c_{44} > 0 \\ c_{11} - c_{12} > 0 \\ c_{11} + 2c_{12} > 0 \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

Les constants élastiques de phase rutile :

$$c_{11} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{66} > 0, (c_{11} - c_{12}) > 0 ,$$

$$(c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, [2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] > 0 \quad (\text{II-17})$$

#### II.4.2 Le coefficient de poisson :

Le coefficient de poisson  $\nu$  caractérisés la traction du solide qui est perpendiculaire a la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{II-18})$$

#### II.4.3. Module de Young :

Le module de Young ou l'élasticité E caractérisé la résistance du solide a la déformation uni axiale. Ce module dépend de :

- L'énergie de liaison
- La nature des forces de rappel élastiques
- La structure du matériau (amorphe, cristallin)

On le donne par la relation suivant :

$$\mathbf{E} = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II-19})$$

#### II.5. Les propriétés optiques :

L'interaction rayonnement maitres provoquera des transitions électroniques. La fonction diélectrique du solide, qui peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire et directement liée a l'interaction des photons avec l'électron. Pour décrire le comportement des semi conducteur soumis à l'effet d'une excitation extérieur, nous nous intéressons au calcul théorique de la fonction diélectrique. Ces dernier  $\epsilon(\omega)$  est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{II-20})$$

### II.5.1. La probabilité de transition :

La probabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence  $E_v(\vec{k}_v)$  vers un état vide de la bande de conduction  $E_c(\vec{k}_c)$  et alors [16] :

$$W(\mathbf{w}, \mathbf{t}, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \vec{p} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad (\text{II-21})$$

$\psi_v$  et  $\psi_c$  Sont des fonctions propre de type Bloch correspondants a  $E_v$  et  $E_c$  respectivement,  $\vec{A}$  est le vecteur potentiel et p est l'opérateur de perturbation.

On peut écrire les fonctions propres comme suit [18] :

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp[-i^{-1}E_v(\vec{k}_v)t] \exp(i\vec{k}_v, \vec{r}) \cdot \mathbf{u}_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp[-i^{-1}E_c(\vec{k}_c)t] \exp(i\vec{k}_c, \vec{r}) \cdot \mathbf{u}_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Avec

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{II-24})$$

### II.5.2.L'indice de réfraction complexe :

Par définition n ( $\omega$ ) et k ( $\omega$ ) sont liés a la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  par la relation :

$$\mathbf{N} = \mathbf{n} + i\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (\text{II-25})$$

$$\mathbf{n}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{indice de réfraction} \quad (\text{II-26})$$

$$\mathbf{k}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{coefficient d'extinction} \quad (\text{II-27})$$

Les relations précédente permettent d'obtenir finalement  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II-28})$$

### II.5.3. La réflectivité :

L'indice de réfraction et le coefficient de d'extinction sont liés à la réflexion sous incidence normale (réflectivité) par la relation :

$$\mathbf{R}(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{II-29})$$

### II.5.4. Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériel.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c} \quad (\text{II-30})$$

### II.5.5. La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Le calcul de la température de Debye  $\theta_D$ , à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  [17], est donné par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi v_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{II-31})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $V_a$  est le volume de la maille conventionnelle.

La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-32})$$

Où  $v_l$  et  $v_t$  sont, respectivement, la vitesse longitudinale et la vitesse transversale, et elles sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{II-33})$$

### II.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné les notions fondamentales des semi-conducteurs, les différents types de semi-conducteur et les familles de solides cristallins. On a vu aussi La DFT permet le calcul ab-initio des constantes élastiques des milieux cristallins. La stabilité mécanique du cristal face aux déformations peut aussi être estimée à partir de ces constantes. Finalement les  $C_{ij}$  permettent aussi, par les formules de Voigt et de Reuss, le calcul des modules d'élasticité tels que les modules de compression, de cisaillement et de Young ainsi que le coefficient de Poisson des solides, et on a défini leur propriétés élastique et optiques, nos présentant aussi les résultats de travail ultérieur.

**Références**

- [1]- A. chovet, P. masson, école polytechnique de Marseille, 2005.
- [2]- L. Luc, « Physique et technologie des composants de puissance », université de Bordeaux 1, 2003.
- [3]- J-B.Desmoulins, «Cours Interface physique-chimie Dispositifs électroniques», Institut national de science de Cachan, Département de physique, 2000.
- [4]- [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_04.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_04.html).
- [5]-Dj. Zalouk, mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux pasivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)» Université M'Hamed Bougara, 2010.
- [6]- S. Bernard, C. Herman, « physique des semi-conducteurs », édition ellipses, 1990.
- [7]- B. Multon, « Composants de l'électronique de puissance semi-conducteurs et passifs », ENS de Cachan Antenne de Bretagne, 2001.
- [8]- N. Ben Ahmed ben Abdallah, mémoire de Magister « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et Si Ge université Tlemcen, 2006.
- [9]- Z. Zhou and B. Joss, phys. Rev. B 54, 3841(1996).
- [10]- M. Born, Proc. Cambridge philos .Soc, 36,160 (1940).
- [11]-M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris 1998).
- [12]- E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [13]-E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [14]- M .Born et K .Huangg, Dynamical Theory of the crystal Lattice, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [15]- J. F. Nye, physical Properties of crystals, Clarendon: Oxford (1957).
- [16]- Harry E .Ruda «Widegap II-VI compounds for opto –electronic application» Publié par Springer ,1992.
- [17]- M.r HADDADI KHELIFA, thèse doctorat université ferhatabbas de SETIF (2013).
- [18]-Harry E. Ruda « Widegap II-VI compounds for optp-electric application ». publie par Springer, 1992

# ***CHAPITRE III***

## ***Recherche Bibliographique sur le Dioxyde Titane (TiO<sub>2</sub>)***

### III.1. Introduction :

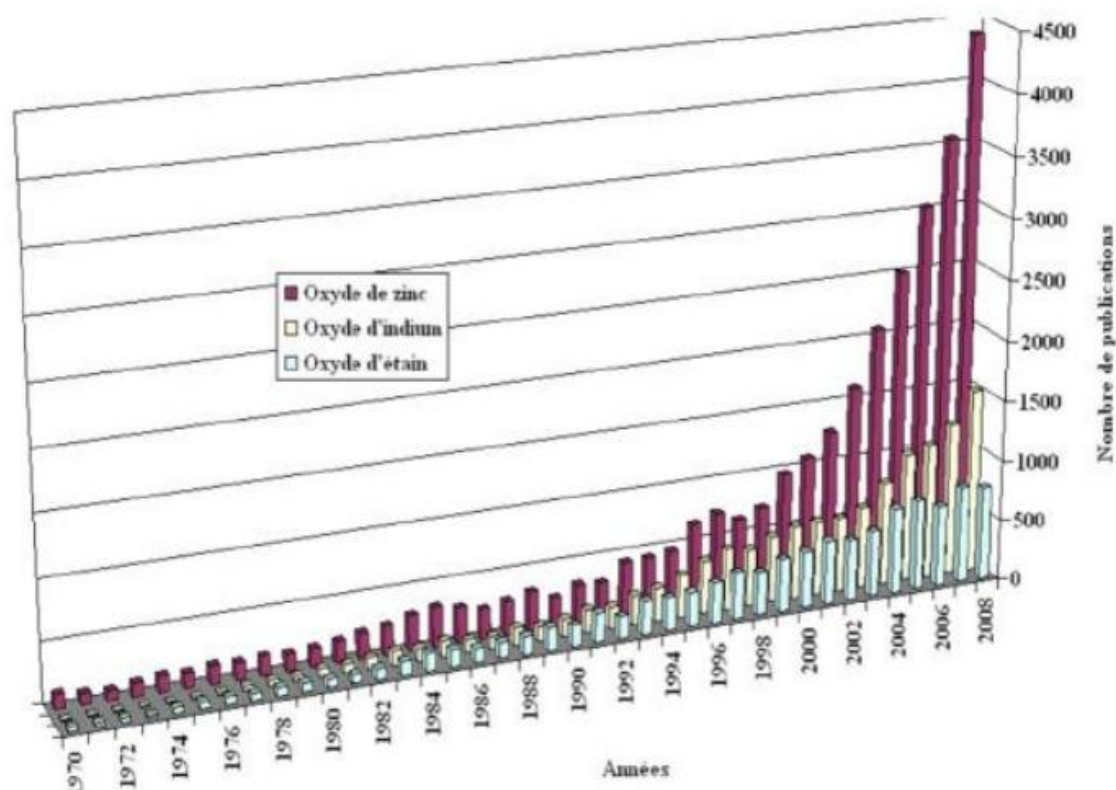
Ce chapitre est consacré sur quelque propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (TCO), puis quelque propriétés de l'oxyde de  $TiO_2$ (cristallographiques, optiques,...) et les applications de l'oxyde de  $TiO_2$ .

### III.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

#### III.2.1. Présentation générale du (TCO) :

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium ( $CdO$ ) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier:  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Cd_2SnO_4$ ,  $CdSnO_2$ ,  $In_2O_3:Sn$  (ITO),  $ZnO:Al$ ,  $SnO_2:Sb$ ,  $SnO_2:Cd$ ,  $SnO_2:F$ ,  $CdInOx$ ,  $In_2O_3:F$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [3-4]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [5-6], les capteurs de gaz [7-8], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite. Le chemin suivant démontrable l'Evolution du nombre de publications traitant de  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  et  $SnO_2$  depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus).



**Figure III.1** : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1970 à 2008

### III.2.2. Les propriétés des TCO :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité [9]. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation [9].

#### III.2.2.1. Propriétés électriques des TCO :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [10]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles de :

##### a- La largeur de la bande interdite des TCO (Gap) :

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau III-1) [11]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon les méthodes utilisées pour leurs dépôts et de calcul [12, 13].

**Tableau III-1** : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO

TCO	Gap (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO <sub>2</sub>	(3-3.2)

**b- La conductivité électrique :  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ )<sup>-1</sup> :**

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité  $\sigma$  se réduit à:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{III-1})$$

**c- La mobilité  $\mu$ ( $\text{Cm}^2/\text{V.S}$ ) :**

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue. La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (\text{III-2})$$

Où :  $\tau$  : le temps de relaxation entre deux collisions ;

$l$  : le libre parcours moyen ;

$V_f$  : la vitesse de l'électron ;

$m^*$  : masse effective des électrons.

### III.2.2.2. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et extrinsèque :

#### 2.2.2.1. Les TCO intrinsèques :

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

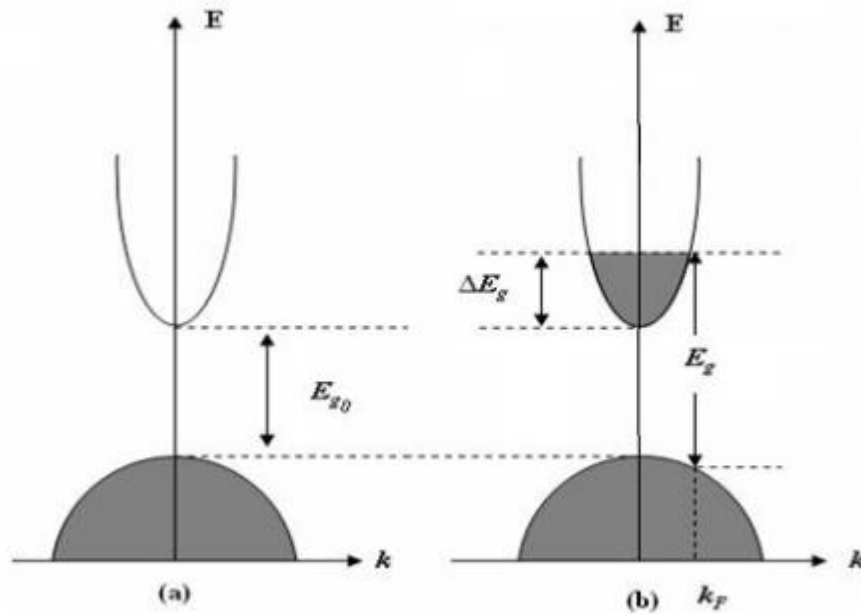
#### a-Dopage de type n :

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde de Titane est possible avec les éléments : le Sammium (Sm), l'azote(N), charbon actif (CA), phosphore, l'oxyde d'étain : fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In).

#### b-Dopage type p :

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N).

La figure (III.2) illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où «  $Eg_0$  » la valeur du gap de matériau intrinsèque et  $Eg$  : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [14].



**Figure III.2:** Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.

### III.2.2.3. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs :

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission  $T$  (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion  $R$  (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption  $A$  (absorbance ou facteur d'absorption).

#### III.2.2.3.1. Le facteur de transmission $T$ :

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $\phi$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $\phi_0$ ).

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100 \cdot T \quad (\text{III-3})$$

#### III.2.2.3.2. Le facteur de Réflexion $R$ :

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ( $\phi$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\phi_0$ ).

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100 \cdot R \quad (\text{III-4})$$

#### III.2.2.3.3. Le facteur d'absorption $A$ :

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $\phi$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $\phi_0$ ).

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100 \cdot A \quad (\text{III-5})$$

La conservation du flux donne la relation :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (\text{III-6})$$

On obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad (\text{III-7})$$

#### III.2.2.3.4. Le coefficient d'absorption :

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche «d» au coefficient d'absorption illustré par l'équation suivante.

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{III-8})$$

Avec T et R : transmission et réflexion du film TCO.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique peut être estimé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II-9})$$

Où :

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ;

Constante de Planck ;

$\nu$  : La fréquence de l'onde lumineuse ;

$E_g$ : Largeur du gap. Le tableau III-2 présente les propriétés physiques des différents TCO [15].

**Tableau III-2** : Propriétés des oxydes transparents conducteurs.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Haute conductivité	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO <sub>2</sub> : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO <sub>2</sub> : F ; ZnSnO <sub>3</sub>
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO <sub>2</sub> : F ; Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Très bonne dureté mécanique	SnO <sub>2</sub> : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn ; ZnO : B : AG
Faible toxicité	ZnO : F ; SnO <sub>2</sub> : F
Faible coût	SnO <sub>2</sub> : F

### III.3. Applications des TCO :

Les TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

- Ecrans plats ;
- Fenêtres antigel ;
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) ;
- Miroirs et fenêtres électro chromiques ;
- Ecrans de contrôle tactile ;
- Protection électromagnétique ;
- Dissipation des charges électro -statiques ;
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

### III.4. Le dioxyde de titane $TiO_2$ :

#### III.4.1. Généralités :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Après quatre ans, la présence de dioxyde de titane, indépendamment de Gregor a été confirmée dans le rutilé par M. H. Klaproth. Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane  $TiO_2$ .

L'exploitation commerciale du  $TiO_2$  débuta en 1919 et à la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde. Actuellement, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane  $TiO_2$  en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.  $TiO_2$  doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on rencontre  $TiO_2$  essentiellement sous forme de minerai de rutilé. Or comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie ainsi que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de  $TiO_2$  ne peut provenir que des matériaux de synthèse.

Ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence basse à celui de valence plus élevée donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur et ce comportement est de plus en plus utilisé dans l'industrie photographique.

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression: la brookite, l'anatase et le rutile [16]. En outre, il possède quelques phases, encore mal connues, à haute pression. Pour ajouter à cette complexité,  $\text{TiO}_2$  peut encore se présenter sous des formes non stœchiométriques de type  $\text{TiO}_{2\pm x}$ .

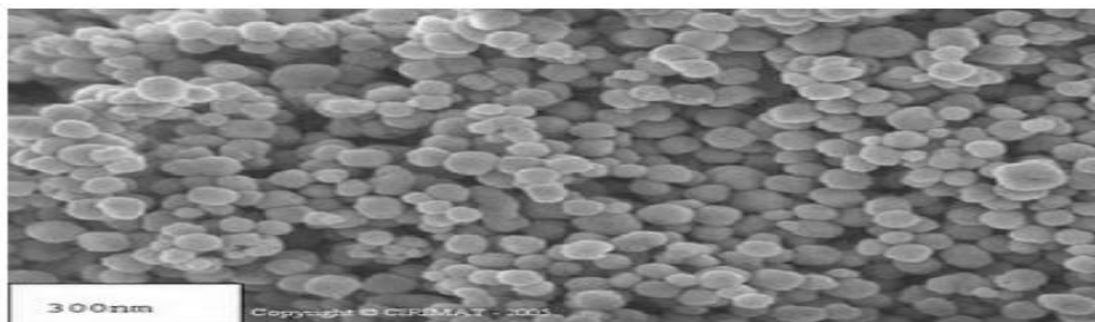
### III.4.2. Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles :

#### III.4.2.1. Le dioxyde de titane macroscopique :

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à  $\lambda = 590$  nm est de  $n = 2,70$  et celui de l'anatase est de  $n = 2,55$ . Le  $\text{TiO}_2$  présente, pour le spectre de la lumière visible, un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, 96 % de la lumière incidente est réfléchi

#### III.4.2.2 Le dioxyde de titane nanométrique:

On distingue depuis quelques temps une forme de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , nanométrique (figure III-3). Le dioxyde de titane est dit « ultrafin ». Le diamètre de ces particules est inférieur à 100 nanomètres, et bien souvent il n'excède pas les quelques dizaines de nanomètres.



**Figure III-3** : Dioxyde de titane (15nm) observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [17].

### III.4.3. Définition du $\text{TiO}_2$ :

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes [18]. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au  $\text{TiO}_2$  d'être employé par exemple comme écran anti UV dans les crèmes solaires[19,20]. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Il est transparent vis-à-vis de la lumière du visible et du proche infrarouge, cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet[21,22], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.

### III.4.4. Structures cristalline de $\text{TiO}_2$ :

L'oxyde de titane possède de plusieurs formes, on lui connaît quatre phases à basse pression : le cubique, le rutile, l'anatase et la brookite.

#### III.4.4.1. La phase cubique :

Au cours des dernières années, le dioxyde de titane a fait l'objet des recherches intensives tant dans les études théoriques et expérimentaux côtés en raison de ses propriétés uniques comme excellente photo-, stabilité à long terme, à faible coût et non-toxicité. L'oxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) a des applications dans de nombreux produits et procédés tels que des pigments, cellules solaires à colorant, purification de l'air, antibuée et films d'autonettoyante et de production d'hydrogène par dissociation de l'eau [23 24].

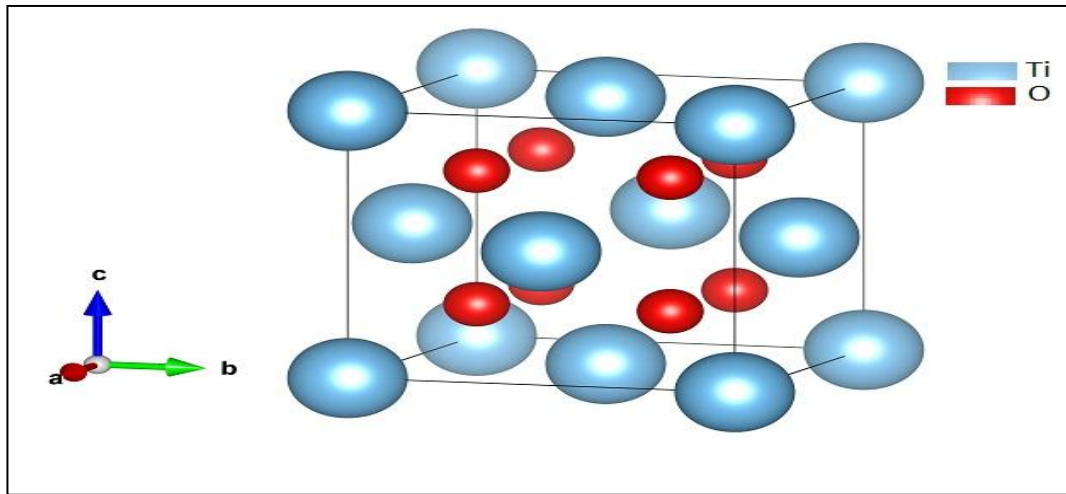
La phase cubique de l'oxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été identifiée comme une phase ultra dur, caractérisé par un grand module de compressibilité de 431 GPa [25]. Utilisation de premiers principes approche, Mattesini et al. [26] a présenté des arguments théoriques sur la possibilité d'utiliser  $\text{TiO}_2$  cube (c- $\text{TiO}_2$ ) comme absorbeur de lumière, étant donné que les coefficients diélectriques calculées améliorées l'absorption dans le domaine visible.

Expérimentalement, le c- $\text{TiO}_2$  a été synthétisé à la pression de 48 GPa et la température de 1900-2100 K [27]. Malheureusement, il est difficile d'identifier la structure cubique exacte entre la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) types de motifs de diffraction aux rayons X. calculs ab initio récents ont indiqué que les  $\text{TiO}_2$  stabilisez dans la phase fluorite sous la pression, alors que le  $\text{TiO}_2$  pyrite montre l'instabilité dans toute la plage de pression de 0-114 GPa [28]. Par conséquent, il est pris en charge que la structure fluorite est la phase cubique exacte observée expérimentalement.

Dans cette structure c- $\text{TiO}_2$ , chaque atome Ti est de huit coordonnée avec O atomes

(d « Ti-O » = 2.06 Å), tandis que chaque oxygène est tétraédrique entouré par des atomes de

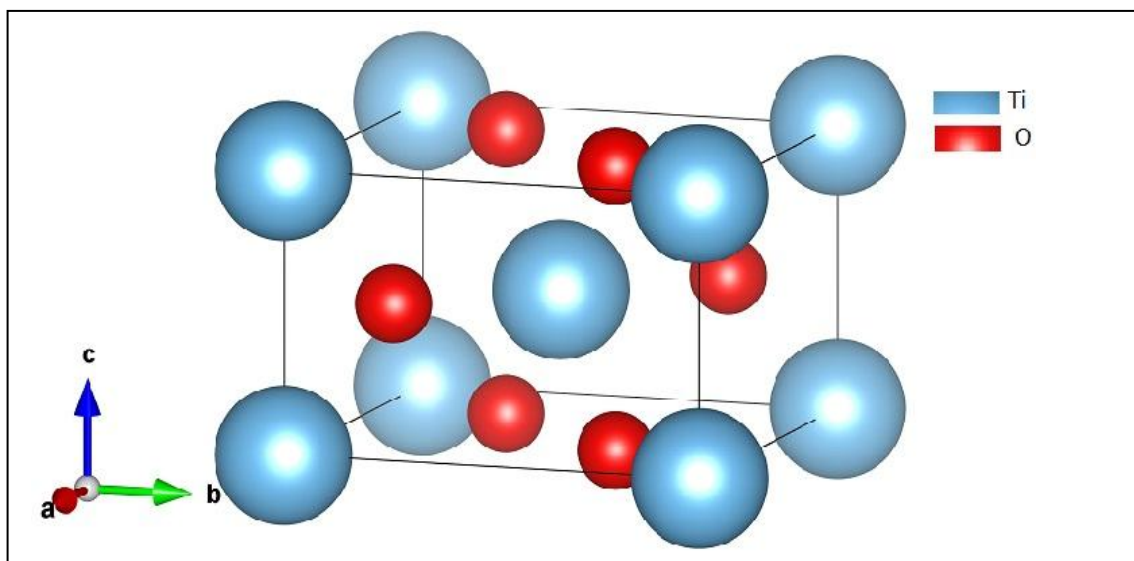
Ti. Le groupe spatial est le  $m Fm\bar{3} (2 2 5)$  titane occupant le  $(0, 0, 0)$  et les deux atomes d'oxygène, à  $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$ , comme illustré sur la (figure. III-4)



**Figure III-4 :** Structure de c-TiO<sub>2</sub>

#### III.4.4.2. La phase rutile :

La structure TiO<sub>2</sub> rutile (figure III-5), dont la maille élémentaire est quadratique, se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont  $a = 4.587 \text{ \AA}$  et  $c = 2.954 \text{ \AA}$ , elle appartient au groupe d'espace  $P4_2/mnm$ . C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, qui est stable. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO<sub>2</sub> rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3,2eV [29-30].



**Figure III-5 .**Structure de la phase rutile de TiO<sub>2</sub>.

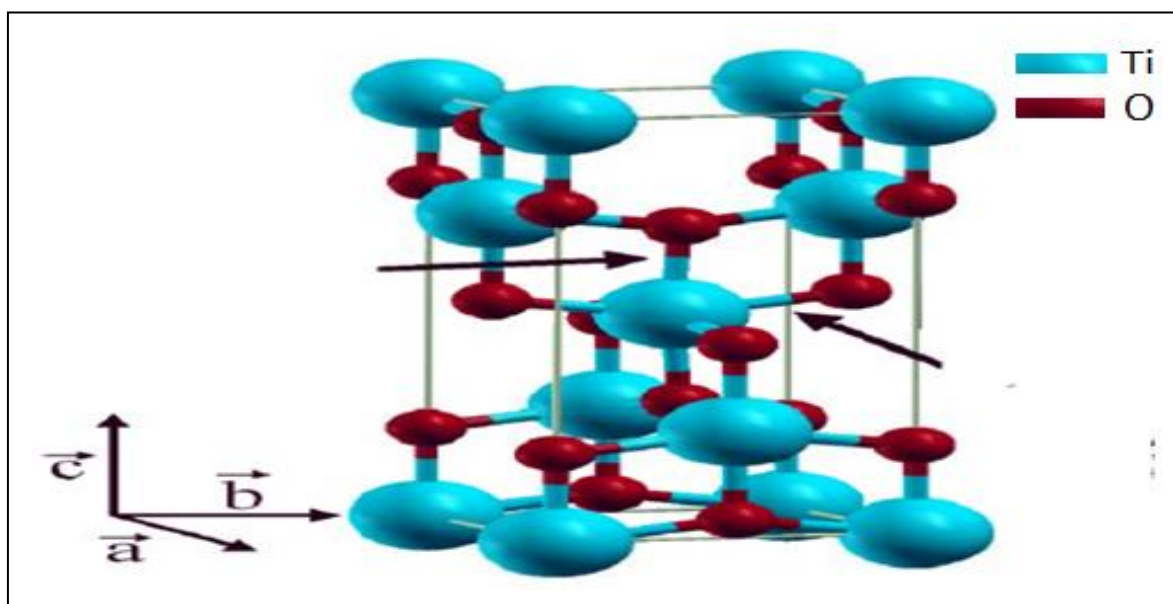
Le tableau suivant résume quelques propriétés de la phase rutile de dioxyde de Titane.

**Tableau III.3:** Quelques propriétés du rutile [29-30]

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

### III.4.4.3. La phase anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (figure III-6) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, Les distances dans le cristal sont légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (0,193 nm) et deux liaisons apicales longues (0,198 nm) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et du brookite.

**Figure III-6 :** Structure de la phase anatase de TiO<sub>2</sub>.

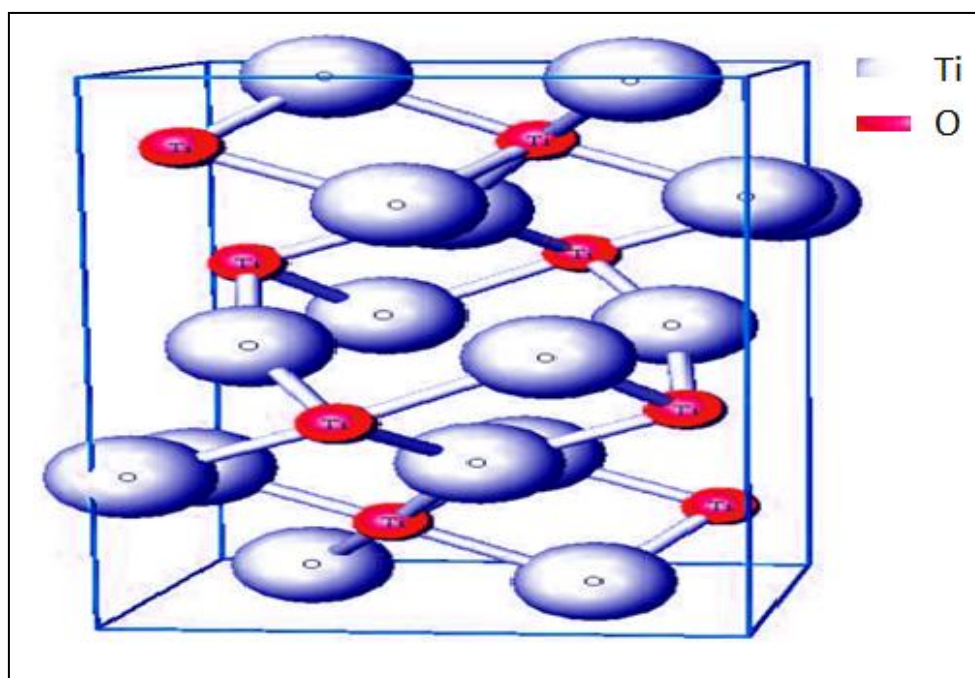
Le tableau suivant résume Quelques propriétés de l'anatase [29-30].

**Tableau III.4:** Quelques propriétés du l'anatase [29-30].

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

#### III.4.4.4. La phase brookite :

La quatrième forme cristalline métastable du TiO<sub>2</sub> est la brookite de structure orthorhombique (figure III-7); ses paramètres de maille sont : a = 9,184 Å ; b = 5,447 Å ; c=5,142 Å. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse de la phase brookite du TiO<sub>2</sub> montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. La brookite comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont disposés en chaînes parallèles à la direction (001), et celles-ci en couches parallèles [100]. La phase brookite de TiO<sub>2</sub> est moins symétrique que les phases rutile et anatase.



**Figure III-7 :** Structure de la phase brookite de TiO<sub>2</sub>.

Le tableau suivant résume Quelques propriétés du brookite [29-30] :

**Tableau III.5:** Quelques propriétés du brookit [29-30].

Paramètres de maille (Å)	a = 9,184 ; b =5,447 c = 5,142
Densité (g.cm-3)	4,17
Masse moléculaire	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	8
La liaison Ti-O (en Å)	1,9
L'indice de réfraction	2,586
Température de fusion (°C)	1825
Indice de réfraction	2,58-2,70

### III.4.5. Les propriétés du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>:

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [31].

#### III.4.5.1. Electroniques :

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase à une bande interdite de 3,23 eV correspond la longueur d'onde 384nm, et sous sa forme rutile à une bande interdite de 3,02eV correspond la longueur d'onde 411 nm [32]. Le TiO<sub>2</sub> est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo catalytique [33, 34]. Les applications de TiO<sub>2</sub> concernent également la microélectronique [35, 36], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [37, 38].

#### III.4.5.2. Propriétés optiques :

Parmi les trois phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, le rutile à l'indice de réfraction le plus élevé :

**Tableau III.6:**Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>, [39,40].

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
Transmission	>80% [41]	-	-

### III.4.6. Quelques applications de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, la photo catalyse, est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [42.43], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de piles solaires sensibilisées, dites de type Grätzel [44], en matériaux photochromiques [45], et une application très importante de la modification de surface de titane est dans des applications biomédicales. Aujourd'hui, environ 40 % des matériaux biomédicaux sont basés sur le titane ou les alliages de titane.

### **III.5. Conclusion :**

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines, notamment dans la conversion photovoltaïque, grâce à leur bonne conductivité électrique et leur excellente transparence dans le visible.

Le TiO<sub>2</sub> occupe parmi ces (TCO) une place importante vu les avantages qu'il présente (indice de réfraction élevé (2 à 2.5), une large bande interdite (3.02 à 3.2) eV, transmission élevée >80% ...etc.).

### References

- [1]- P.F.Gerhardinger and R.J.McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. RES. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, p. 399, (1996).
- [2]- K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3]- A.J. Freeman et al, MRS Bulletin, 25, p. 45-51, (2000).
- [4]- K. Numeral, Nature, 432, p. 488-491, (2004).
- [5]- D.G. Biak et al, Thin Solid Films, 354, P. 227- 231, (1999).
- [6]- S. Fay et al, Solar Energy Materials & Solar Cells, 86, p. 385-397, (2005).
- [7]- H. Bo et al, Superlattices and Microstructures, 46, p. 664-671, (2009).
- [8]- K.D. Schierbaum et al, Sensors and Actuators B, 3, p. 205-214, (1991).
- [9]- G. Jérôme, « Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par Spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [10]- K. Afzal, « Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu<sub>2</sub>O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [11]- O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une Cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2011).
- [12]- J.K. Burdet, T. Hughbanks, G.J. Miller Jr., J.V. Smith, J. Am. Chem.Soc. 109 (1987) 3639.
- [13]- R. Shirley, M. Kraft, Phys. Rev. B 81 (2010) 075111.
- [14]- G. Jérôme, « Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [15]- K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO<sub>2</sub> par APCVD. Application Photovoltaïque ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [16]- J. Livage, revue verre, vol5, n°6, « Les procédés sol-gel », 200 <http://www.Institutduverre.fr/vol1%206-5/livage.pdf>

- [17]- S. Christos, thèse de Doctorat, « Photo catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support micro fibreux », Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [18]- B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nano titanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO<sub>2</sub> (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009.
- [19]- S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [20]- B. Emmanuel, thèse de Doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de Titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », Universités d'Orléans, 2010.
- [21]- P. Convers, thèse de Doctorat, « Etude par STM de la déposition d'agrégats d'or sur TiO<sub>2</sub> et mesure de l'émission électronique secondaire induite par l'impact d'agrégats sur une surface », Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [22]- A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [23]- W. Luo, T. Yu, Y. Wang, Z. Li, J. Ye, Z. Zou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1091
- [24]- L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature London* 410 (2001) 653.
- [25]- M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 115101.
- [26]- M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 212101.
- [27]- D.Y. Kim, J.S. de Almeida, L. Koc ˇi, R. Ahuja, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 171903.  
Structure tio2
- [28]- H. Perron, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [29]- J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II (8), Springer Verlag, Berlin (1965).
- [30]- K. N. P. Kumar., *Scr . Metall. Mater* ; 32, 873(1995).
- [31]- A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, BKC Inc., 1999. Japon.
- [32]- M. Grätzel, CRC press: Boca Raton Fl., 1989.
- [33]- K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067.
- [34]- P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, *Vacuum*, 47 (1996) 1333.
- [35]- T. W. Kim, M. Jung and H. J. Kim, *Applied physic letters*, 64 (1994) 1407.

- [36]- M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [37]- U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, *Nature*, 395 (1998) 583.
- [38]- T. Mills, S. Lehnert. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [39]- M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [40]- M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 203.
- [41] D.-J. Won et al, « Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO<sub>2</sub> films on structural and optical properties », *Appl. Phys*, vol. 73, (2001), 595–600.
- [42]- Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 148 . B24 (2001).
- [43]- B. O’regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [44]- K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3664 (2004).
- [45]- Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, *Nature Mater.*, 2, 29 (2003).

# ***CHAPITRE-IV***

## ***Résultats et Discussion***

### IV.1. Introduction:

L'étude microscopique détaillée de la structure cristalline des matériaux représente un pas très important dans la compréhension de l'ensemble de leurs propriétés physiques. Les progrès technologiques récents sont liés à l'étude de ces propriétés aux conditions normales et sous l'effet des différentes contraintes comme la composition, la température ou la pression.

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de notre calcul tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de composé  $\text{TiO}_2$  pour les phases Rutile et cubique, dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1,2]. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [3] en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW), Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) [4].

### IV.2. Propriétés structurales :

#### IV.2.1. Les détails de calculs et paramètres d'entrée :

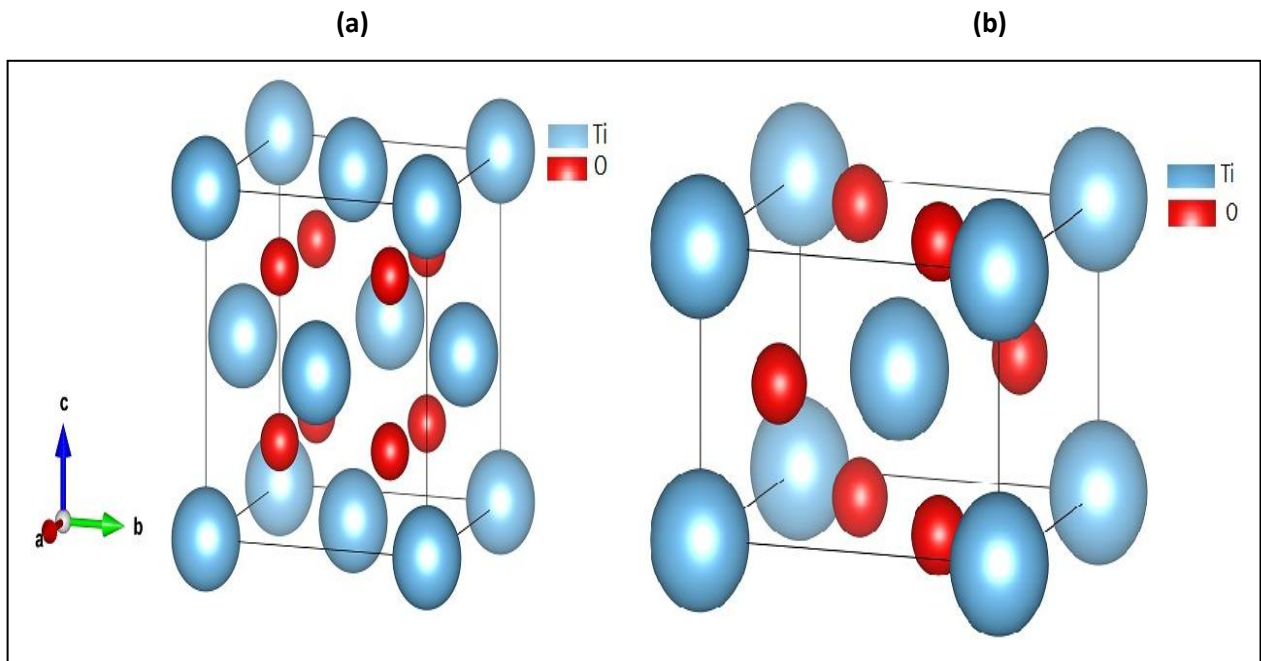
Dans ce mémoire ,nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui est un code basé sur la DFT avec un ensemble de base d'onde plane couplé avec le code pseudo potentiel de type ultra soft introduit par Vanderbilt [5]. Celui-ci a apporté une approche substantiel et précise de l'état de valence ou des orbitales. La densité DFT dont la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation est traitée avec l'approximation GGA.

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre. Les paramètres d'entrée sont ,donc, les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques mesurés par M. Mattesini, et al [6] et R.W.G. Wyckoff et al [7] par la méthode de expérimentale utilisant la diffraction des rayons X pour la phase cubique et la phase rutile successive. (Tableau IV.1)

**Tableau IV-1** : les paramètres, le groupe d'espace et Les positions atomiques.

Les paramètres d'entrés	$\text{TiO}_2$	
	cubique	tetragonal
paramètres	$a = 4.87 \text{ \AA}$	$a=b=4.58878 \text{ \AA} ; c=2.95756 \text{ \AA}$
Angle	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Groupe d'espace	Fm3m (225)	P 42/m n m (136)
Les positions atomiques	O (0, 0, 0), $\text{Ti} \pm (1/4, 1/4, 1/4)$	Ti(0,0,0) O(0.30233, 0.30233,0)

Les deux structures cristallines des composé  $\text{TiO}_2$  pour les phases (a) cubique et (b) rutile sont illustrées ci-dessous (IV-1):



**Figure IV-1 :** Structures de dioxyde Titane (a) cubique et (b) rutile.

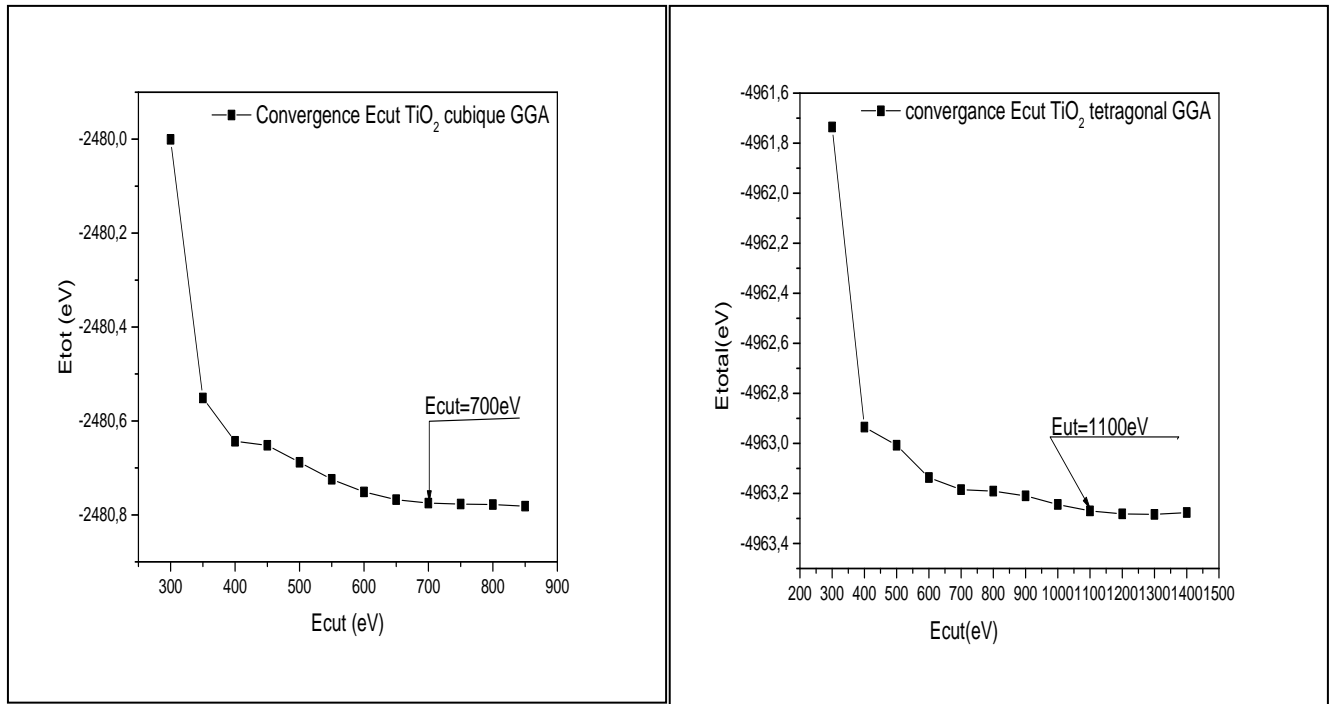
#### IV.2-2. TEST DE CONVERGENCE :

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de k points dans la zone réduite de Brillouin. Le processus de calcul est processus itératif qui se répète jusqu'à ce que la convergence totale soit faite avec une tolérance de  $10^{-6}\text{eV}$ .

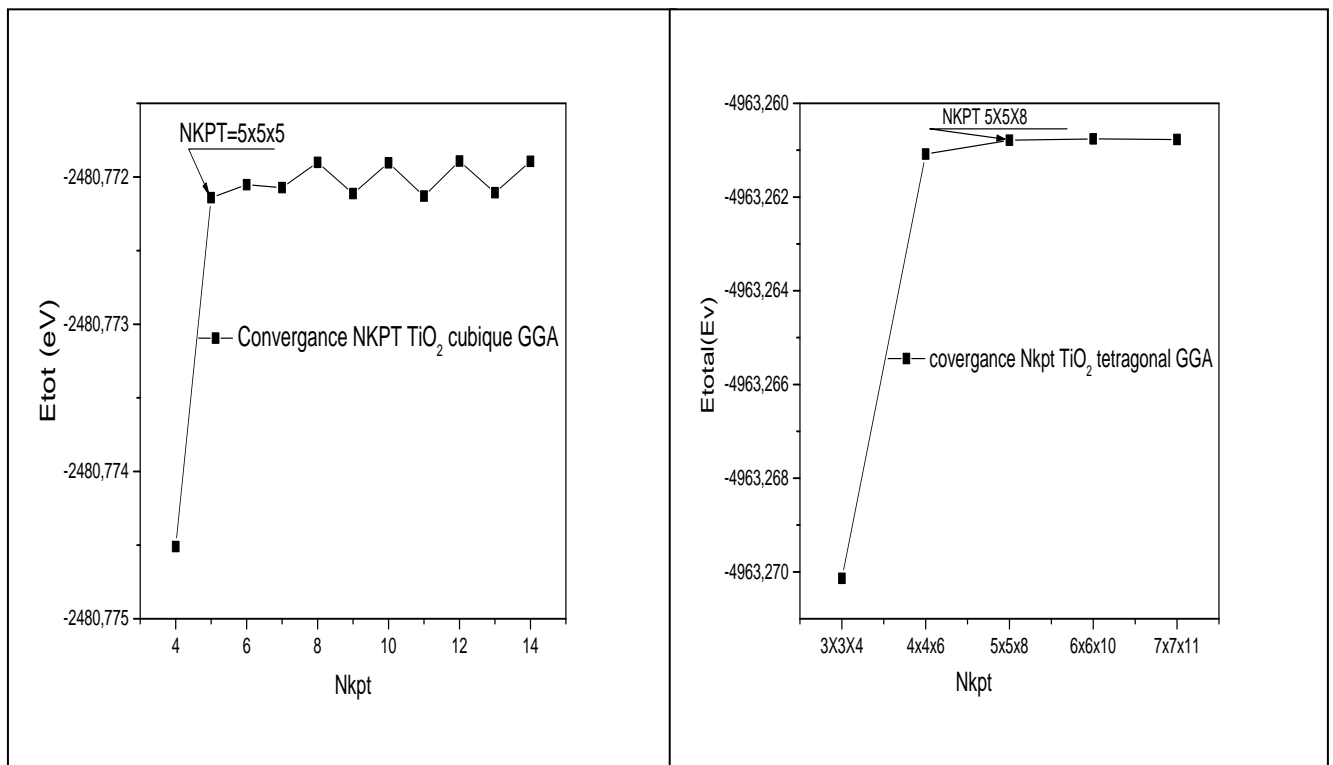
Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ) et le nombre de k point assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fait varier l'énergie  $E_{\text{cut}}$  allant de 300eV à 900eV et 300eV à 1400eV pour le système cubique et le système tétragonal respectivement. On détermine l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur d' $E_{\text{cut}}$ , nous suivons la même procédure de convergence pour déterminer le nombre de k points dans la première zone de Brillouin (échantillonnage). On fait varier le nombre de point k allant de (4x4x4) jusqu'à (14x14x14) pour le système cubique et (3x3x4) jusqu'à (7x7x11) pour le système tétragonal. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de  $N_{\text{kpt}}$ .

Les résultats de convergence de la structure de composé  $\text{TiO}_2$  pour la phase cubique et rutile sont présents dans la figure (IV-2) et (IV-3)



**Figure IV-2 :** convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure  $\text{TiO}_2$  cubique et Rutile.



**Figure IV-3 :** convergence de l'énergie totale en fonction de K points dans la première zone de Brillouin du  $\text{TiO}_2$  des phases cubique et Rutile.

Le tableau IV-2 donne la convergence de l'énergie de coupure et le nombre de k points

**Tableau IV-2** : Détermination de la convergence de l'énergie de coupure et du nombre de k point.

<b>GGA</b>			
<b>Cubique</b>		<b>Tetragonal</b>	
Ecut-off	Nkpt	Ecut-off	Nkpt
700eV	5x5x5	1100eV	5x5x8

### IV.3. OPTIMISATION STRUCTURALE :

L'optimisation de la structure avec le code CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure plus stable par minimisation de l'énergie totale. Ceci se fait en exécutant un programme itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de la maille sont modifiés jusqu'à ce que l'énergie totale de la structure soit réduite au minimum. Le programme employé pour exécuter l'optimisation de la géométrie est celui de BFGS (Broyder-Fletcher Goldfarb-Shno) [8]. Après avoir obtenu la convergence de l'énergie cinétique de coupure et le nombre de k point, nous passons à une autre étape qui est celle de l'optimisation. Cette dernière nous aide à déterminer les propriétés de l'équilibre de la structure tels que le paramètre du réseau  $a_0$ . Les résultats sont donnés dans le tableau IV-3

Notre résultat obtenu concernant la structure d'équilibre pour la phase cubique est en très bon accord avec les résultats expérimentaux [6] avec une déviation égale à 0.82%, et généralement en bon accord avec les résultats théoriques [10, 11] dont la différence varie de 0.2% jusqu'à 1.78 %. Les résultats obtenus pour la phase rutile sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [7] avec une déviation égale à 1.16 %, et généralement en bon accord avec les résultats théoriques [12, 13,14] par rapport à nos calculs.

**Tableau IV-3** les paramètres de maille après optimisés de phase cubique et Rutile

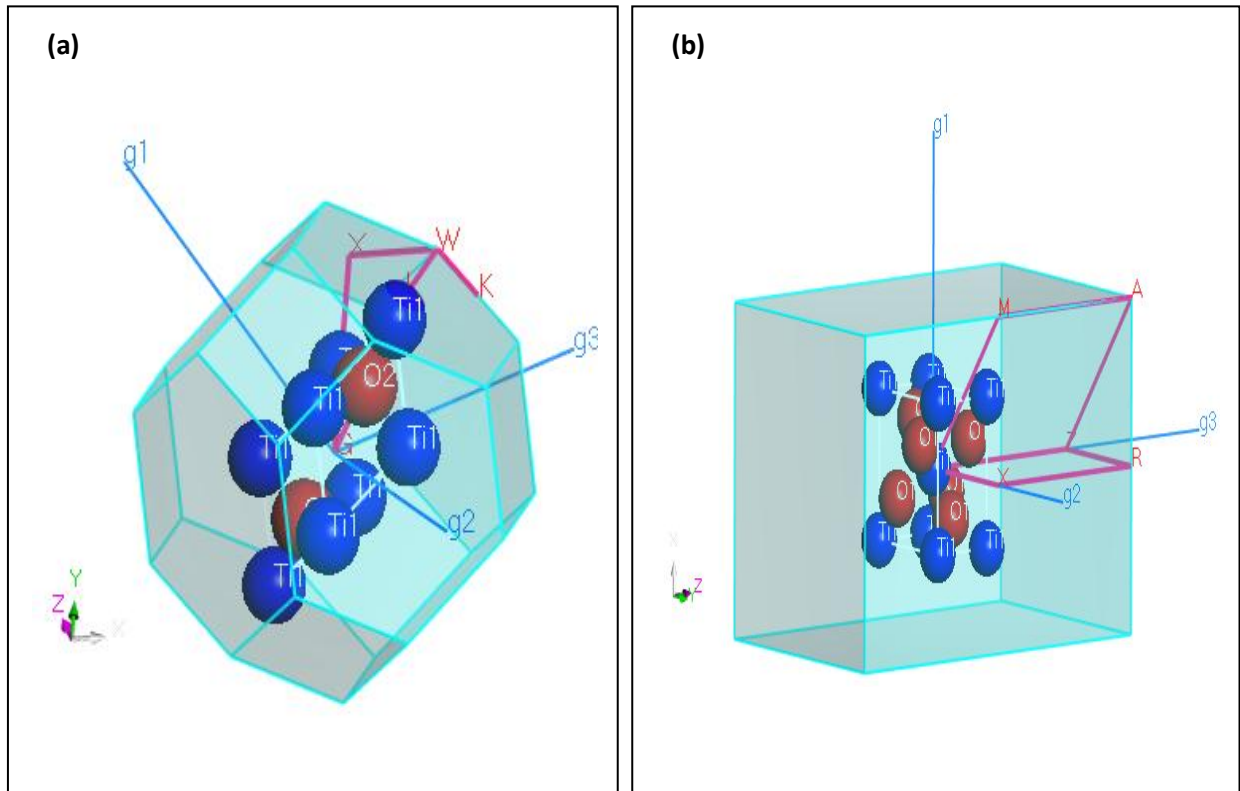
Matériaux	Références	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
<b>TiO2 Cubique</b>	Exp[6]	4.87	4.87	4.87
	Notre travail	4,831	4.831	4.831
	[11]GGA	4.83	4.83	4.83
	[11]GGA	4.82	4.82	4.82
	[10]GGA	4.841	4.841	4.841
	[10]LDA	4.744	4.744	4.744
<b>TiO2 Tétraonal</b>	Exp[7]	4,588	4,588	2,967
	Notre travail	4,642	4,642	2,965
	[13]	4.641	4.641	2.968
	[12]	4.681	4.681	3.005
	[14]	4.592	4.592	2.9548

#### IV.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES DE $\text{TiO}_2$ :

L'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs des oxydes transparents conducteurs (TCO) à un intérêt considérable et fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [18]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques de semi-conducteur de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  à l'équilibre. L'étude de différentes transitions électroniques font l'objet de ces études. Dans cette partie, on présente le diagramme des structures de bandes d'énergie et les densités d'états totales (DOS) et partielles calculés (PDOS).

##### IV.4.1. STRUCTURE DES BANDES DES ENERGIES DE $\text{TiO}_2$ :

La structure de bandes est calculée pour le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dans les deux phases cubique et rutile selon cinq et six axes de haute symétrie incluant les points  $W, L, \Gamma, X$  et  $K$  pour la phase cubique et  $Z, A, M, \Gamma, R$  et  $X$  pour la phase rutile dans la première zone de Brillouin :

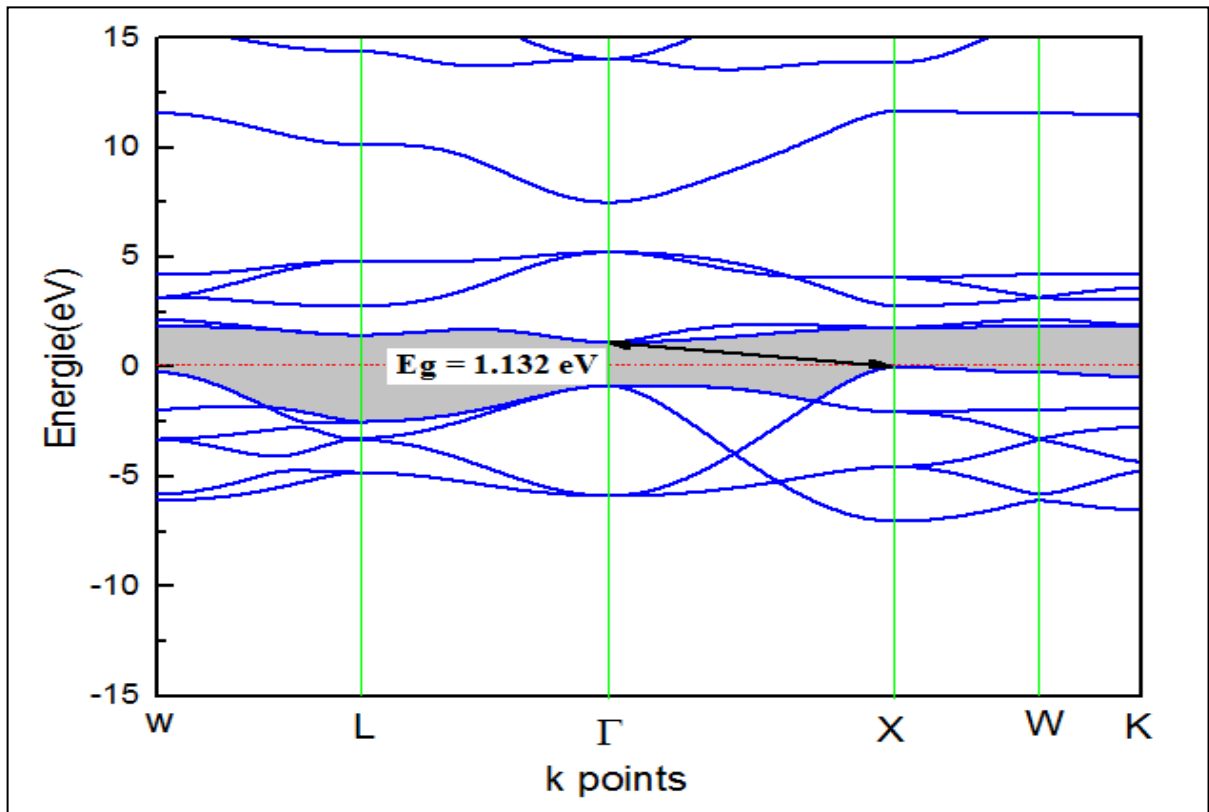


**Figure IV-4 :** la première zone de Brillouin pour les deux phases : a) cubique, b) rutile

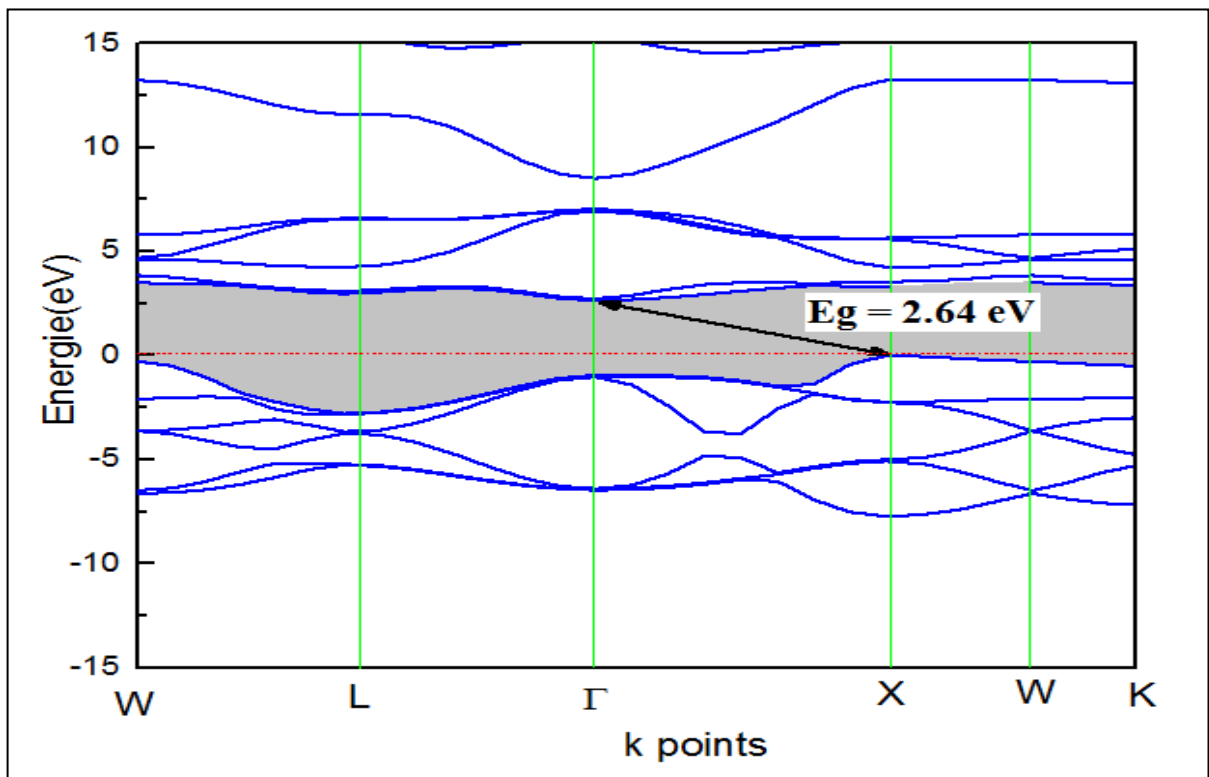
Il y a des variations remarquables dans la valeur du gap (l'écart d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction). Cette variation dans le gap d'énergie entraîne une influence sur le type de transition électronique et donc sur le comportement du matériau.

Nous avons traité les états Ti ( $1S^2 2S^2 2p^6$ ) et O ( $1S^2$ ) comme étant des états de cœur, et les états Ti ( $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence.

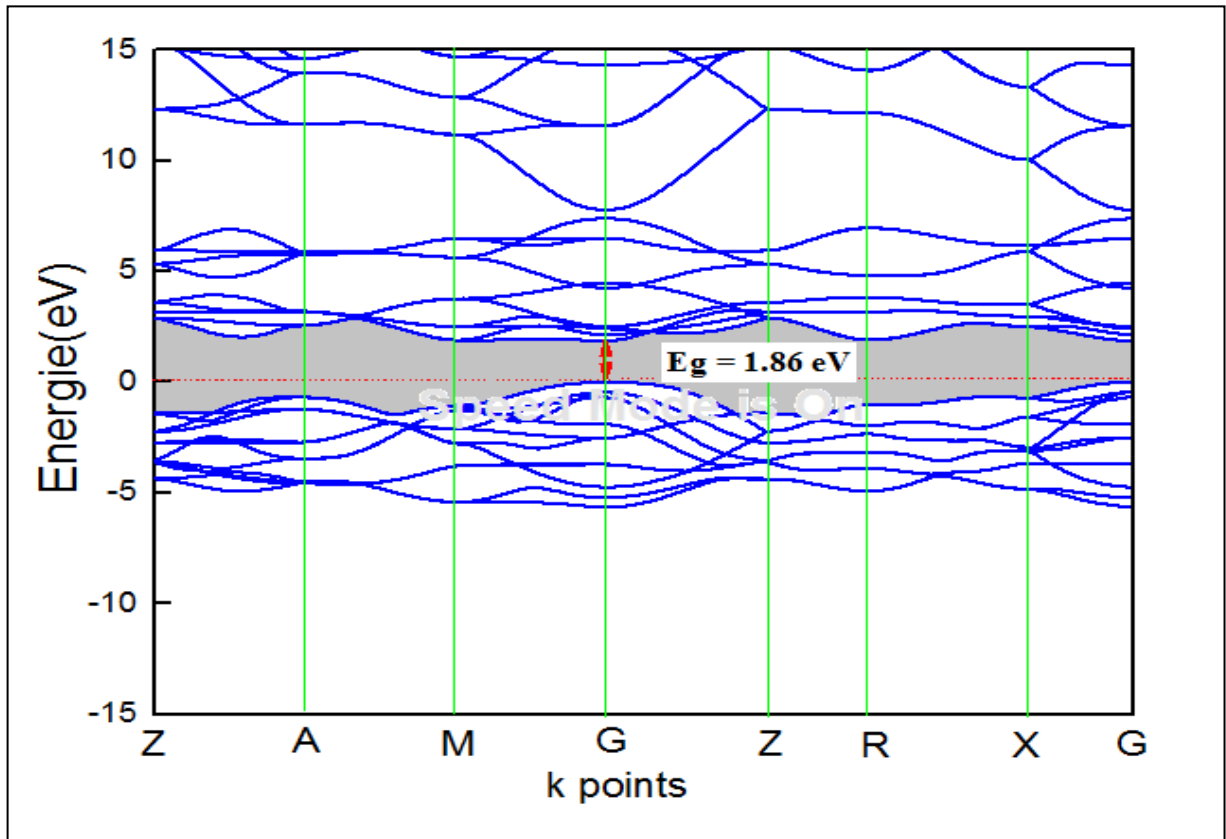
La structure de bandes d'énergie de dioxyde de titane  $TiO_2$  à pression nulle et de température ambiante dans les deux phases cubique et rutile trouvée dans notre calcul est représentée sur les figures (IV : 5, 6, 7,8). Le maximum de la bande de valence se trouve au point X et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point  $\Gamma$ . La structure de bandes donne un gap indirect de 1.13 eV pour l'approche GGA-PBE et 2.64eV pour l'approche HSE06. Par contre dans la phase rutile le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve au même point  $\Gamma$  donc on a un gap direct d'une valeur 1.86eV pour l'approche GGA-PBE et 3.61eV pour l'approche HSE06. Ces résultats est en accord avec les calculs théoriques [15] et avec d'autres résultats expérimentaux [16,]. Tableaux IV.4



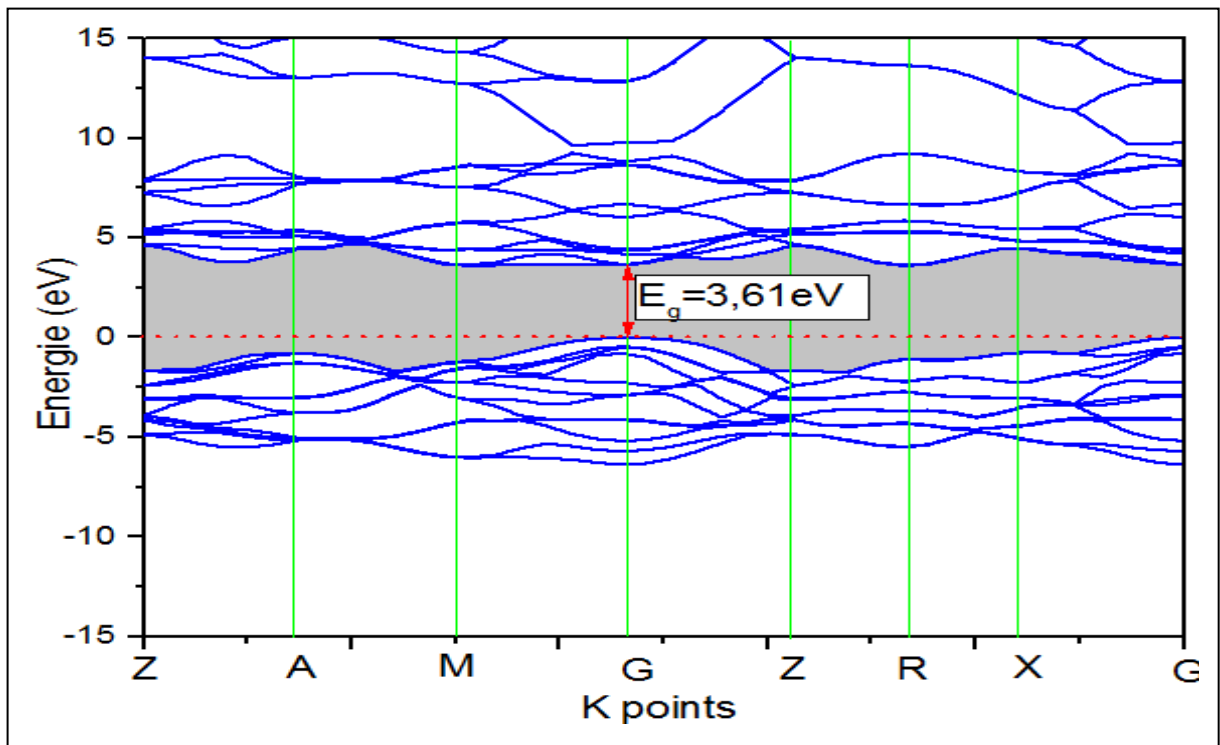
**Figure IV-5** : La structure de bande de TiO<sub>2</sub> dans la phase cubique avec l'approximation GGA-PBE.



**Figure IV-6** : la structure de bande de TiO<sub>2</sub> dans la phase cubique avec l'approximation HSE06.



**Figure IV-7** : la structure de bande de TiO<sub>2</sub> dans la phase tétragonale avec l'approximation GGA-PBE.



**Figure IV-8** : la structure de bande de TiO<sub>2</sub> dans la phase tétragonale avec l'approximation HSE06.

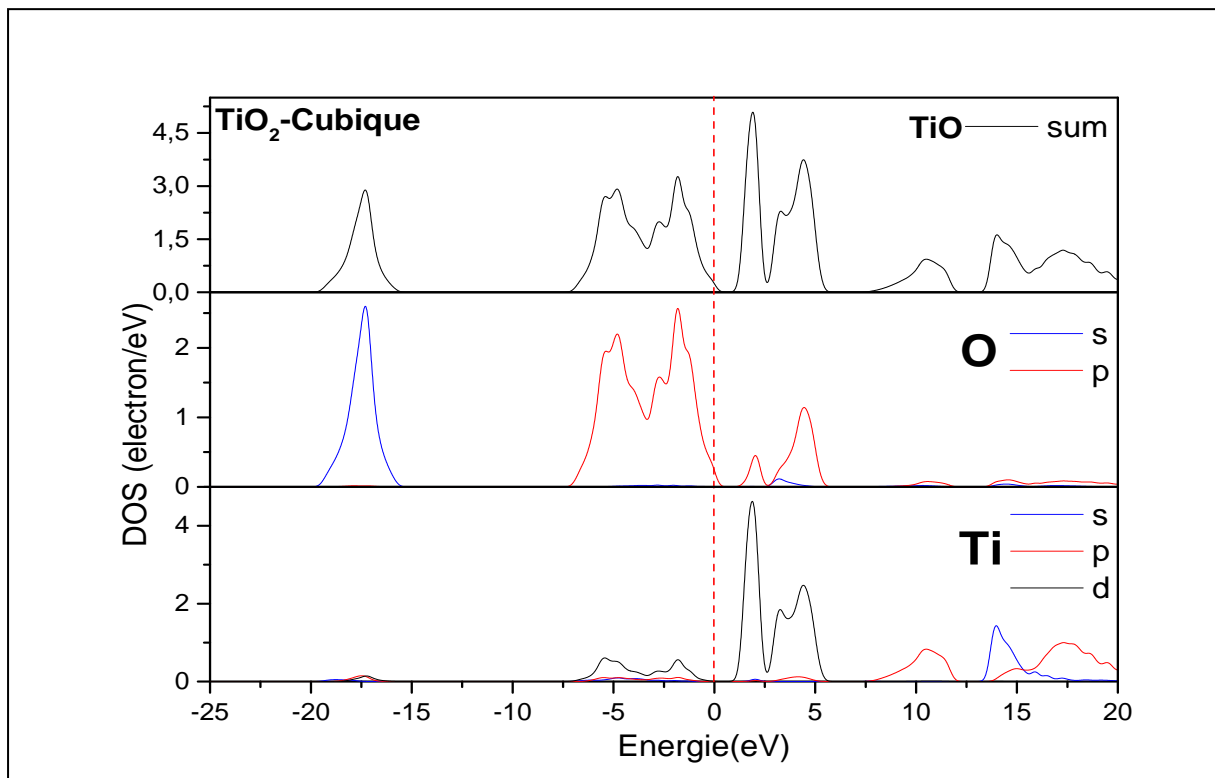
Le tableau IV-4 résume les résultats de calcul de gap pur les deux phases (cubique et tétragonle)

**Tableau IV-4** : les valeurs de bandes interdites pour GGA et HSE06 de TiO<sub>2</sub>

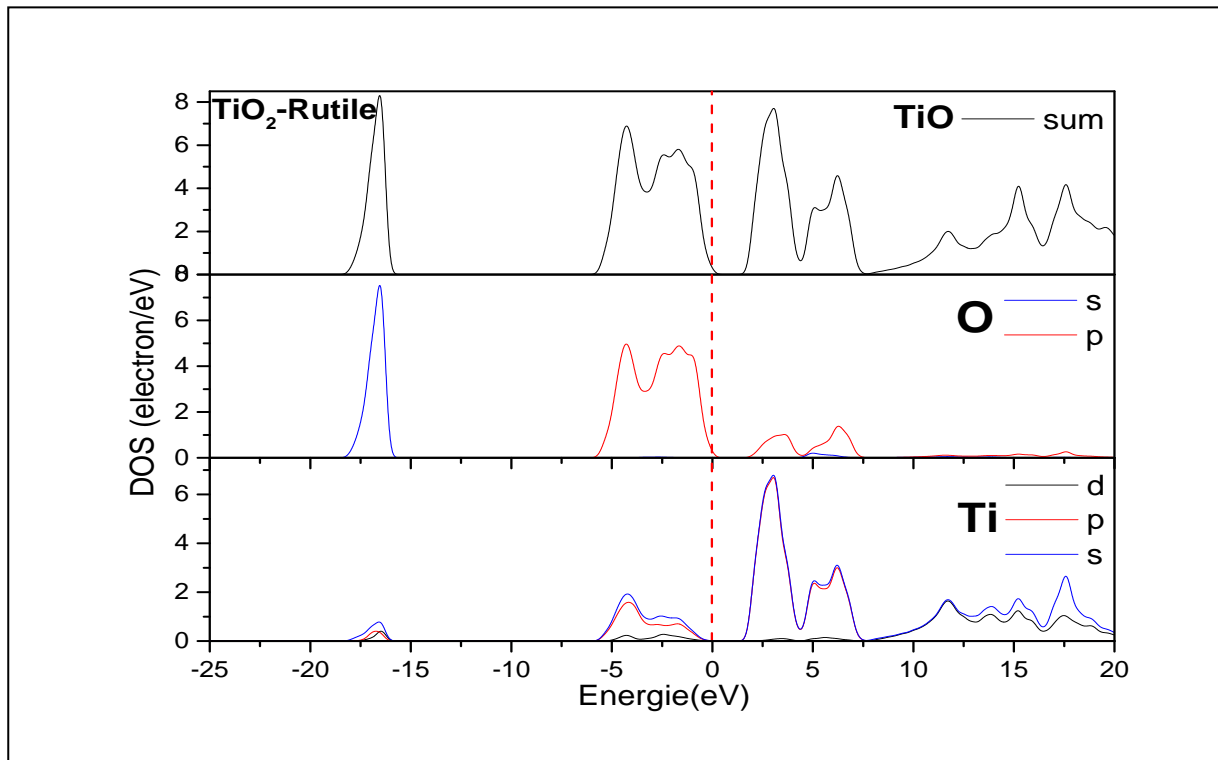
Matériaux	Méthode	$E_g$ (eV)	
TiO <sub>2</sub> Cubique	GGA-PBE	Notre travail	1.13
	-	Autre travaux	-
	HSE06	Notre travail	2.64
	-	Autre travaux	-
TiO <sub>2</sub> Tétragonal	GGA-PBE	Notre travail	1.86
	GGA-PBE	Autre travaux	1.86 [15]
	HSE06	Notre travail	3.61
	Exp		3.03 [16]

#### IV.4.2. Les densités d'états (DOS) et partielles DOS (PDOS) de TiO<sub>2</sub>:

Les figures IV-8 et IV-9 représentent la densité d'états du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> pour les deux phases cubique et rutile dans l'intervalle [-25, 20] eV calculés par l'approche GGA-PBE. Les densités d'états (DOS) et partielle (PDOS) indique que les bandes occupées sont principalement des états O-S et Ti-S, P et d, les bandes vides principalement des états O-P et Ti-S, P, d. La densité d'état totale DOS et partiel PDOS de Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) pour les deux phases cubique et Rutile Sont illustrée sur la figure (IV-8) et la figure (IV-9).



**Figure IV-9** : densité d'états total et partielles de TiO<sub>2</sub> cubique obtenue par GGA-PBE



**Figure IV-10** : densité d'états total et partielles de  $\text{TiO}_2$  Rutile obtenue par GGA-PBE

On remarque les courbes des composés  $\text{TiO}_2$  se ressemblent avec une légère différence.

De plus, on remarque que l'utilisation de GGA-PBE n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

Nous pouvons distinguer aussi à partir de l'origine des énergies deux régions de bande de valence importantes appelées : VB1, VB2. La densité d'états de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  montre que la contribution de l'orbitale S de (O) [-19.51 à -6.51] est dominante pour la phase cubique. Pour la phase Rutile dans la même bande l'orbital S de (O) dominante avec une petite contribution des orbitales S, P et d de (Ti) [-18.33 à -15.87].

Pour la région VB2 [-6.88 à 0], la densité d'états de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  montre que la contribution de l'orbitale P de (O) est proche du maximum de la bande de valence avec une très faible contribution de l'orbital d de (Ti) pour la phase cubique. Pour la phase Rutile dans la même bande l'orbital P de (O) dominante et proche du maximum de la bande de valence avec une petite contribution des orbitales S, P de (Ti) [-15.70 à 0] c'est-à-dire un couplage de p et S.

La bande de conduction CB [1.13 à 5.98] est formée principalement de l'orbitale d de (Ti) et l'orbitale p de (O) et très faible contribution des autres orbitales pour la phase cubique, on peut dire qu'il y a une hybridation P-d. pour la phase Rutile les orbitales S, P de (Ti) sont

dominantes avec une faible contributions de l'orbitale P de (O) donc hybridation S-P [1.5 à 7.42] eV.

### IV.3. Propriétés élastiques :

#### IV.3.1. Les constantes élastiques et les conditions de stabilité mécanique :

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique des modules d'élasticités tels que le module de compressibilité B, module de Young E et les coefficient de poisson  $\nu$ , on détermine les constantes  $c_{ij}$ .

Les constantes élastiques sont calculée par la méthodologie de Nye [24] et Aschcroft et Mermin [25]. Elles sont déterminer a partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hooke et cela après optimisation de la géométrie.

Le calcul des constantes élastiques de nos composés se fait l'aide le code CASTEP.

Dans nos calculs, on a effectué une étude de convergence de ces constantes par rapport au nombre de point d'échantillonnage de la premier zone de Brillouin Ngkpt.

Le tableau (IV-5) illustre les valeurs de ces constantes calculées pour TiO<sub>2</sub> par l'utilisation de la GGA. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés ont été mesurés expérimentalement.

**Tableau IV-5** : les modules d'élasticité C<sub>ij</sub> du TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub>		C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>66</sub>
<b>Cubique</b>	Nos calculs	595.78	74.65	28.88	-	-	-
	LDA[10]	670.3	103.5	68.6	-	-	-
	GGA[10]	590	79.6	48.5	-	-	-
	LDA [11]	687	143	73	-	-	-
	GGA[11]	604	107	52	-	-	-
<b>Tetragonal</b>	Nos calculs	267.107	160.43	115.08	147.69	474.22	211.70
	Exp [20]	268.0	174.9	147.4	484.20	123.8	190.2
	Exp [21]	267.4	180.8	146.6	479.0	123.3	189.4
	Theo [13]	267.0	154.0	152.0	483.0	123.0	211.0
	Theo [19]	271.0	143.0	144.0	465.0	124.0	211.0

D'après nos calculs, on constate que :

Les valeurs des constantes élastiques de TiO<sub>2</sub> sont influencée par le choix de l'approximation.

Les critères de stabilités tels que :

$$\begin{cases} c_{44} > 0 \\ c_{11} - c_{12} > 0 \\ c_{11} + 2c_{12} > 0 \end{cases} \quad \text{Système cubique}$$

$$c_{11} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{66} > 0, (c_{11} - c_{12}) > 0, \quad \text{Système rutile}$$

$$(c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, [2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] > 0$$

Sont satisfaisants pour de composés. Par conséquent ils sont mécaniquement stables.

Les résultats calculés avec la GGA sont très bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre les constantes  $C_{11}$   $C_{12}$   $C_{44}$  sont toujours sous- estimées.

La valeur de  $C_{11}$  est plus grande par rapport aux autres constantes ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), donc on peut dire que  $\text{TiO}_2$  présente une résistance au changement de longueur plus importante que la résistance au changement de forme et de volume.

### IV.3.2.Les modules d'élasticités :

Le calcul de module d'élasticité permet de calculer d'autre grandeur liées a ces dernières (Grandeurs mécaniques) tels que le modules de cisaillement ,le module de Young , module de compressibilité et le coefficient de poisson .qui sont résumés dans le tableau IV-6

**Tableau IV-6:** le module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson.

TiO <sub>2</sub>		$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\nu$
Cubique	Nos calculs	248.36	248.36	248.36	121.56	44.83	83.193	579.15	0.112
	LDA [10]	-	-	293.6	-	-	154.5	394.1	0.27
	GGA[10]	-	-	249.3	-	-	131.2	334.9	0.27
	LDA[11]	-	-	324	-	-	128	339	0.33
	GGA[11]	-	-	272	-	-	104	276	0.33
Tetragonal	Nos calculs	213.32	202.65	207.80	125.21	102.6	113.73	288.6	0.269
	Exp[22,23]	-	-	230	-	-	-	-	-
	Exp[20]	-	-	212.3	-	-	-	-	-
	Exp[13]	-	-	213.1	-	-	-	-	-
	Autre calcul [19]	-	-	208.0	-	-	-	-	-

Dans le but de classifier les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles. On a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile (fragile<1.75<ductile). Les résultats obtenus, pour les deux phases, sont respectivement, 2.98 et 1.82 justifiant ainsi la ductilité de ces composés. .

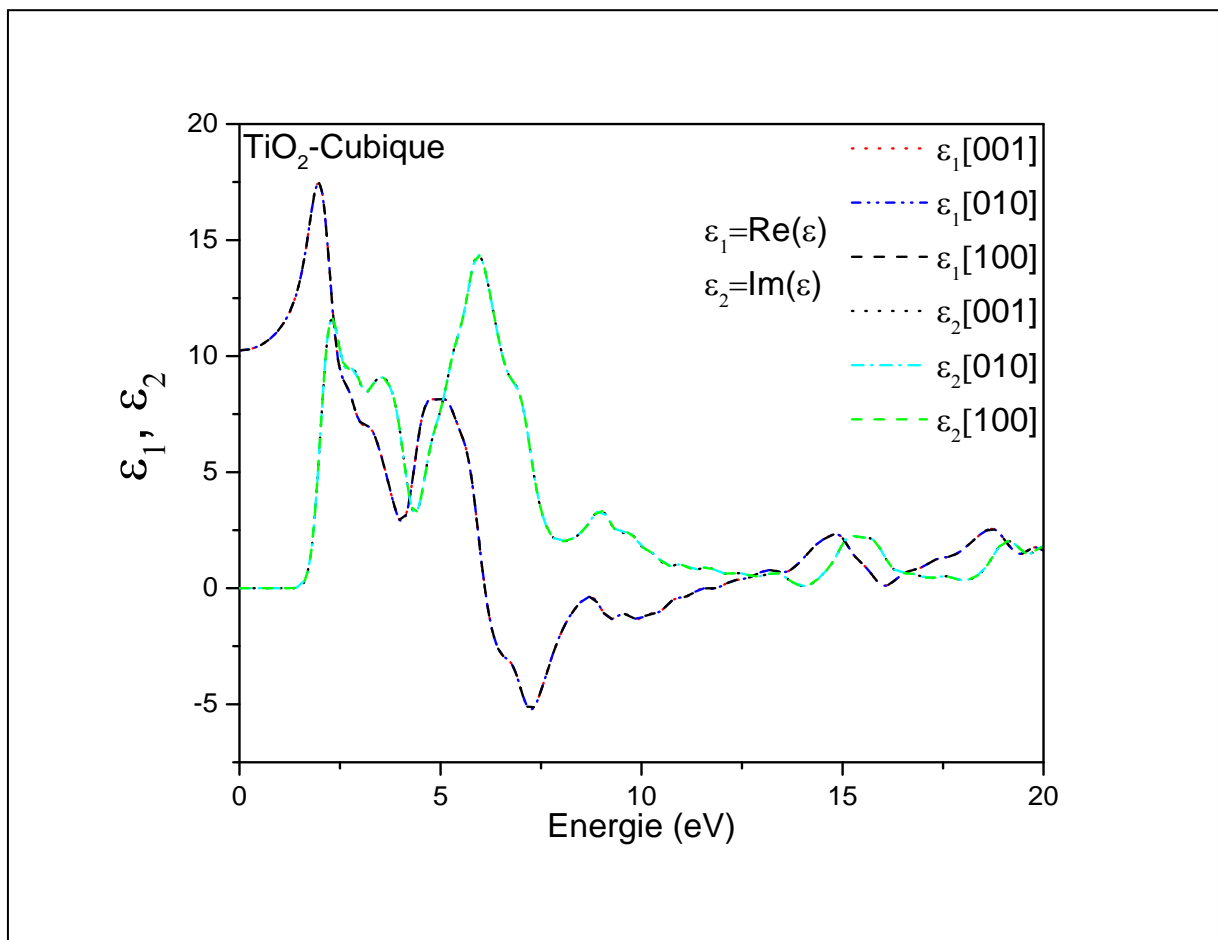
### IV.4.Propriétés optiques :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission de la lumière.

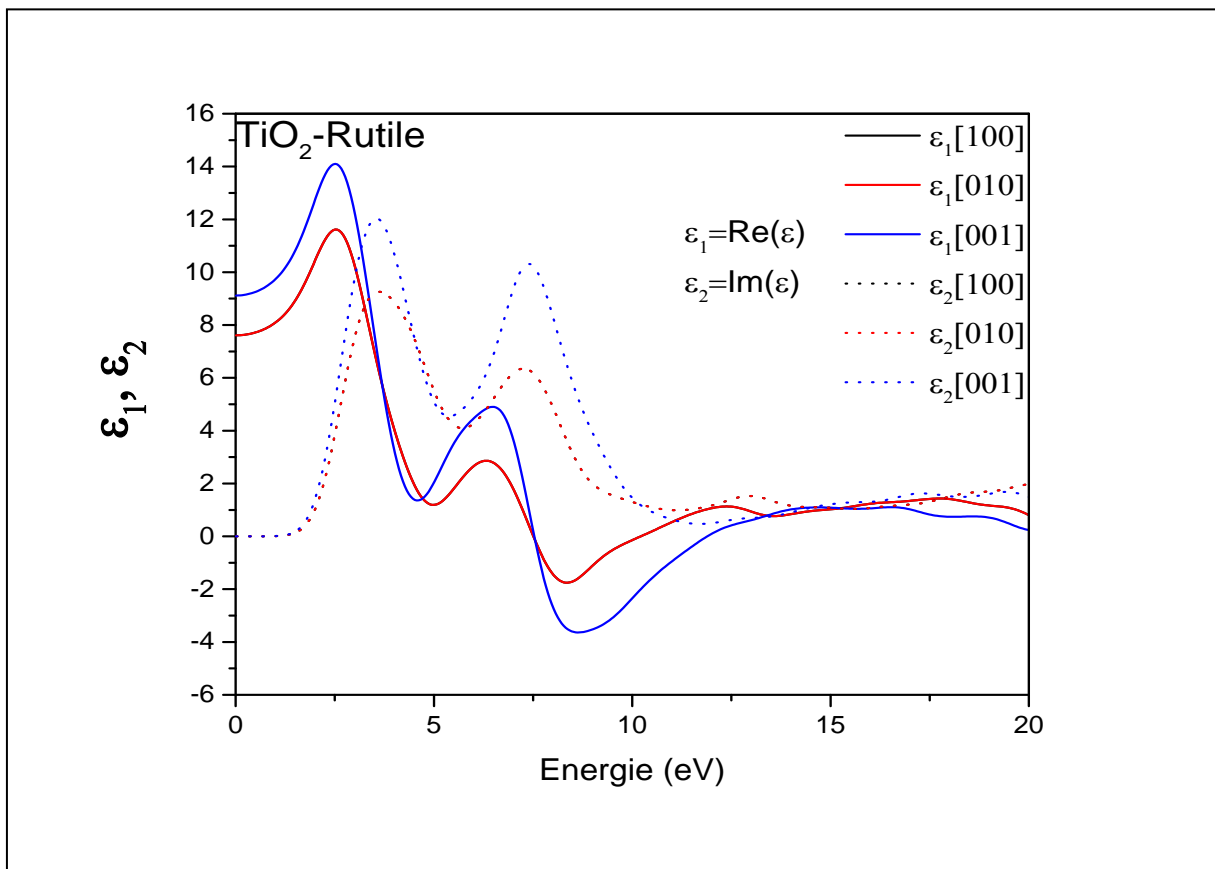
Le calcul direct des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande est relié avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toute fois, le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points k. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode (DFT) pour calculer les propriétés optiques des cristaux. Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides en utilisant l'approximation GGA-PBE.

#### IV.4.1.Fonction diélectrique :

Les figures IV-10 et IV-11 reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de  $\varepsilon(\omega)$  pour les composés  $\text{TiO}_2$  calculés dans les directions (100), (010) et (001).



**Figure IV-11** : La fonction diélectrique réelle et imaginaire de  $\text{TiO}_2$  cubique pour l'approximation GGA-PBE



**Figure IV-12 :** La fonction diélectrique réelle et imaginaire de TiO<sub>2</sub> Rutile pour l'approximation GGA-PBE

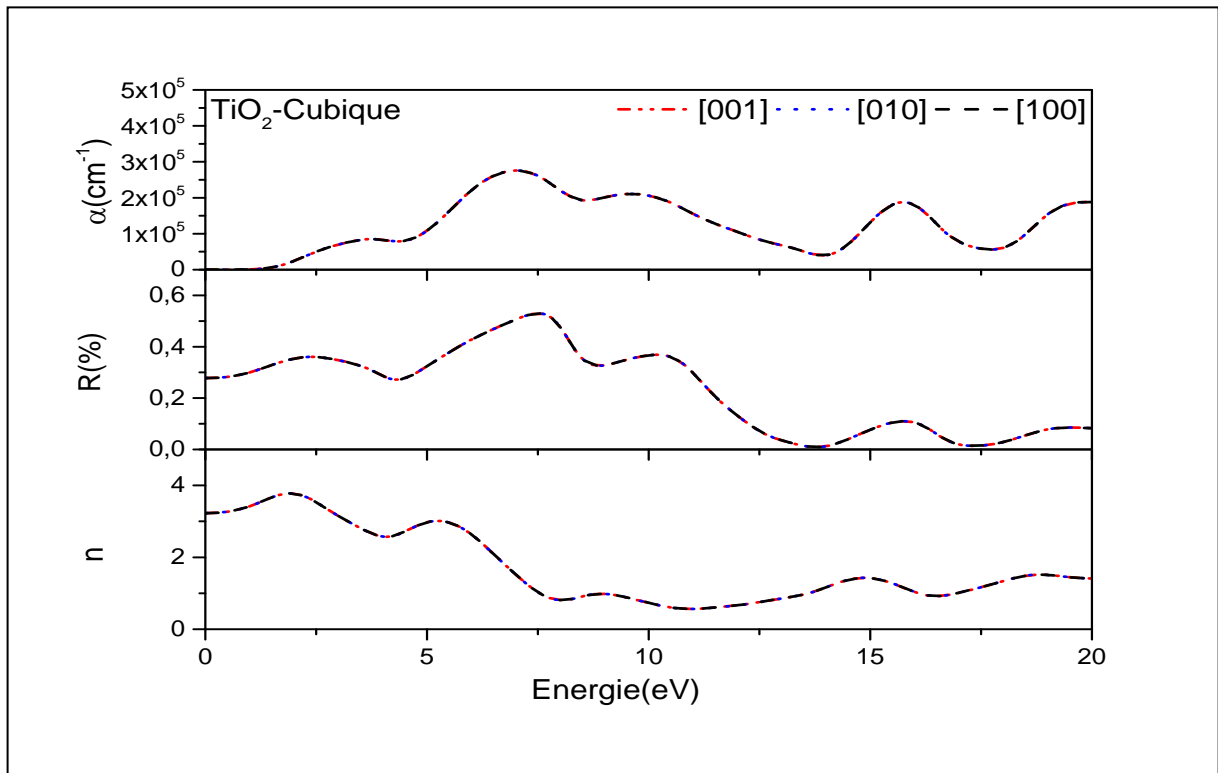
L'analyse de la courbe montre que les pics principaux sont axillants autour de zéro puis ils deviennent négatifs. Les valeurs ont 14, dans la direction [001] et 11.8 dans les directions [100] et [010]

Les spectres de la fonction diélectrique  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  de la phase cubique sont confondus dans les trois directions principales.

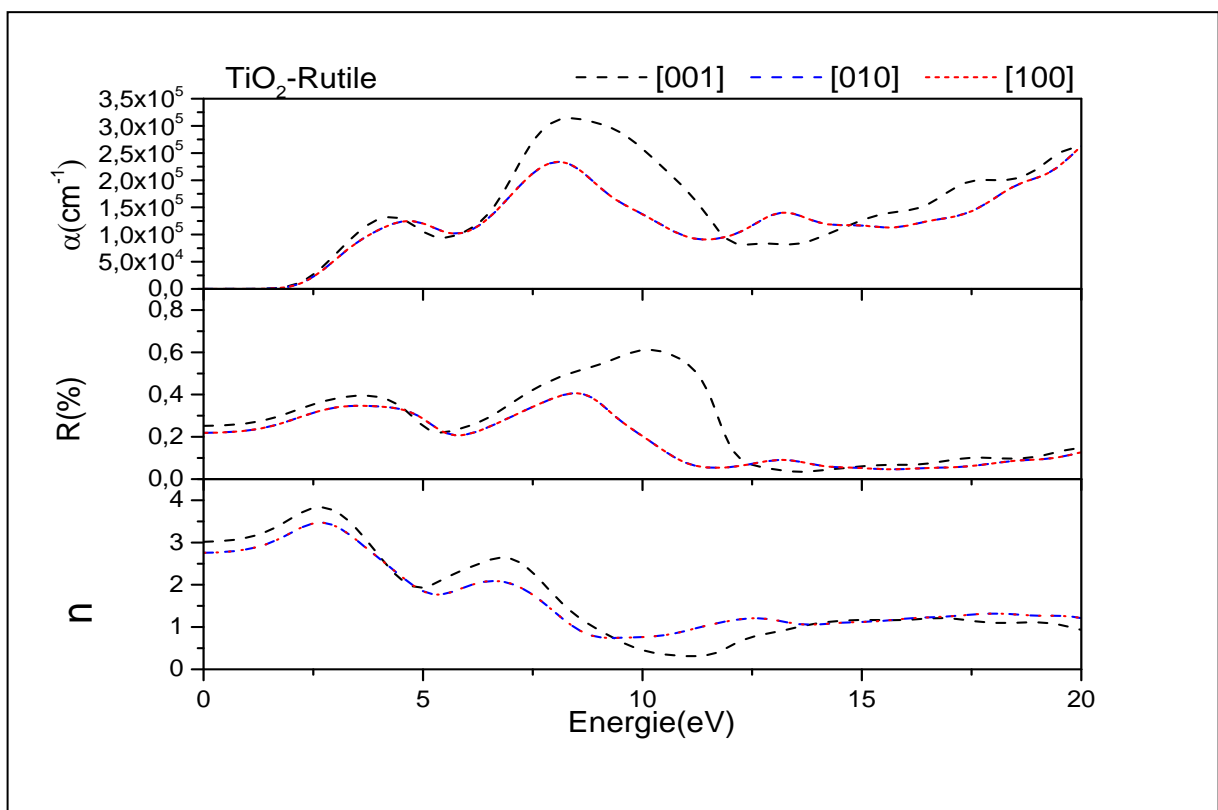
Pour la phase Rutile, les spectres sont confondus dans les directions principales [100] et [010]. Par contre, le spectre dans la direction [001] a une allure légèrement différente par rapport aux deux spectres de directions [100] et [010].

#### IV.4.2.L'indice de réfraction, d'absorption et de Réflectivité :

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu pour la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. Les figures V-12 et VI-13 montrent l'évolution du coefficient d'absorption, de l'indice de réfraction et la réflectivité de TiO<sub>2</sub> pour les phases cubique et rutile.



**Figure IV-13** : l'évolution de coefficient d'absorption et l'indice de réfraction et la réflectivité de TiO<sub>2</sub> phase cubique.



**Figure IV-14** : l'évolution de coefficient d'absorption et l'indice de réfraction et la réflectivité de TiO<sub>2</sub> phase Rutile.

D'après les figures IV-12 et IV-12, on constate que :

- Dans le cas de la phase cubique les spectres de l'absorption, de réflexion et de l'indice de réfraction sont confondus dans les trois directions principales.
- Dans le cas de la phase rutile, on remarque qu'il y'a un léger déplacement de spectre concernant la direction [001] pour les trois paramètres ( $\alpha$ ,  $R$ ,  $n$ ).

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  absorbe et réfléchit moins dans la phase rutile que dans la phase cubique. Par contre l'indice de réfraction augmente.

- Les coefficients d'absorption et de réflexion croient jusqu'à atteindre une valeur maximale  $\alpha = 2.79 \times 10^5$  et  $R = 0.53$  pour la phase cubique et  $\alpha = 2.34 \times 10^5$ ,  $3.1 \times 10^5$  et  $R = 0.41$ ,  $0.61$  pour la phase Rutile dans les directions [100], [010] et [001].
- Dans la direction [001], l'indice de réfraction diminue jusqu'à une valeur stationnaire  $n=1$  à partir de  $E > 10\text{eV}$  pour les deux phases.

On peut conclure que :

Le dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$  est isotopique dans la phase cubique mais il est anisotrope. Dans la phase Rutile.

- Le  $\text{TiO}_2$  absorbe et réfléchit moins dans l'intervalle énergétique UV et absorbe et réfléchit beaucoup dans l'intervalle IR

Les résultats sont résumés dans le tableau IV-7

**Tableaux IV-7 :** résultats de la fonction diélectrique, l'absorption et réflectivité

	$\epsilon_1(0)$	$E_g(\text{eV})$	$n$	$\alpha_{max}(\text{cm}^{-1})$	$R_{max}(\%)$
Cubique	10.25	1.60	3.16	$2.79 \times 10^5$	0.53
Rutile [001]	9.11	1.96	3.01	$3.1 \times 10^5$	0.61
[100][010]	7.7	1.52	2.75	$2.34 \times 10^5$	0.41

Nos résultats est bon accord avec les résultats qui existe dans la littérature sur le dioxyde Titane

#### IV.5.Conclusion :

Les résultats de calcul ab-initio sont obtenus avec la méthode pseudo potentielle, en utilisant l'approximation GGA-PBE et HSE06.

Les paramètres de maille et les positions internes sont optimisés. les approximations GGA-PBE et HSE06 estiment légèrement ces paramètres par rapport aux données expérimentales.

Les structures de composé  $\text{TiO}_2$  sont des semi conducteurs à gap direct pour la phase tétragonale et indirect pour la phase cubique pour les deux approximations GGA-PBE et HSE06.

La méthode HSE06 améliore mieux le gap par rapport à l'approximation GGA-PBE

Les constants élastiques obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentales pour l'approximation GGA-PBE pour les deux phases

**References**

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [3] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.:* *Condens. Matter*, 14, 2717-2743 (2002).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996) .
- [5] D. Vanderbilt, “ Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *phys. Rev. B*, 41, 7892-7895 (1990).
- [6] R. Miloua, Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Khadraoui, F. Chiker Université Djillali Liabès 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria.
- [7] Erdem, H.H. Kart, Department of Physics, Pamukkale University, Kınıklı Campus, 20020 Denizli, Turkey.
- [8] : D.J Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 72.534 (1994).
- [9] : M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 212101.
- [10] W. Lu, H. Wang, Y. Hu, H. Huang, H. Gu, *Physica B* 404 (2009) 79.
- [11] Y. Liang, B. Zhang, J. Zhao, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 094126
- [12] V. Swamy, B.C. Muddle, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 035502.
- [13] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1, John Willey & Sons, New York, 1963
- [14] T. Zhu, S.-P. Gao, [arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1312/1312.2297.pdf](http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1312/1312.2297.pdf).
- [15] L. Koci, D.Y. Kim, J.S. de Almeida, M. Mattesini, E. Isaev, R. Ahuja, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 345218
- [16] L. Gerward, J. Staun Olsen, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 259–264.
- [17] R. Shirley, M. Kraft, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 075111
- [18] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid, *Phys. Rev. B* 52 (11) (1995)7771.
- [19] A. Amtout, R. Leonelli, *Phys. Rev. B* 51 (11) (1995) 6842.
- [20] O. Boussoum, « Etude de l’effet d’une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d’une cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [21] T. Mahmood, C. Cao, W.S. Khan, Z. Usman, F.K. Butt, S. Hussain, *Physica B* 407 (2012) 958–965.

- 
- [22] D.G. Isaak, J.D. Carnes, O.L. Anderson, H. Cynn, E. Hake, *Phys. Chem.Miner.* 26 (1998) 31–43.
- [23] M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* 14 (4) (1976) 1670.
- [24] L. Gerward, J. Staun Olsen, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 259–264.
- [25] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1, John Willey & Sons, New York, 1963.

*Conclusion*

*Générale*

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) et optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composés  $\text{TiO}_2$  par la technique pseudo potentielle dans le cadre de la (DFT). Deux 'approximation, gradient généralisée (GGA-PBE) et (HSE06), sont utilisées qui sont implémentées dans le code CASTEP.

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés. Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électroniques en précisant la structure de bande qui confirme la nature de gap des composés  $\text{TiO}_2$ , pour la phase cubique indirect et la phase rutile direct. Les DOS nous ont permis de scruter les différents modes de coordination des composés.

Par ailleurs, nous avons calculé les propriétés élastiques des composés  $\text{TiO}_2$  en utilisant les deux 'approximation : GGA et HSE06. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes expérimentaux et théoriques existantes.

Afin d'étudier le comportement des semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$ , nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction. Nos résultats sont conformes aux résultats expérimentaux et théoriques.

Finalement, l'utilisation du code CASTEP s'avère un code de calcul très puissant qui permet la prédiction de toutes les propriétés physiques des matériaux.

## ملخص :

بواسطة برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرنة و الميكانيكية للمركب ثنائي اوكسيد التيتان  $TiO_2$  ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لأجل حساب كمون التبادل والترايط ( $V_{xc}$ ) بهدف حساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة)، الإلكترونية (عصابات الطاقة، وكثافة الحالات) ، الخصائص المرنة (معاملات المرنة، وثوابت المرنة) ومن أجل تحسين حساب بنية عصابات الطاقة استعملنا طريقة تقريب (HSE06) والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: انصاف النوافل (TCO) الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية. DFT,CASTEP.

## Résumé :

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potential, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales, électroniques, et optique de composé dioxyde de titane  $TiO_2$  on a utilisé l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE), pour calculer le potentiel d'échange et corrélation à l'objectif du calculer des propriétés structurelles (constant de maille), les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états), les propriétés élastiques (les constantes élastiques, les module élastiques) et pour améliorer le calcul de la structure de bande on utilise l'approximation (HSE06). Les résultats obtenus en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés: propriétés semi-conductrices (TCO) des propriétés structurales électronique et optiques, (DFT), code CASTEP.

## Abstract :

Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo-potential, which is based on density functional theory (DFT), we calculate the properties of the structural, electronic, mechanical and optical of compound ( $TiO_2$ ) have used the generalized gradient approximation (GGA-PBE) to calculate the exchange and correlation potential ( $V_{xc}$ ) for calculating structural properties (grid constant), electronic properties (band structure and density of states), elastic properties (elastic constants, the elastic modules), to improve the calculation of the band structure is used HSE06 approximation. And the results obtained agreement experimental and theoretical results available.

Key words: semi-conductor, (TCO), properties: structural, electronic and optical. (DFT), CASTEP.