MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences
Département de Physique

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE: Physique

OPTION: Nanophysique

Présenté par:

TERRANTI NOUREDDINE

Étude par méthodes DFT et différences finies des propriétés vibrationnelles des films minces rutile TiO_2 et Pt/TiO_2

Soutenu le 17/07/2022, devant le jury composè de

LAMROUS	Omar	Professeur	UMMTO	Président
BOUZAR	Hamid	Professeur	UMMTO	Examinateur
SAAD	Farida	Maître de Conférences	UMMTO	Encadreur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, je tiens à remercier son ancien directeur monsieur BOUZAR Hamid et son nouveau directeur A. Mezeghrane pour leurs accueil. Notre prise en charge a fait de notre passage au LPCQ une expérience enrichissante sur tous les plans. Qu'il trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude..

Je tiens tout particulièrement à remercier ma directrice de mémoire Madame Farida SAAD, qui a contribué à nourrir ma curiosité, et qui, je n'en doute pas, restera des sources d'inspiration. Je tiens à la remercier pour son suivi quotidien, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'elle m'a témoigné. Je tiens à la remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout au long de mon travail .

Je tiens également à remercier le Professeur Omar LAMROUS, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour ses conseils avisés.

Je n'oublierais pas d'exprimer ma gratitude à Monsieur H.Bouzar,Professeur à l'UMMTO, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail, en sa qualité de membre du jury en tant qu'examinateur, et pour toute la minutie et la patience dont il a fait preuve.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation, spécialement durant mon cycle de master, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés de grands enseignants qui n'hésitaient pas à offrir tout leur savoir.

Je ne voudrais pas clore ces remerciements sans mentionner mes parents et à qui je dédie ce travail, pour leur soutien moral constant; notamment lors de la réalisation de ce travail. Enfin,mes ultimes remerciements seront adressés à mon frère Adem, ma sœur Cilya et mes chers proches pour leur aide, leurs encouragements, sans oublier à saluer mes amis(e) trés pour les bons moments que nous avons partagé ensemble durant ces années d'étude et leur présence au moment où j'en avais le plus besoin.

Table des Matières

Remerciements . . . ii
Table des Matières . . . ii
Liste des Figures . . . iii
Liste des Tableaux . . . iv

Introduction **v**

1 Approche théorique et méthodologie: **2**
1.1 Fondement théorique . . . 2
1.1.1 Équation de Schrödinger . . . 2
1.1.2 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer . . . 3
1.1.3 Approximation du champ moyen: approche de Hartree . . . 3
1.1.4 Approche de Hartree-Fock . . . 3
1.1.5 Théoremes de Hohenberg-Kohn . . . 4
1.1.6 Les équations de Kohn-Sham . . . 4
1.2 Implémentation de la DFT . . . 5
1.2.1 Énergie d'échange et corrélations . . . 5
1.2.2 Pseudopotentiels . . . 6
1.3 Outils et détails numériques . . . 6
1.3.1 VASP . . . 6
1.3.2 Phonopy . . . 7

2 Étude des propriétés du Massif Rutile TiO_2 **10**
2.1 Étude préliminaire . . . 10
2.1.1 Notions de cristallographie . . . 10
2.1.2 Détermination des paramètres de maille du rutile TiO_2 . . . 11
2.2 Propriétés électroniques . . . 12
2.2.1 Structure de Bandes d'énergie . . . 12
2.3 Propriétés vibrationnelles . . . 13
2.3.1 Courbes de dispersion des phonons dans le massif rutile TiO_2 . . . 13
2.3.2 Résultats et discussion . . . 14

3 Étude des propriétés vibrationnelles des films minces rutile TiO_2 et Pt/TiO_2 **17**
3.1 Construction de la surface (110) du rutile TiO_2 . . . 17
3.2 Technique de la supercellule . . . 17
3.3 Relaxation du slab (110) rutile TiO_2 . . . 18
3.4 Propriétés vibrationnelles de la couche mince rutile TiO_2 (110) . . . 19
3.5 Substitution d'un atome de titane par un atome de platine . . . 21
3.5.1 Propriétés vibrationnelles de la couche mince Pt/TiO_2 . . . 22

Conclusion **23**

Liste des Figures

1.1 *Organigramme du calcul "self−consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.* 5
1.2 *Évolution de l'énergie totale du massif TiO_2 en fonction du maillage en points-k* 7
1.3 Schéma représentant les différents étaps de work methode de phonopy. 9

2.1 *La maille élémentaire du rutile TiO_2* 10
2.2 *Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a.* 11
2.3 *Structure de bandes d'énergie TiO_2 à l'état massif* 13
2.4 *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile suivant les directions [ξ00], [ξξ0] et [00ξ] déterminée par diffusion inélastique de neutrons [33]* 14
2.5 *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile en utilisant $GGA-PBE$ a)sans NAC, b) avec NAC* 15
2.6 *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile en utilisant $GGA-PBEsol$* . . 16

3.1 *modélisant la surface (110) du dioxyde de titane* 17
3.2 *Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)* 18
3.3 *Courbes de sispersions des phonons dans le slab (110) du rutile TiO_2* 19
3.4 *La structure atomique de la surface (110) avec un platine en subsrface* 21
3.5 *Courbes de dispersions des phonons dans le slab (110) du rutile TiO_2 avec un atome de platine en subsurface* 23

Liste des Tableaux

2.1 *Paramètres structuraux du bulk rutile TiO_2* 12
2.2 *Comapraison du gap obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale* 12
2.3 *Fréquences au point Γ de TiO_2 rutile en utilisant $GGA-PBEsol$* 16

3.1 *Distances inter-atomiques après relaxation.* 19
3.2 *Fréquences des vibrations au point Γ du slab (110) TiO_2* 21
3.3 *Fréquences des vibrations au point Γ du système Pt/TiO_2* 23

Introduction

En raison de leurs nombreuses propriétés optiques, électroniques et mécaniques importantes sur le plan technologique, les oxydes de métaux de transition ont attiré une attention accrue de la part des chercheurs au cours des dernières années. Leurs propriétés optiques, électroniques et mécaniques sont appropriées pour une large gamme d'applications. Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau multifonctionnel et un semi-conducteur très important qui présente de nombreuses propriétés d'oxydes plus complexes, disponible et bien caractérisé expérimentalement, avec une large gamme d'applications. Ses applications industrielles courantes [1] sont nombreuses et variées, allant des peintures, la détection des gaz à l'électronique ou à l'optique. Récemment, un grand intérêt pour ce matériau dans des domaines plus récents tels que la catalyse hétérogène avec la séparation photocatalytique de l'eau [2] ou, de loin, la dégradation de molécules organiques dans l'air ou les eaux polluées . Au cours des dernières décennies, une attention croissante a été portée sur la modification de la surface du TiO_2 avec des molécules dans le but de garantir un meilleure stabilité de ces surfaces.

C'est dans ce contexte que vient s'inscrire le travail que nous présentons ici, qui traite l'effet de substitution d'un atome de titane par un atome de platine (Pt) sur la stabilité de la surface (110) du dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile. c'est une étude dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en conjonction avec la méthode du pseudo-potentiel en $pre-process$ pour l'étude des relaxations des systèmes, suivie en $post-process$ d'une étude avec la méthode des différences finies pour la détermination des propriétés vibrationnelles des structures considérées. Ce manuscrit contient trois chapitres dont le premier présente les fondements théoriques de la DFT. Les méthodes ab initio permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Le deuxième chapitre constitue la première partie de nos résultats, il constitue une étude complète et détaillée des différentes propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du massif rutile TiO_2. Dans le troisième et dernier chapitre, nous étudions l'impact de la substitution de l'atome du platine sur les propriétés vibrationnelles de la couche mince (110) du rutile TiO_2.

Chapitre 1

Approche théorique et méthodologie:

Les méthodes traditionnelles utilisées dans les théories de la structure électronique de la matière se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

1.1 Fondement théorique

1.1.1 Équation de Schrödinger

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N coprs en interaction nécessite la résolution de l'équation de schrodinger:

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \tag{1.1}$$

avec:

- $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{R}_\alpha$ sont respectivement les positions des électrons et des noyaux.
- E représente l'énergie du système et $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ sa fonction d'onde.
- $\hat{H}_T$ est l'opèrateur hamiltonien définissant la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes. Les lettres en gras dans les équations correspondent à des grandeurs vectorielles.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}. \tag{1.2}$$

avec $\hat{T}_n$ et $\hat{T}_e$ sont, respectivement, les opérateurs énergies cinétiques des électrons et des noyaux, $\hat{V}_{e-n}$, $\hat{V}_{e-e}$ et $\hat{V}_{n-n}$ les énergies d'interaction élctrostatique d'origine coulombienne entre électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

1.1.2 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer[3] consiste à séparer le mouvement du noyaux de celui des électrons partant du simple constat que les électrons sont moins lourds que les noyaux.Les temps caractéristiques des mouvements des électrons sont très courts et ces derniers répondent instantanément aux mouvements des noyaux. Ainsi le problème aux valeurs propre de l'équation 1.1 se découple en deux problèmes distincts et on obtient donc une équation d'onde qui est un produit de deux fonctions d'onde électronique et nucléaire.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_n(\mathbf{R}_\alpha)\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) \tag{1.3}$$

où $\Psi_n(\mathbf{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha)$ la fonction d'onde électronique avec les atomes fixés dans leur positions $\mathbf{R}_\alpha$.

Cette approximation apporte des changements très significatifs à l'équation(1.2), car il est maintenant possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux et de considérer que l'énergie d'interaction entre noyaux est constante $\hat{V}_{n-n} = C^{ste}$.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + C^{ste} \tag{1.4}$$

On obtient donc une équation (1.4) plus sipmle que celle de départ, mais toujours très difficile à résoudre sauf dans quelques cas simples comme celui de l'atome de l'hydrogène, ce qui nécessite l'introduction d'autres approximations.

1.1.3 Approximation du champ moyen: approche de Hartree

Hartree [4] proposa en 1928 l'hypothèse du champ moyen qui consiste à modéliser les interactions coulombiennes entre électrons par un potentiel effectif V_H qui agit sur chaque électron et qui décrit l'effet moyen de tous les autres électrons. Alors, la fonction d'onde totale $\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)$ est remplacée par un produit direct des fonctions d'onde mono-électroniques et l'énergie du système sera égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(\mathbf{r}_i) \tag{1.5}$$

le potentiel de Hartree:

$$V_H(\mathbf{r}) = -\int_{R^3} \rho(\mathbf{r\prime}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r\prime}|} d\mathbf{r\prime} \tag{1.6}$$

1.1.4 Approche de Hartree-Fock

En 1930 Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne prend pas compte du principe d'exclusion de Pauli. Afin d'y remédier et de tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, il a eu l'idée de d'écrire la fonction d'onde électronique sous forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \ldots, \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \tag{1.7}$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: coefficient de normalisation.

Thomas[6] et Fermi[7, 8] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [9], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

1.1.5 Théoremes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont émis ces deux thèorèmes qui constituent la base de la DFT:

Théorème 1 *pour un potentiel externe $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ donné, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des électrons en interaction $\rho(\boldsymbol{r})$.*

Théorème 2 *La fonctionnelle de l'énergie atteint son minimum pour la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_0(\boldsymbol{r})$. Alors, l'énergie qui lui est associée correspond à l'énergie de l'état fondamental.*

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui peut s'écrire comme suit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \mathbf{dr} + F[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.8}$$

Le premier terme représente l'interaction coulombienne noyaux-électron et $F[\rho(\mathbf{r})]$ la fonctionelle de Hohenberg-Kohn qui s'écrit comme suit:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.9}$$

où $T[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ représente toutes les interactions électroniques du système.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnelle exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $\rho(\mathbf{r})$. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'etat fondamentale E_0. Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Shrodinger et de considérablement le simplifier, néanmoins il est impossible d'établir une expression analytique exacte pour la fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour un système de N électrons en interaction. Comme il est impossible d'établir une expression exacte de la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système à N électrons, Kohn et sham ont proposé une méthode élégante afin de contourner l'obstacle.

1.1.6 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [13] ont eu l'idée de considérer un système fictif sans interaction baignant dans un potentiel effectif $V_s(\mathbf{r})$, tel que la densité éléctronique correspondante soit la même que celle du système d'électrons en interaction:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.10}$$

avec:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_0[\rho(\mathbf{r})]\} + \{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]\} \tag{1.11}$$

Ainsi l'équation à N corps se transforme en N équations mono-électroniques de Shrodinger communément appellées équations de Kohn-Sham:

$$\{-\nabla i^2 + V_s[\rho(\mathbf{r})]\}\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \tag{1.12}$$

V_s étant le potentiel effectif:

$$V_s[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.13}$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.14}$$

L'ensemble des équations de Kohn-Sham ainsi obtenues doivent être résolues numériquement par un processus itératif self-consistant représenté sur la figure(1.1).

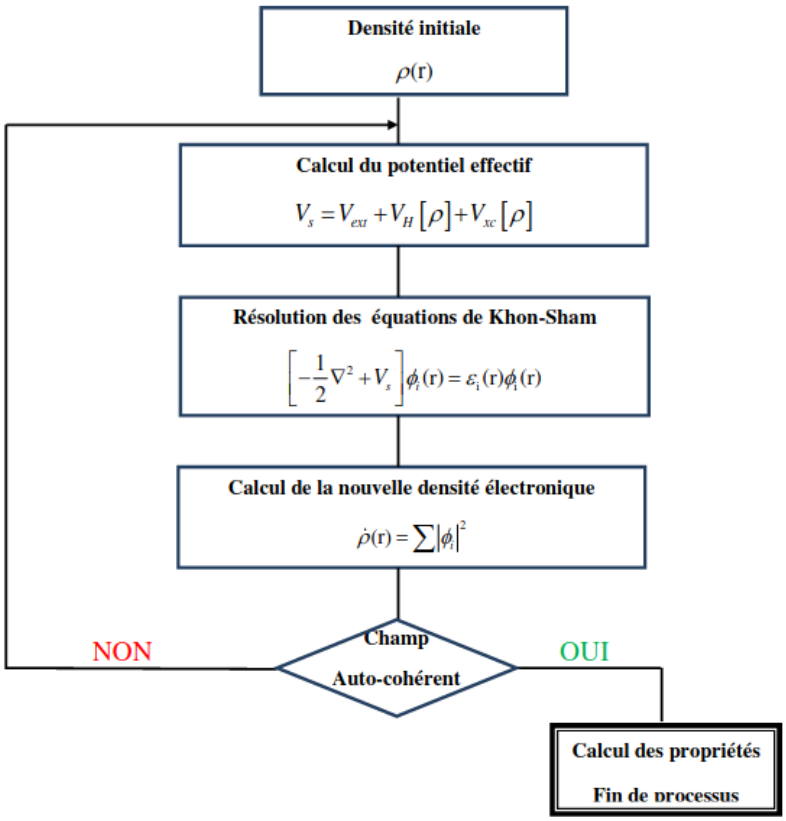

Fig 1.1: *Organigramme du calcul "self − consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.*

1.2 Implémentation de la DFT

1.2.1 Énergie d'échange et corrélations

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire (Kohn et Sham) demeure exacte dans son formalisme. la partie inconnue dans la fonctionnelle a été réduite à une fonctionnelle universelle et finalement à une énergie d'échange et corrélation E_{xc}. A ce stade, il est nécessaire d'approcher cette dernière, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Approximation de la densité locale: LDA

La LDA[1] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron, elle est considérée comme le premier degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélations. Son expression est donnée par:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \tag{1.15}$$

Cette approximation fait l'hypothèse que la densité varie lentement de sa valeur dans le cas homogène, elle traite donc un système non homogène comme étant localement homogène. Cependant, malgré l'éfficacité de cette approximation, elle ne décrit pas correctement les systèmes où la densité varie brusquement.

Approximation du gradient généralisé: GGA

La GGA[2] est considérée comme le deuxième degré d'approximation et tente de corriger les défauts de la LDA. En effet, elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélations des termes dépendant du gradient de la densité:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}),\nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{1.16}$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [14, 15] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [16].

1.2.2 Pseudopotentiels

Les électrons de cœur sont très localisés autour du noyau, ainsi, ils peuvent être considérés comme inertes et que seuls les électrons de valence interviennent dans les interactions interatomiques. Cette approximation est appelée approximation de cœur gelé[3]. Il existe plusieurs formes de pseudopotentiels, ceux standards ou à norme conservée et ceux ultrasofts (contrainte de conservation de la norme relâchée) dits de Vanderbilt [18]. Après l'introduction de ces derniers, la méthode PAW (Projector Augmented Wave) a été développée par Blöchl [19], elle permet de construire la base atomique des atomes et adoucit les fonctions d'ondes de valence en limitant les oscillations pour faciliter les calculs.
Ces deux approches sont implémentées dans le code VASP [4] avec lequel nous avons effecté nos calculs.

1.3 Outils et détails numériques

1.3.1 VASP

Nos calculs ont été éffectués avec le code VASP [21] installé sur le cluster "**Aselkam**"au niveau du Labortoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'UMMTO. Le code VASP [21] est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de l'état solide qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW.

[1] Local Density Approximation
[2] Generalized Gradient Approximation
[3] frozen core approximation
[4] Vienne Ab initio Simulation Package

L'étude de l'évolution de l'énergie du massif TiO_2 en fonction du nombre de points k, a montré que pour des valeurs trop faibles de ce dernier, l'énergie du système peut varier fortement. En revanche, l'augmentation de la densité de points k augmente le temps de calcul dans la recherche de l'autocohérence mais une bonne précision sur la valeur de l'énergie totale demande une densité de points k relativement importante. Un bon compromis entre vitesse/précision des calculs est d'utiliser une grille de (6×6×8) comme on peut le voir sur la figure (1.2).

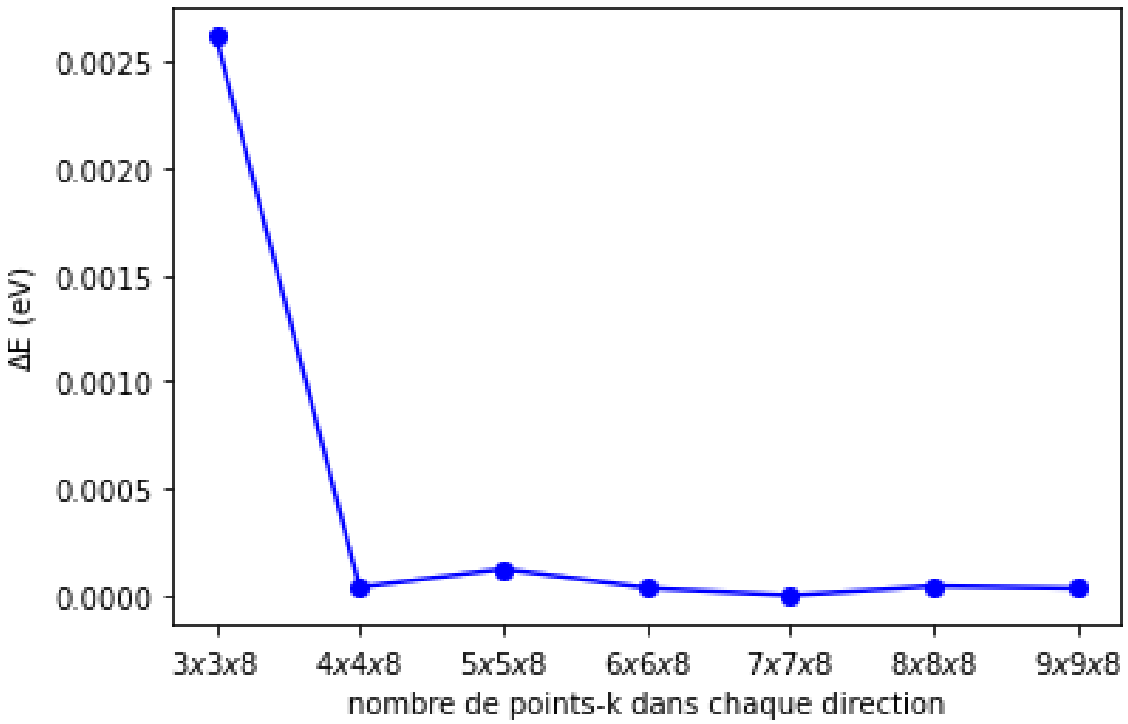

Fig 1.2: *Évolution de l'énergie totale du massif TiO_2 en fonction du maillage en points-k*

Pour l'énergie de coupure E_{cut}, les résultats d'optimisations ainsi que les références de plusieurs autres études théoriques dont a fait l'objet le rutile TiO_2, ont montré que $E_{cut} = 520$ eV est suffisante comme limite maximale de la taille de la base d'ondes planes.

1.3.2 Phonopy

Phonopy [22] est un paquage open source qui permet de calculer les propriétés vibrationnelles (phonons) des cristaux et leurs propriétés thermodynamiques qui en découlent. Le code de calcul Phonopy permet de résoudre les équations de l'approximation harmonique.

Calculs dans le cadre de l'approximation harmonique

les vibrations dans les réseaux cristallins résultent du déplacement des ions du réseau autour de leurs positions d'équilibre. Le calcul des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la dérivée seconde de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes. Pour un cristal à trois dimensions constitué de N atomes, l'hamiltonien est donné par:

$$_H = \sum_{i=1}^{N} \frac{(P_i)^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(r_i, r_j). \tag{1.17}$$

ou P_i : l'impulsion de l'ion

$\Phi(r_i, r_j)$:l'énergie de l'interaction

avec $\Phi(r_i, r_j)$ dépend seulement de la distance relative. En faisant le dl de $\Phi(r_i, r_j)$ autour du point d'équilibre ; R_i, R_j devient:

$$\Phi(r_i, r_j) = \frac{1}{4}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta}(u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta)\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}(R_i - R_j) \tag{1.18}$$

on obtient l'hamiltonien suivant:

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{(P_i)^2}{2m_i} + \frac{1}{4}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta}(u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta)\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}(R_i - R_j) \tag{1.19}$$

A partir de l'équation 1.18 du potentiel $\Phi(r_i, r_j)$ on a

$$\Phi(r_i, r_j) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta}(u_i^\alpha u_j^\beta - u_i^\alpha u_j^\beta)K_{\alpha\beta}(R_i - R_j) \tag{1.20}$$

ou

$$K_{\alpha\beta}(R_i - R_j) = \frac{\partial^2\Phi(r_i - r_j)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \tag{1.21}$$

et la Matrice $[M]$ est construite à partir des élements $k_\alpha(R_i - R_j)$ comme suite:

$$M_{\alpha\beta}(R_i - R_j) = [\delta_{ij}\sum_{l} K_{\alpha\beta}(R_i - R_j)] - K_{\alpha\beta}(R_i - R_j) \tag{1.22}$$

et en injectant cette expression dans l'équation $\Phi(r_i, r_j)$1.18

$$\Phi(r_i, r_j) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta}(M_{\alpha\beta}(R_i - R_j) \tag{1.23}$$

nous obtenons l'équation de mouvement suivante :

$$P_i^\alpha = m\ddot{u}_i^\alpha(t) = F_{ij}^\alpha = -\frac{\partial H}{\partial u_i^\alpha} = -\sum_{j}\sum_{\beta} M_{\alpha(}R_i - R_j)u_j^\beta \tag{1.24}$$

où

$$F_j^\beta = \sum_{\beta} M_{\alpha(}R_i - R_j)u_j^\beta \tag{1.25}$$

c'est l'expression de la force qui agit sur l'atome i dans la direction α lorsque l'atome j se déplace dans la direction β.

On cherche des solutions de ces équations sous forme d'ondes de Bloch et après substitution de ces solutions dans l'équation (1.24), on trouve:

$$mw^2 A_\alpha \exp^{i\,(K.R_i - wt)} = -\sum_{j}\sum_{\beta} M_{\alpha(}R_i - R_j)A_\beta \exp^{i\,(K.R_i - wt)} = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(K)A_\beta \tag{1.26}$$

- m:la masse de l'atome
- ω: la fréquance propre

- A_α: l'amplitude relative de déplacement des atomes

Ou $D_{\alpha\beta}(K)$ est la matrice dynamique. Il vient:

$$-F_{ij}^{\alpha} = mw^2 A_\alpha = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(K) A_\beta \tag{1.27}$$

avec

$$D_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \tag{1.28}$$

de l'équation (1.26):

$$\left\{ \begin{array}{c} \sum_\beta D_{\alpha\beta}(K) A_\beta - mw^2 A_\alpha = 0 \\ \sum_\beta [D_{\alpha\beta}(K) A_\beta - mw^2 \delta_{\alpha\beta}] A_\beta = 0 \end{array} \right\} \tag{1.29}$$

Le système d'équations ainsi obtenu,n'admet de solutions non triviales que si le déterminant correspondant est nul:

$$|D_{\alpha\beta}(K) - mw^2 I| = 0 \tag{1.30}$$

les valeurs propres de cettes équations correspondent aux fréquences de vibrations recherchées.

Mode d'utilisation du logiciel Phonopy

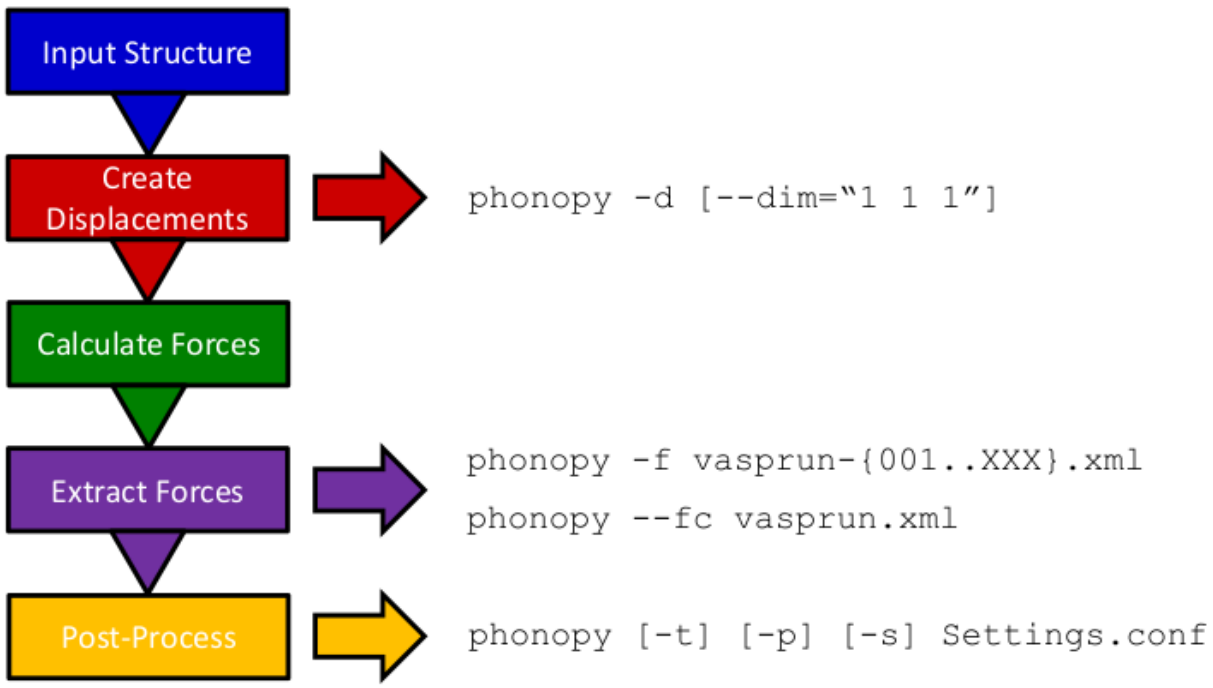

Fig 1.3: Schéma représentant les différents étaps de work methode de phonopy.

Chapitre 2

Étude des propriétés du Massif Rutile TiO_2

2.1 Étude préliminaire

Dans le but d'estimer la performance des traitements DFT (VASP) et post-process (Phonopy) sur la détermination des propriétés vibrationneles des films minces TiO_2 et $Pt - TiO_2$. Dans le premièr temps un test de convergences aura effectué, dans le but, de valider le formalisme en question. Ainsi, ce chapitre est affecté à la présentation des résultats des calculs effectués pour l'étude du TiO_2 à l'état massif, passant des propriétés structurales et électroniques aux propriétés vibrationnelles.

2.1.1 Notions de cristallographie

Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane [23]. C'est un minéral quadratique qui cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les paramètres expérimentaux de sa maille conventionnelle sont a = 4.65 Ået c = 2.961 Å.

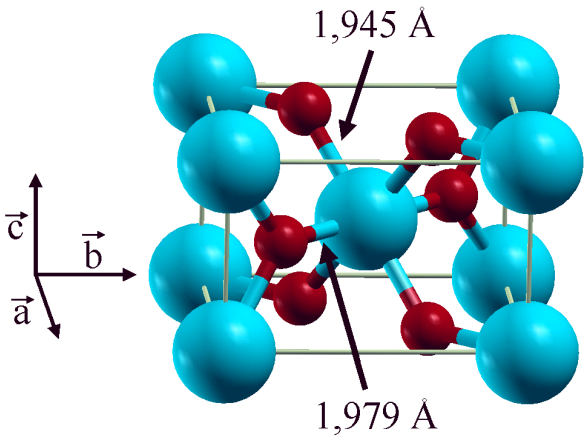

Fig 2.1: *La maille élémentaire du rutile TiO_2*

La cellule unitaire contient 6 atomes, deux atome de Titane et quatre atomes d'Oxygéne qui s'arrangeant de la manière suivante: chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement altéré par un atome d'oxygène ou chaque cation Ti^{+4} est lié (entouré) à six anions d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane. Avec quatre liaisons Ti–O courtes (1.69 $\AA$) et deux liaisons plus longues (2.005 $\AA$), *ie*, L'enchaînement

de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets (figure2.1). La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille a=b et c, et un paramètre interne u=0.304$\mathring{A}$. Les positions des atomes Ti et O sont:

$$Ti_1 = (0,0,0)\ ,\ Ti_2 = (1/2,1/2,1/2)$$
$$O_1 = (u,u,0)\ ,\ O_2 = (-u,-u,0)$$
$$O_3 = (1/2+u,1/2-u,1/2)\ ,\ O_4 = (1/2-u,1/2+u,1/2)$$

2.1.2 Détermination des paramètres de maille du rutile TiO_2

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue la première étape dans notre travail, car toutes les propriétés vibrationnelles sont reliées à la distribution des atomes.

La figure (2.2) montre le comportement de l'énergie totale du dioxyde de titane en volume, en fonction de paramètre cristallin a.

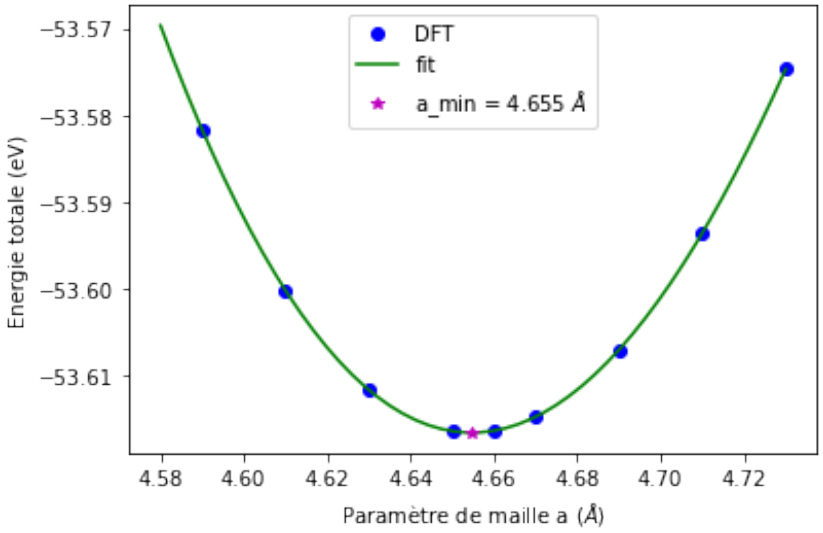

Fig 2.2: *Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a.*

Un simple *fit* des courbes a permis de retrouver les valeurs regroupées dans le tableau (2.1). Celui ci montre que les résultats obtenus sont en très bon accord avec plusieurs autres études théoriques et expérimentale.

Le paramètre minimisant l'énergie du système en utilisant le pseudopotentiel paw4 est égal à 4.665 Å, alors qu'une légère amélioration de la valeur du paramètre de maille a a été constatée en utilisant le pseudopotentiel Ti_{pv}: paw10 où l'on retrouve une valeur de 4.655 Å.

Le choix d'une précision élevée vient du fait que cette valeur conditionne l'ensemble des autres; il est donc nécessaire d'avoir un résultat précis bien que cela se fait au détriment du temps de calcul.

Paramètres de maille de TiO_2	a(Å)	c (Å)	u (Å)	c/a
Expérimentales [24]	4.594	2.959	0.305	0.64
Optimisés paw4	4.665	2.969	0.305	0.636
paw10	4.655	2.971	0.305	0.638
GGA-PW91(paw4) [25]	4.649	2.972	0.304	0.640
GGA-PW91(paw10) [25]	4.642	2.973	0.305	0.640
GGA(paw4) [26]	4.647	2.968		0.639
GGA(paw10) [26]	4.643	2.965		0.639
PBE(paw) [27]	4.603-4.649	2.945-2.971		0.640
PBE(paw10) [28]	4.60	2.96		0.64
LDA (PZ) [29]	4.653	2.965	0.305	0.637
LDA (LCAO) [30]	4.622	2.983	0.304	0.645

Tableau 2.1: *Paramètres structuraux du bulk rutile TiO_2 .*

2.2 Propriétés électroniques

les matériaux présentent une diversité des propriétés électroniques remarquables ,la compréhension des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur.

2.2.1 Structure de Bandes d'énergie

Dans la physique des solides, la théorie des bandes détermine les énergies possibles d'électrons, en permettant de comprendre la notion de conductivité.

La structure de bande du massif rutile TiO_2 permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie du réseau réciproque.

Cette structure de bande a été calculée dans la zone de Brillouin en suivant le chemin des points de haute symétrie Γ-X-M-Γ-Z-R-A-Z|X-R|M-A [31]. La structure de bandes (figure 2.3) montre la présence d'un gap énergétique direct situé au point Γ du réseau réciproque et que les bandes de conduction et de valence possèdent respectivement, un minimum et un maximum au niveau du point de haute symétrie Γ. Le tableau (2.2) affirme que la valeur du gap obtenu est en très bon acord avec différentes études théoriques.

Réference	Notre travail paw4	Notre travail paw10	Perron et al. paw4[25]	Perron et al. paw10[25]	Mo et al. [30]
gap (eV)	1.67	1.87	1.65	1.80	1.87

Tableau 2.2: *Comapraison du gap obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale*

Une nette amélioration a été remarqué dans la valeur du gap lorsque le pseudopotentiel Ti_{pv} est utilisé (figure 2.3).

Notons tout de même que la valeur du gap calculé ici est sous-estimée par rapport aux références expérimentales (3.0 eV)[32]. Ce désaccord, fortement cité dans la littérature disponible sur le TiO_2, est dû au mauvais traitement des électrons $3d$ du titane par le formalisme DFT, pour contourner ce problem il est donc recommandé l'utilisation du formalismeDFT+U. Néanmoins, notre étude ne necissite pas l'utilisation de la DFT+U car on ne s'intéresse qu'aux interactions entre atomes.

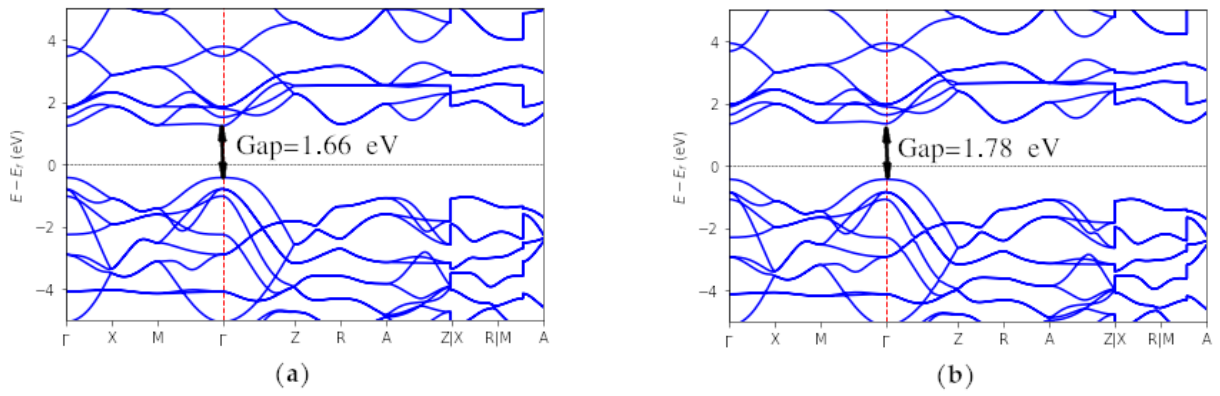

Fig 2.3: *Structure de bandes d'énergie TiO_2 à l'état massif*

2.3 Propriétés vibrationnelles

La connaissance des propriétés issues des phonons nécessite l'utilisation de la méthode des différences finies ou celle de perturbation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Les calculs permettent l'estimation des forces résultantes des petits déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre (ou les petites perturbations sur les positions atomiques), et donc la détermination de la matrice dynamique menant au calculs des fréquences de vibrations.

2.3.1 Courbes de dispersion des phonons dans le massif rutile TiO_2

Les cristaux à N atomes par maille possèdent 3N branches de phonons. Les modes de vibrations se répartissent en 3 branches acoustiques et en (3N - 3) branches optiques. Pour des cristaux ne possédant qu'un atome par maille, il n'y a donc que des branches acoustiques. De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Un moment dipolaire électrique est associé aux vibrations optiques dans les matériaux polaires. Ces vibrations correspondent aux (3N - 3) branches supérieures des courbes de dispersion de phonons, dont la dérivée est nulle au centre de la zone de Brillouin. Leur dénomination optique vient du fait que dans un cristal polaire tel que le TiO_2, ces modes peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques. Pour un mode optique, les ions vibrent en opposition de phase : les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement. Les vibrations acoustiques correspondent aux trois branches inférieures, dont la fréquence s'annule au centre de la zone de Brillouin. Pour ces modes, les ions se déplacent en phase. De même, les phonons acoustiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LA et TA respectivement. Il y a une branche LA et deux branches TA qui peuvent être éventuellement dégénérées.

La dispersion des modes optiques près du centre de la zone de Brillouin a une dérivée nulle. On peut donc considérer que le vecteur d'onde réduit $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ lorsqu'on s'intéresse à ces modes. Pour les modes acoustiques, la pente des courbes de dispersion au voisinage du centre de la zone de Brillouin, qui est non nulle, est la vitesse du son (longitudinale ou transverse). La diffusion par les modes acoustique est connue sous le nom de diffusion Brillouin.

La maille primitive du rutile possède deux groupements TiO_2 (donc 6 atomes) par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles (3 x 6 - 3). La théorie des groupes donne la

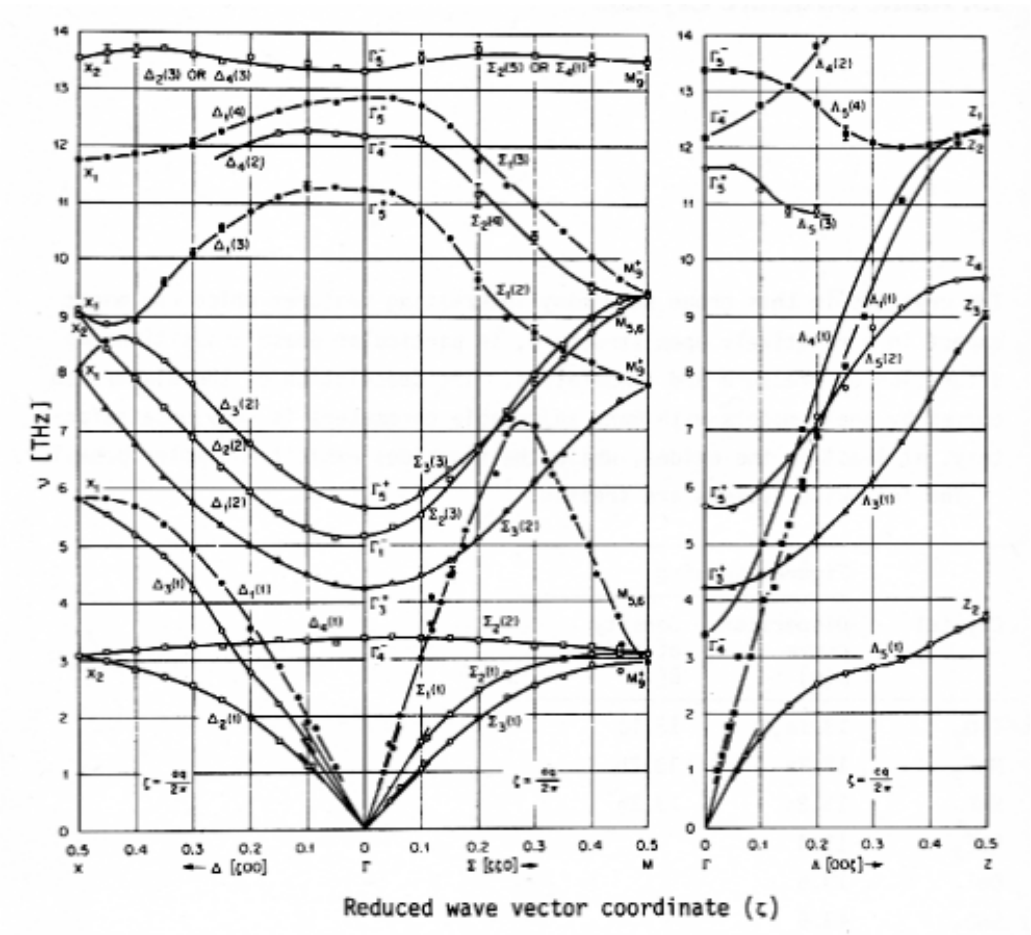

Fig 2.4: *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile suivant les directions [ξ00], [ξξ0] et [00ξ] déterminée par diffusion inélastique de neutrons [33]*

représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques du rutile:

$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1Eg + 3E_u$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes $1A_{1g}$, $1B_{1g}$, $1B_{2g}$ et $1Eg$, les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode $1A_{2g}$ est silencieux [34].

2.3.2 Résultats et discussion

Dans le but d'étudier la stabilité structurale du massif TiO_2, les calculs ont été effectués avec deux types de fonctionnelle d'échange et corrélations: $GGA - PBE$ et $GGA - PBEsol$.

Résultats de calculs avec $GGA - PBE$

La courbe de dispersion des phonons TiO_2 obtenue (figure 2.5$-a$) montre que les modes optiques LO et TO ne sont pas séparés au niveau du point Γ et qu'il y a apparition de quelques fréquences imaginaires (négatives). Ceci est due au caractère polaire du TiO_2 car ce dernier est un cristal ionique. Pour un tel système, les vibrations de grande longueur d'onde entraînent l'apparition d'un champ eléctromagnétique macroscopique, qui n'est pas décrit dans l'approche basée sur les supercellules considérée dans le code phonopy.

Pour contourner ce problème, il faut effectuer une correction de terme non analytique (NAC) en calculant la charge effective de Born. Pour cela, on utilise la méthode implémentée dans

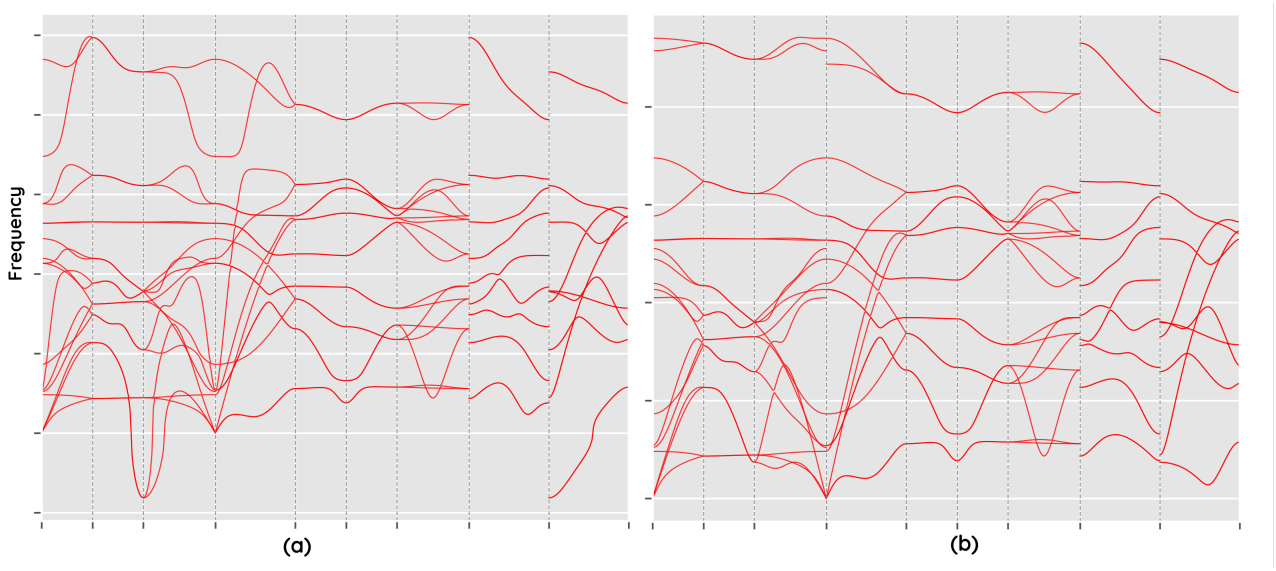

Fig 2.5: *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile en utilisant $GGA - PBE$ a)sans NAC, b) avec NAC*

le code phonopy en utilisant la commande *phonopy-vasp-born | tee BORN*. La figure 2.5−*b* montre qu'après la correction non analytique, il ya eu le splitting des branches optiques LO et TO ainsi que la disparition des fréquences imaginaires.

Résultats de calculs avec $GGA - PBEsol$

La fonctionnelle $GGA - PBEsol$ est construite à partir de $GGA - PBE$ pour améliorer le calcul de différentes propriétés des solides (paramètre de maille, Bulk modulus...).

Cependant, en utilisant la formalisme $PAW - PBEsol$, nous avons obtenu une courbe de dispersion (figure 2.6) montrant la stabilité du système bulk rutile TiO_2.

De ce fait, dans la suite de notre travail nous avons utilisé cette dernière fonctionnelle.

Le tableau fig2.3 montre qu'il n y a pas de fréquences négatives à l'exeption de trois fréquences négligeables au niveau du point Γ et qui sont dues au mouvements de translation. Notons que les fréquences obtenues sont en bon accord avec d'aures études théoriques et expérimentales [35].

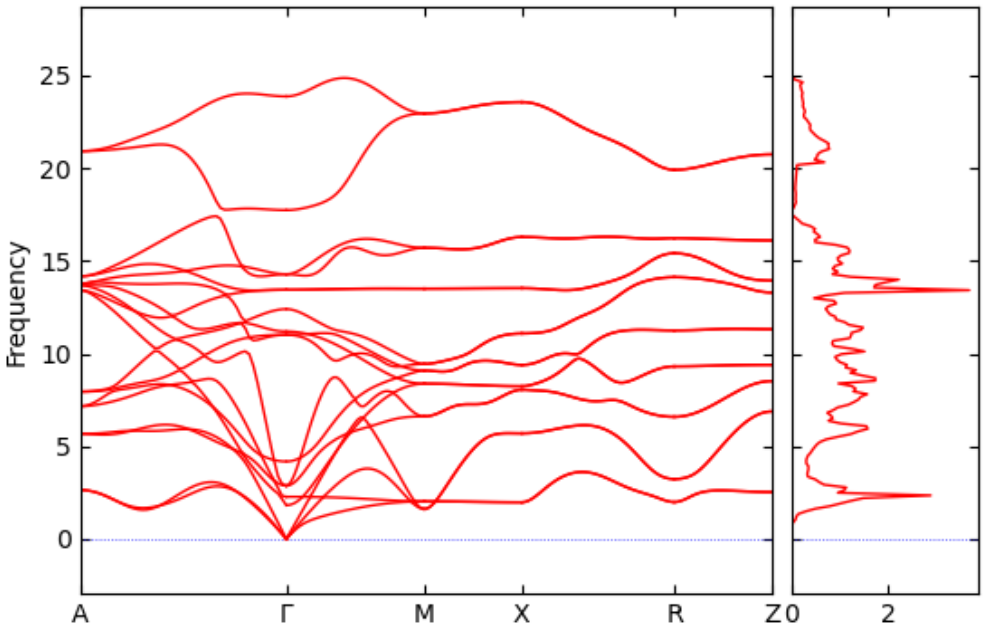

Fig 2.6: *Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile en utilisant $GGA - PBEsol$*

modes	fréquences(THz)	fréquences(2π)	fréquences(cm^{-1})	fréquences(MeV)
1 f	23.470338 THz	147.468480 2π	782.886167 cm^{-1}	97.065549 meV
2 f	17.375648 THz	109.174418 2π	579.589220 cm^{-1}	71.859931 meV
3 f	14.405952 THz	90.515269 2π	480.530833 cm^{-1}	59.578252 meV
4 f	14.405671 THz	90.513501 2π	480.521450 cm^{-1}	59.577088 meV
5 f	13.173252 THz	82.769981 2π	439.412364 cm^{-1}	54.480209 meV
6 f	13.173249 THz	82.769965 2π	439.412279 cm^{-1}	54.480199 meV
7 f	12.211421 THz	76.726623 2π	407.329156 cm^{-1}	50.502397 meV
8 f	10.966880 THz	68.906937 2π	365.815719 cm^{-1}	45.355385 meV
9 f	10.655484 THz	66.950381 2π	355.428680 cm^{-1}	44.067556 meV
10 f	10.655348 THz	66.949527 2π	355.424147 cm^{-1}	44.066994 meV
11 f	4.322080 THz	27.156427 2π	144.169054 cm^{-1}	17.874691 meV
12 f	2.657192 THz	16.695628 2π	88.634374 cm^{-1}	10.989266 meV
13 f	2.656325 THz	16.690183 2π	88.605467 cm^{-1}	10.985682 meV
14 f	2.542758 THz	15.976621 2π	84.817279 cm^{-1}	10.516006 meV
15 f	2.378167 THz	14.942463 2π	79.327106 cm^{-1}	9.835311 meV
16 f/i	0.000461 THz	0.002896 2π	0.015376 cm^{-1}	0.001906 meV
17 f/i	0.001631 THz	0.010247 2π	0.054399 cm^{-1}	0.006745 meV
18 f/i	0.002001 THz	0.012573 2π	0.066746 cm^{-1}	0.008275 meV

Tableau 2.3: *Fréquences au point Γ de TiO_2 rutile en utilisant $GGA - PBEsol$*

Chapitre 3

Étude des propriétés vibrationnelles des films minces rutile TiO_2 et Pt/TiO_2

Le dioxyde de titane est très utilisé dans de nombreux domaines, partant des applications quotidiennes jusqu'aux dispositifs technologiques. La plupart de ces applications présentent des phénomènes en surface, donc il est crucial de connaître la caractérisation de la surface pour bien définir ses propriétés qui varient fortement en fonctiondes orientations cristallographiques.

3.1 Construction de la surface (110) du rutile TiO_2

Le clivage du massif rutile $Ti0_2$ dans la direction (110) donne naissance à une nouvelle maille élémentaire avec des nouveaux paramètres tel que $a = a_b \times \sqrt{2}$=6.58$\mathring{A}$ et c =2.96$\mathring{A}$ [1] dans les direction [0 0 1] et [1 $\bar{1}$ 0],respectivement. La distance inter-couche (plans réticulaires)$d_{hkl} = a\sqrt{2}/2$ soit d_0=3.30 $\mathring{A}$. Notons que les paramètres de maille utilisés pour définir le slab du rutile sont ceux optimisés pour le *bulk*.

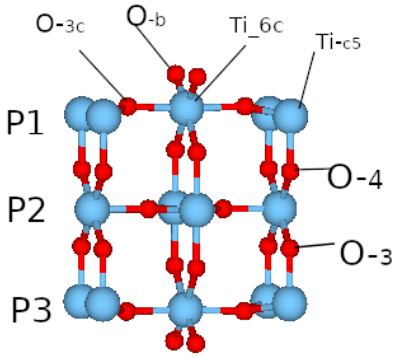

Fig 3.1: *Exemple de slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane formée par trois plans atomiques*

Le changement dans les paramètres a conçu une modification dans les coordonnées des atomes dans la nouvelle maille élémentaire. Elle contient six atomes: deux atomes de Titane et quatres atomes d'Oxygène avec deux coordinations différentes pour chaque type d'atomes: un Oxygène de surface tri-coordonné situe sur le plan du surface noté O_{3c} et un bridging oxygène (pontant), bicordonné symbolisé par O_b situé à une distance 2$\mathring{A}$ au-dessus du plan de surface. Le Ti_{6c} est un Titane hexacoordonné n'est pas directement accessible puisqu'il se trouve sous les oxygènes pontants et le deuxième Ti pentacoordiné noté Ti_{5c} se situe dans le même plan que O_{3c} avec une liaison apicales coupée lors de créations de la surface. La figure 3.1 présente un slab composé de 3 plan principaux qui sont un mixte de titane et d'oxygènes et deux plans secondaires d'oxygène purs entre les plans principaux à des distances de 1.28$\mathring{A}$ et 2.00$\mathring{A}$ respectivement.

3.2 Technique de la supercellule

La technique de la supercellule consiste à introduire un vide entre les slabs suivant la direction z pour contourner le problème de brisure de symétrie. On construit donc une supecellule

[1] a_b est le paramètre de maille du bulk

constituée d'un slab de 3 plan du type $/O/Ti-O/O/$ plus une distance de vide de $12\mathring{A}$. La figure 3.2 illustre la supercellule considérée.

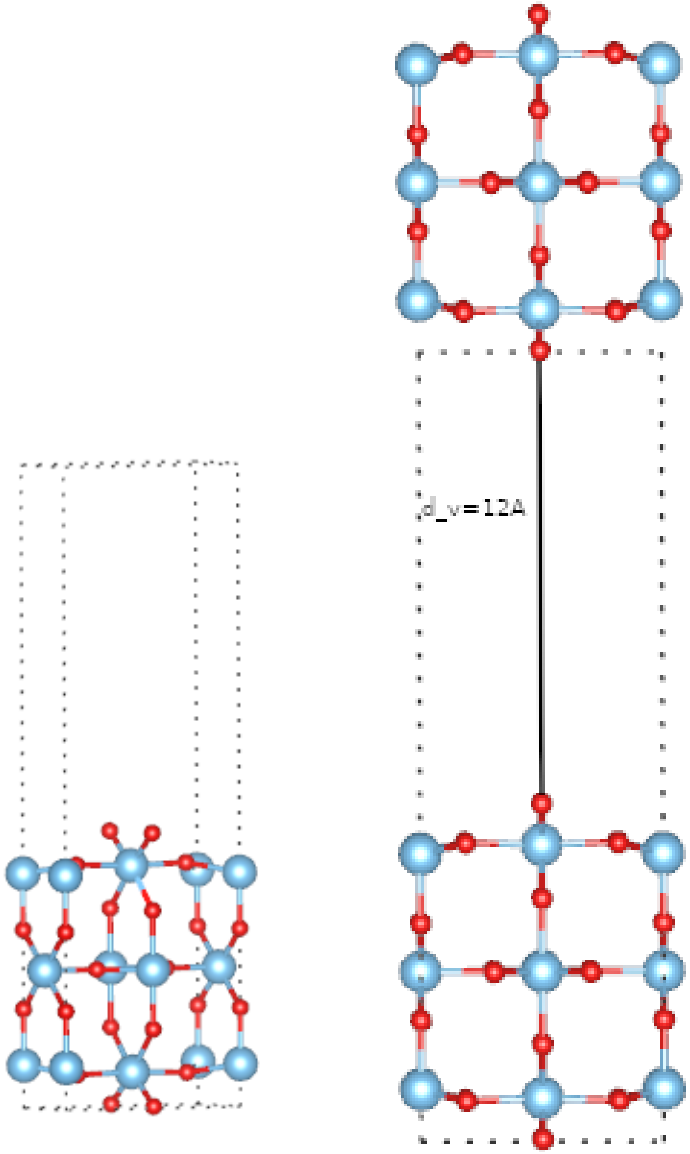

Fig 3.2: *Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)*

3.3 Relaxation du slab (110) rutile TiO_2

La relaxation du thin film rutile TiO_2 est faite par étapes: dans un premier temps on laisse relaxer les plans supérieur et inférieur tout en fixant les atomes du plan de milieu en mode bulk, par la suite, on procède à la relaxation de tout le système. La relaxation a engendré un chagement des distances entre les atomes coordonnées tel que: $Ti_6 - O_3$ =2.006$\mathring{A}$,$Ti_5 - O_3$ =1.94$\mathring{A}$ $Ti_6c - O_2$ =1.85$\mathring{A}$, ces distances sont en accord avec d'autres études expérimentale et théoriques (voir tableau 3.1).

Distance (Å)	Notre travail	PAW-GGA[39]	PP-LDA[38]	PP-GGA[40]	Exp[41]
$d_s(Ti_{6c} - O_{2c})$	1.85	1.82	1.80	1.80	1.71
$d_s(Ti_{6c} - O_{3c})$	2.06	2.03	2.02	2.04	2.15
$d_s(Ti_{6c} - O_4)$	2.08	2.09	2.06	2.09	1.99
$d_s(Ti_{5c} - O_{3c})$	1.9	1.94	1.92	1.94	1.84

Tableau 3.1: *Distances inter-atomiques après relaxation.*

3.4 Propriétés vibrationnelles de la couche mince rutile TiO_2 (110)

Outre la modification des distances $Ti - O$, la déformation dans la direction (110) réduit la symétrie du système à la classe orthorhombique $Cmmm$. Deux sous-réseaux non équivalents de Ti et O non équivalents se forment. Dans la première sous-classe, les courtes distances $Ti - O$ sont conservées tandis que la longueur de la liaison équatoriale dans la deuxième sous-classe est modifiée. Les modes optiques au point Γ sont maintenant représentés par [43, 44]: $\Gamma_{opt} = 2A_g + 2B1g + B_{2g} + B3g + 3B1u + 3B2u + 3B3u$ et la dégénérescence des modes E_u est levée à B_{2u} dans la direction (110) et à B_{3u} dans la direction déformée (110).

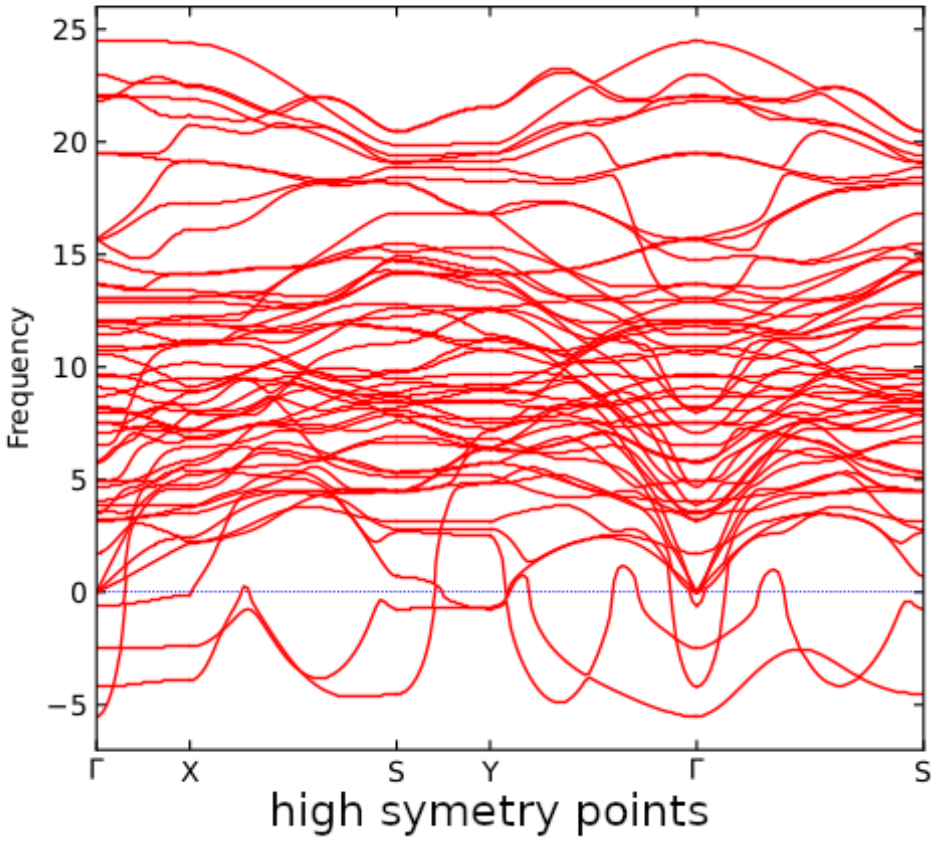

Fig 3.3: *Courbes de sispersions des phonons dans le slab (110) du rutile TiO_2*

Ces branches de phonons montrent un grand mélange de modes et apparition de fréquence imaginaires (voir tableau3.2); ce qui montre donc la déstabilisation de la structure atomique dans la direction (110).

modes	fréquences(THz)	fréquences(2π)	fréquences(cm^{-1})	fréquences(MeV)
1 f	25.941196 THz	162.993343 2Pi	865.305138 cm-1	107.284202 meV
2 f	25.157491 THz	158.069176 2Pi	839.163538 cm-1	104.043056 meV
3 f	23.568782 THz	148.087022 2Pi	786.169905 cm-1	97.472680 meV
4 f	23.144487 THz	145.421098 2Pi	772.016947 cm-1	95.717937 meV
5 f	22.967214 THz	144.307260 2Pi	766.103764 cm-1	94.984795 meV
6 f	20.852923 THz	131.022779 2Pi	695.578616 cm-1	86.240788 meV
7 f	20.850262 THz	131.006062 2Pi	695.489866 cm-1	86.229785 meV
8 f	20.233110 THz	127.128377 2Pi	674.903871 cm-1	83.677446 meV
9 f	19.292584 THz	121.218883 2Pi	643.531328 cm-1	79.787744 meV
10 f	18.698645 THz	117.487052 2Pi	623.719645 cm-1	77.331408 meV
11 f	18.255607 THz	114.703361 2Pi	608.941479 cm-1	75.499148 meV
12 f	16.929104 THz	106.368696 2Pi	564.694098 cm-1	70.013170 meV
13 f	16.900390 THz	106.188285 2Pi	563.736327 cm-1	69.894422 meV
14 f	16.165957 THz	101.573704 2Pi	539.238267 cm-1	66.857048 meV
15 f	15.530333 THz	97.579963 2Pi	518.036145 cm-1	64.228319 meV
16 f	15.528025 THz	97.565456 2Pi	517.959131 cm-1	64.218771 meV
17 f	13.666665 THz	85.870188 2Pi	455.870857 cm-1	56.520803 meV
18 f	13.646006 THz	85.740382 2Pi	455.181740 cm-1	56.435363 meV
19 f	12.577602 THz	79.027403 2Pi	419.543622 cm-1	52.016798 meV
20 f	11.844940 THz	74.423953 2Pi	395.104657 cm-1	48.986752 meV
21 f	11.824704 THz	74.296808 2Pi	394.429663 cm-1	48.903063 meV
22 f	11.618543 THz	73.001459 2Pi	387.552866 cm-1	48.050449 meV
23 f	11.064660 THz	69.521306 2Pi	369.077305 cm-1	45.759770 meV
24 f	10.970831 THz	68.931766 2Pi	365.947529 cm-1	45.371727 meV
25 f	10.469852 THz	65.784021 2Pi	349.236666 cm-1	43.299844 meV
26 f	10.462634 THz	65.738666 2Pi	348.995884 cm-1	43.269990 meV
27 f	9.409035 THz	59.118713 2Pi	313.851631 cm-1	38.912657 meV
28 f	9.197510 THz	57.789657 2Pi	306.795889 cm-1	38.037856 meV
29 f	9.075905 THz	57.025593 2Pi	302.739594 cm-1	37.534939 meV
30 f	8.786609 THz	55.207891 2Pi	293.089711 cm-1	36.338506 meV
31 f	8.548047 THz	53.708965 2Pi	285.132154 cm-1	35.351894 meV
32 f	8.539983 THz	53.658293 2Pi	284.863146 cm-1	35.318541 meV
33 f	7.522631 THz	47.266083 2Pi	250.927945 cm-1	31.111111 meV
34 f	7.470094 THz	46.935983 2Pi	249.175497 cm-1	30.893835 meV
35 f	7.011166 THz	44.052456 2Pi	233.867323 cm-1	28.995863 meV
36 f	6.722505 THz	42.238745 2Pi	224.238624 cm-1	27.802056 meV
37 f	6.485104 THz	40.747113 2Pi	216.319794 cm-1	26.820246 meV
38 f	6.424479 THz	40.366190 2Pi	214.297533 cm-1	26.569517 meV
39 f	5.629779 THz	35.372943 2Pi	187.789197 cm-1	23.282901 meV
40 f	5.130384 THz	32.235151 2Pi	171.131173 cm-1	21.217569 meV
41 f	4.848955 THz	30.466886 2Pi	161.743740 cm-1	20.053675 meV
42 f	4.448151 THz	27.948559 2Pi	148.374354 cm-1	18.396082 meV
43 f	4.392546 THz	27.599178 2Pi	146.519547 cm-1	18.166115 meV
44 f	4.188982 THz	26.320150 2Pi	139.729396 cm-1	17.324243 meV

modes	fréquences(THz)	fréquences(2π)	fréquences(cm^{-1})	fréquences(MeV)
45 f	3.270728 THz	20.550591 2Pi	109.099742 cm-1	13.526649 meV
46 f	2.566244 THz	16.124189 2Pi	85.600694 cm-1	10.613137 meV
47 f	2.347723 THz	14.751178 2Pi	78.311602 cm-1	9.709405 meV
48 f	2.158311 THz	13.561070 2Pi	71.993514 cm-1	8.926061 meV
49 f	1.813300 THz	11.393302 2Pi	60.485185 cm-1	7.499210 meV
50 f	0.001745 THz	0.010966 2Pi	0.058219 cm-1	0.007218 meV
51 f/i	0.001529 THz	0.009606 2Pi	0.050998 cm-1	0.006323 meV
52 f/i	0.003309 THz	0.020791 2Pi	0.110375 cm-1	0.013685 meV
53 f/i	0.810518 THz	5.092635 2Pi	27.035970 cm-1	3.352034 meV
54 f/i	2.041566 THz	12.827540 2Pi	68.099324 cm-1	8.443243 meV

Tableau 3.2: *Fréquences des vibrations au point* Γ *du slab (110)* TiO_2

3.5 Substitution d'un atome de titane par un atome de platine

L'objectif pricipal de notre étude est de chercher une solution au problème d'instabilité soulevé par Grünebohm et al. [43, 44] et autres. Nous avons donc tenter d'y remédier en changeant la structure interne du rutile TiO_2, et ce, en substituant un atome de titane par un autre de platine.

Dans la supercellule construite à base de slab (110) du rutile TiO_2 pur, composé de trois layers principaux mixte O; on change l'atome de titane coordonnées (0,1/2,0.2) et situé dans le plan du milieu par un atome de platine. Ceci mène à la création d'une rangée d'atomes de platine suivant la direction(100) comme le montre la figure 3.4.

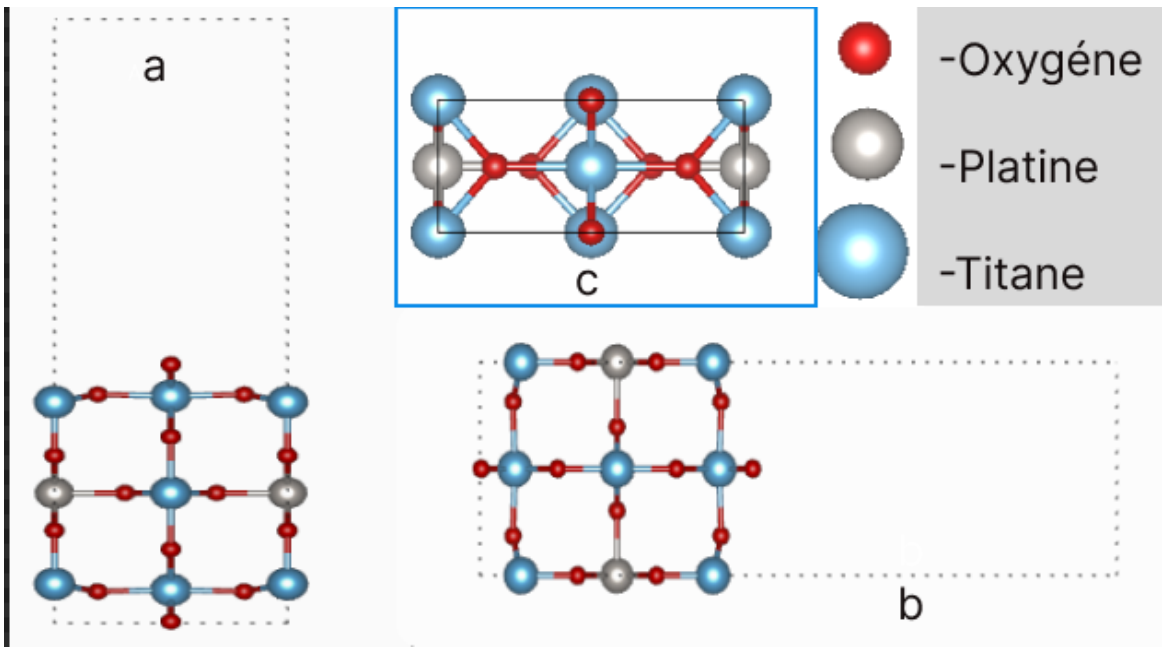

Fig 3.4: *La structure atomique de la surface (110) avec un platine en subsrface*

3.5.1 Propriétés vibrationnelles de la couche mince Pt/TiO_2

La substitution d'un atome de titane par un autre de platine permet de supprimer la majorité des fréquences imaginaires comme le montre le Tableau 3.3.

modes	fréquences(THz)	fréquences(2π)	fréquences(cm^{-1})	fréquences(MeV)
1 f	25.941196 THz	162.993343 2Pi	865.305138 cm-1	107.284202 meV
2 f	25.157491 THz	158.069176 2Pi	839.163538 cm-1	104.043056 meV
3 f	23.568782 THz	148.087022 2Pi	786.169905 cm-1	97.472680 meV
4 f	23.144487 THz	145.421098 2Pi	772.016947 cm-1	95.717937 meV
5 f	22.967214 THz	144.307260 2Pi	766.103764 cm-1	94.984795 meV
6 f	20.852923 THz	131.022779 2Pi	695.578616 cm-1	86.240788 meV
7 f	20.850262 THz	131.006062 2Pi	695.489866 cm-1	86.229785 meV
8 f	20.233110 THz	127.128377 2Pi	674.903871 cm-1	83.677446 meV
9 f	19.292584 THz	121.218883 2Pi	643.531328 cm-1	79.787744 meV
10 f	18.698645 THz	117.487052 2Pi	623.719645 cm-1	77.331408 meV
11 f	18.255607 THz	114.703361 2Pi	608.941479 cm-1	75.499148 meV
12 f	16.929104 THz	106.368696 2Pi	564.694098 cm-1	70.013170 meV
13 f	16.900390 THz	106.188285 2Pi	563.736327 cm-1	69.894422 meV
14 f	16.165957 THz	101.573704 2Pi	539.238267 cm-1	66.857048 meV
15 f	15.530333 THz	97.579963 2Pi	518.036145 cm-1	64.228319 meV
16 f	15.528025 THz	97.565456 2Pi	517.959131 cm-1	64.218771 meV
17 f	13.666665 THz	85.870188 2Pi	455.870857 cm-1	56.520803 meV
18 f	13.646006 THz	85.740382 2Pi	455.181740 cm-1	56.435363 meV
19 f	12.577602 THz	79.027403 2Pi	419.543622 cm-1	52.016798 meV
20 f	11.844940 THz	74.423953 2Pi	395.104657 cm-1	48.986752 meV
21 f	11.824704 THz	74.296808 2Pi	394.429663 cm-1	48.903063 meV
22 f	11.618543 THz	73.001459 2Pi	387.552866 cm-1	48.050449 meV
23 f	11.064660 THz	69.521306 2Pi	369.077305 cm-1	45.759770 meV
24 f	10.970831 THz	68.931766 2Pi	365.947529 cm-1	45.371727 meV
25 f	10.469852 THz	65.784021 2Pi	349.236666 cm-1	43.299844 meV
26 f	10.462634 THz	65.738666 2Pi	348.995884 cm-1	43.269990 meV
27 f	9.409035 THz	59.118713 2Pi	313.851631 cm-1	38.912657 meV
28 f	9.197510 THz	57.789657 2Pi	306.795889 cm-1	38.037856 meV
29 f	9.075905 THz	57.025593 2Pi	302.739594 cm-1	37.534939 meV
30 f	8.786609 THz	55.207891 2Pi	293.089711 cm-1	36.338506 meV
31 f	8.548047 THz	53.708965 2Pi	285.132154 cm-1	35.351894 meV
32 f	8.539983 THz	53.658293 2Pi	284.863146 cm-1	35.318541 meV
33 f	7.522631 THz	47.266083 2Pi	250.927945 cm-1	31.111111 meV
34 f	7.470094 THz	46.935983 2Pi	249.175497 cm-1	30.893835 meV
35 f	7.011166 THz	44.052456 2Pi	233.867323 cm-1	28.995863 meV
36 f	6.722505 THz	42.238745 2Pi	224.238624 cm-1	27.802056 meV
37 f	6.485104 THz	40.747113 2Pi	216.319794 cm-1	26.820246 meV
38 f	6.424479 THz	40.366190 2Pi	214.297533 cm-1	26.569517 meV
39 f	5.629779 THz	35.372943 2Pi	187.789197 cm-1	23.282901 meV
40 f	5.130384 THz	32.235151 2Pi	171.131173 cm-1	21.217569 meV
41 f	4.848955 THz	30.466886 2Pi	161.743740 cm-1	20.053675 meV
42 f	4.448151 THz	27.948559 2Pi	148.374354 cm-1	18.396082 meV
43 f	4.392546 THz	27.599178 2Pi	146.519547 cm-1	18.166115 meV
44 f	4.188982 THz	26.320150 2Pi	139.729396 cm-1	17.324243 meV
45 f	3.270728 THz	20.550591 2Pi	109.099742 cm-1	13.526649 meV

modes	fréquences(THz)	fréquences(2π)	fréquences(cm^{-1})	fréquences(MeV)
46 f	2.566244 THz	16.124189 2Pi	85.600694 cm-1	10.613137 meV
47 f	2.347723 THz	14.751178 2Pi	78.311602 cm-1	9.709405 meV
48 f	2.158311 THz	13.561070 2Pi	71.993514 cm-1	8.926061 meV
49 f	1.813300 THz	11.393302 2Pi	60.485185 cm-1	7.499210 meV
50 f	0.001745 THz	0.010966 2Pi	0.058219 cm-1	0.007218 meV
51 f/i	0.001529 THz	0.009606 2Pi	0.050998 cm-1	0.006323 meV
52 f/i	0.003309 THz	0.020791 2Pi	0.110375 cm-1	0.013685 meV
53 f/i	0.810518 THz	5.092635 2Pi	27.035970 cm-1	3.352034 meV
54 f/i	2.041566 THz	12.827540 2Pi	68.099324 cm-1	8.443243 meV

Tableau 3.3: *Fréquences des vibrations au point* Γ *du système* Pt/TiO_2

La figure 3.5 montre bien que la présence d'un atome de platine stabilise la structure du rutile TiO_2 (110).

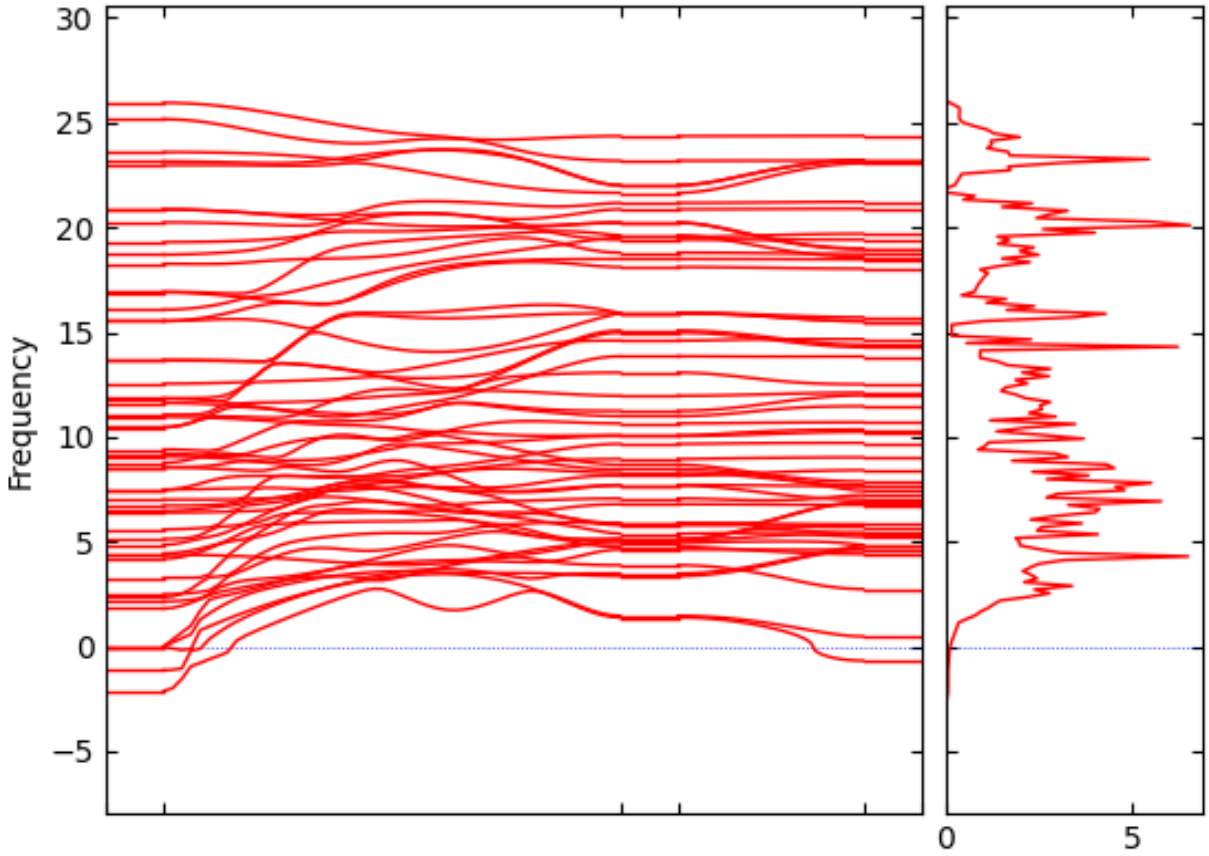

Fig 3.5: *Courbes de dispersions des phonons dans le slab (110) du rutile* TiO_2 *avec un atome de platine en subsurface*

Conclusion

Dans le premier chapite de ce mémoire, nous avons présenté les théories essentielles sur lesquels sont basés les codes $VASP$ et $PHONOPY$ utilisés pour effectuer nos calculs.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude du massif du TiO_2, passant par ses propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles. Pour l'étude de ces dernières, nous avons constaté que l'utilisation de la fonctionnelle $GGA - PBE$ nécéssite la prise en compte du terme de correction non analytique (NAC) de Born; tandis que l'utilisation de la fonctionnelle $GGA - PBEsol$ reproduit la stabilité connu du massif rutile TiO_2.

Le dernier chapitre de ce mémoire contient la partie principale de notre étude; il a été sindé en deux parties: dans la première nous avons montré l'instabilité de surface du rutile TiO_2 suivant la direction (110) et dans la deuxième partie nous avons montré que la substitution d'un atome de titane par un autre de platine permet de supprimer les fréquences imaginaires, montrant ainsi que la présence du platine stabilise la structure du rutile TiO_2 (110).

Références

[1] Z. Tarnawski, K. Zakrzewska, N. T. H Kim-Ngan, M. Krupska, S. Sowa, K. Drogowska, L. Havela, A. G. Balogh, Hydrogen storage in Ti, V and their oxides-based thin films. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. **6** 013002 (2015).

[2] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode. Nature **238**, 37 (1972).

[3] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of the Molecules. Ann. Physik. **84**, 457 (1927).

[4] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).

[5] V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Z. Phys. **61**, 126 (1930).

[6] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields. Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).

[7] E. Fermi, THOMAS-FERMI THEORY, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).

[8] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Z. Phys. **48**, 73 (1928).

[9] P. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 1 **136**, B864 (1964).

[10] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **76**6062 (1979).

[11] M. Levy,J. P. Perdew, The Constrained Search Formulation of Density Functional Theory. Density Functional Methods In Physics, 11 (1985).

[12] E. H. Lieb, Density functionals for coulomb systems, Int. J. Quantum Chem. **24** 243 (1983).

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

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

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

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

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

[18] D.Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[19] P. E. Blöch, Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[20] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[21] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

[22] https://phonopy.github.io/phonopy.

[23] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, First-Principles Study of Titanium Dioxide: Rutile and Anatase. Jpn. J. Appl. Phys **39**, L847 (2000).

[24] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. J. Chem. Phys. **55**, 3206 (1971).

[25] H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, Optimisation of accurate rutile TiO_2 (110), (100), (101) and (001). surface models from periodic DFT calculations. Theor Chem Acc **117**, 565 (2007).

[26] Hongqing Shi, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Seiji Takeda, Structure and stability of Au rods on TiO 2 (110) surfaces by first-principles calculations. Phys. Rev. B **80**, 155413 (2009).

[27] S. C. Ammal, A. Heyden, Nature of Pt_n/TiO_2 (110) interface under water-gas shift reactionconditions: A constrained ab initio thermodynamics study. J. Phys. Chem. C **115**, 19246 (2011).

[28] N. Umezawa,H. H. Kristoffersen, B. Vilhelmsen, B. Hammer, Reduction of CO2 with Water on Pt Loaded Rutile TiO_2 (110) Modeled with Density-functional Theory. J. Phys. Chem. C, 1-17(2016).

[29] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide. Phys. Rev. B **46** 1284 (1992).

[30] S.-D. Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. Phys. Rev. B **51**, 13023 (1995).

[31] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Com. Mat. Sci. **49** 299 (2010).

[32] P. P. González-Borrero, H. S. Bernabé, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. V. Castro Meira, J. S. de Almeida, A. Ferreira da Silva, Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO 2 : An experimental and theoretical study. Appl. Phys. Lett **99**, 221909 (2011).

[33] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, M. K. Wilkinson, Lattice Dynamics of Rutile. Phys. Rev. B **3**, 3457 (1971).

[34] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, Raman spectra of Ti_O2 , MgF_2 , ZnF_2, FeF_2, and MnF_2. Phys. Rev. **154**, 522 (1967).

[35] S.Schöche, T. Hofmann, Korlacki,T. E. Tiwald, and M. Schubert, Infrared dielectric anisotropy and phonon modes of rutile TiO_2. J. App. Phys **113**, 164102 (2013).

[36] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces. Phys. Rev. B **49**, 16 721 (1994).

[37] K. J. Hameew , G. Canter, The rutile (110)surface obtaining converged structural propreties from first-principales calculations. J. Chem. Phys **124**, 024708 (2006).

[38] A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovdo, Adsorption of water on TiO_2 rutile surface. J. Phys. Chem. B**108**, 7844(2004).

[39] H. Sano, G. Mizutani, Ab initio calculation of optical second harmonic generation at the rutile TiO_2(110) surface. Phys. Rev. B **70**, 125411 (2004).

[40] S. P. Bates, G. Kresse, M. J. Gillan, A systematic study of the surface energetics and structure of TiO_2(110) by first-principles calculations. Surf. Sci **385**, 386 (1997).

[41] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, Relaxation of TiO_2(110)-(1×1) Using Surface X-Ray Diffraction. Phys. Rev. L **78**, 495 (1997).

[42] https://www.vasp.at/wiki/index.php/The VASP Manual.

[43] A. Grünebohm, M. Siewert, C. Ederer, P. Entel, First-Principles Study of the Influence of (110) Strain on the Ferroelectric Trends of TiO_2. Ferroelectrics **429**,42 (2012).

[44] A. Grunebohm, C. Ederer, P. Entel, First-principles study of the influence of (110)-oriented strain on the ferroelectric properties of rutile TiO_2. Phys. Rev. B **84**, 132105 (2011).